

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
БУРЯТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

В Е С Т Н И К  
БУРЯТСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
УНИВЕРСИТЕТА

Выпуск 3

ХИМИЯ И ФИЗИКА

*Журнал включен Высшей аттестационной комиссией в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук*



ИЗДАТЕЛЬСТВО

Улан-Удэ

2012

*Редакционный совет «Вестника БГУ»*

*С.В. Калмыков*, чл.-кор. РАО, д-р пед. наук, проф. (председатель);  
*А.С. Булдаев*, д-р физ.-мат. наук, проф. (зам. председателя); *Н.Н. Татарникова*  
(зам. председателя); *Т.С. Базарова*, д-р пед. наук, доц.; *Д.И. Бураев*, д-р ист.  
наук, проф.; *А.В. Гаськов*, д-р пед. наук, проф.; *Н.Ж. Дагбаева*, д-р пед. наук,  
проф.; *Ц.З. Доржиев*, д-р биол. наук, проф.; *С.С. Имхелова*, д-р филол. наук,  
проф.; *Л.П. Ковалева*, канд. филол. наук, проф.; *К.Б-М. Митупов*, д-р ист.  
наук, проф.; *В.Е. Хитрихеев*, д-р мед. наук, проф.; *И.И. Осинский*, д-р филос.  
наук, проф.; *М.Н. Очиров*, д-р пед. наук, проф.; *М.В. Бадмаева*, д-р филос. наук,  
доц.; *В.В. Хахинов*, д-р хим. наук, проф.

*Редакционная коллегия выпуска*

*В.В. Хахинов*, д-р хим. наук, проф. (главный редактор); *Д.Д. Сандитов*,  
д-р физ.-мат. наук, проф.; *Ж.Г. Базарова*, д-р хим. наук, проф.;  
*Л.Н. Корсун*, канд. хим. наук, доц.; *Б.Б. Намсараев*, д-р биол. наук, проф.

**В Е С Т Н И К  
БУРЯТСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

Выпуск 3

**ХИМИЯ И ФИЗИКА**

**ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ С УЧАСТИЕМ  
МОЛИБДАТОВ СЕРЕБРА, ЦИНКА, ХРОМА**

*Методом РФА изучено фазообразование в субсолидусной области системы  $Ag_2MoO_4-ZnMoO_4-Cr_2(MoO_4)_3$ . Установлено образование соединения  $AgZn_3Cr(MoO_4)_5$  и фазы переменного состава  $Ag_{1-x}Zn_{1-x}Cr_{1+x}(MoO_4)_3$ . Тройной молибдат  $AgZn_3Cr(MoO_4)_5$  кристаллизуется в триклинной сингонии (пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $Z=2$ ).  $Ag_{1-x}Zn_{1-x}Cr_{1+x}(MoO_4)_3$  относится к структурному типу NASICON (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ,  $Z=6$ ).*

Ключевые слова: фазообразование, молибдаты, фаза переменного состава.

I.Yu. Kotova

**PHASE FORMATION IN THE SYSTEM INVOLVING SILVER,  
ZINC AND CHROMIUM MOLYBDATES**

*Phase formation in the  $Ag_2MoO_4-ZnMoO_4-Cr_2(MoO_4)_3$  system was studied by the X-ray phase analysis in the sub-solidus region. The formation of compound  $AgZn_3Cr(MoO_4)_5$  and the variable-composition  $Ag_{1-x}Zn_{1-x}Cr_{1+x}(MoO_4)_3$  phase was determined. The ternary molybdate  $AgZn_3Cr(MoO_4)_5$  crystallizes in triclinic system (sp. gr.  $P\bar{1}$ ,  $Z=2$ ).  $Ag_{1-x}Zn_{1-x}Cr_{1+x}(MoO_4)_3$  is related to the NASICON (sp. gr.  $R\bar{3}c$ ,  $Z=6$ ).*

Keywords: phase formation, molybdates, variable-composition phase.

Развитие ряда новых направлений в современной науке и технике, возрастающие требования к материалам стимулируют разработку, получение и исследование соединений, обладающих ценными свойствами. В настоящее время большое внимание уделяется получению и изучению свойств твердых электролитов и расширению областей их применения [1-3]. Перспективными являются вещества, проявляющие кристаллохимическое сходство с соединениями типа насикон. Гибкая структура NASICON проявляет большую емкость по отношению к катионам металлов и способна образовывать большое число соединений, обладающих высокой ионной проводимостью [1, 2].

Целью работы является изучение фазообразования в молибдатной системе с участием серебра, цинка и хрома в субсолидусной области, определение условий твердофазного синтеза соединений.

**Экспериментальная часть**

Исходными компонентами служили предварительно синтезированные по твердофазной методике молибдаты серебра, цинка и хрома, полученные ступенчатым отжигом  $AgNO_3$ ,  $ZnO$ ,  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  и триоксида молибдена (все квалификации «х.ч.») в стехиометрическом соотношении при 350-450°C ( $Ag_2MoO_4$ ), 400-600°C ( $ZnMoO_4$ ), 300-700°C ( $Cr_2(MoO_4)_3$ ). Рентгенографические и термические характеристики полученных соединений удовлетворительно согласуются с данными [4-7]. Двойные молибдаты  $Ag_2Zn_2(MoO_4)_3$  и  $AgCr(MoO_4)_2$  были получены твердофазным путем из соответствующих средних молибдатов по методикам [8-11].

Фазообразование в системе  $Ag_2MoO_4-ZnMoO_4-Cr_2(MoO_4)_3$  изучали методом “пересекающихся разрезов” в субсолидусной области. Разрез  $ZnMoO_4-AgCr(MoO_4)_2$ , на котором образуются промежуточные фазы, исследовали во всей области концентраций через 5-10 мол.%, вблизи новых соединений – через 2-2.5 мол.%. Контроль за фазовым составом в процессе установления равновесия осуществляли рентгенографически. Для установления возможных областей гомогенности, существующих в системах  $Ag_2MoO_4-ZnMoO_4-Cr_2(MoO_4)_3$  были приготовлены образцы  $Ag_{1-x}Zn_{1-x}Cr_{1+x}(MoO_4)_3$  с шагом  $\Delta x = 0.1$  в интервале  $0 \leq x \leq 0.7$ , которые ступенчато отжигали на воздухе через 50°C, начиная с 350 до 600°C, с промежуточной гомогенизацией через каждые 20-30 ч. Продолжительность прокаливания при каждой температуре составляла не менее 50-100 ч. Каждому повышению температуры предшествовало рентгенографическое исследование образцов. Для определения границ области гомогенности проводился рентгенофазовый анализ (РФА) закаленных на воздухе препаратов.

Рентгенографические исследования проведены на порошковом автоматическом дифрактометре D8 Advance фирмы Brukeraks ( $CuK_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, максимальный угол  $2\theta =$

90°, шаг сканирования 0.01-0.02°, экспозиция 1 сек в каждой точке). Съемка образцов для определения параметров элементарных ячеек осуществлялась на автодифрактометрах Guinier G670 HUBER и на Termo ARL (CuK<sub>α</sub>, геометрия съемки на отражение, интервал углов 2θ = 5-85°, шаг сканирования 0.02°). Параметры элементарных ячеек уточняли методом наименьших квадратов с использованием пакета программ ICDD для подготовки экспериментальных стандартов.

Таблица

Результаты индицирования рентгенограммы AgZn<sub>3</sub>Cr(MoO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>

2θ <sub>эксп.</sub> , °	I/I <sub>0</sub>	d <sub>эксп.</sub> , Å	h k l	Δ2θ <sub>эксп.</sub> -2θ <sub>теор.</sub> , °
10.020	2	8.793	020	-0.006
13.124	10	6.720	001	-0.006
13.815	< 1	5.869	030	+0.009
13.893	< 1	5.446	0-21,120	-0.003, +0.009
14.088	< 1	5.319	-120,-101	+0.003, +0.007
14.255	< 1	5.163	-1-11	+0.005
15.069	< 1	4.655	-1-21	+0.000
16.216	< 1	4.505	0-31,130	-0.018, +0.047
16.676	< 1	4.453	-121	+0.003
16.883	< 1	4.383	-130,101	-0.027, +0.018
17.133	< 1	4.337	031	+0.007
17.664	< 1	4.238	111	-0.005
19.006	< 1	4.042	-1-31	+0.003
19.625	< 1	3.937	1-21	+0.003
19.927	4	3.837	-131	-0.044
20.272	< 1	3.749	0-41	-0.002
20.434	< 1	3.733	140	-0.012
21.900	5	3.653	-140	-0.004
22.559	12	3.616	041	+0.000
23.116	< 1	3.518	050	-0.008
23.678	2	3.492	131	-0.003
23.758	1	3.475	-1-41	-0.002
24.342	5	3.399	200	+0.001
24.563	1	3.361	002	-0.004
25.249	100	3.351	210	-0.013
25.436	20	3.324	0-12,-210	-0.020, +0.013
25.534	5	3.309	-141	+0.001
26.207	2	3.299	-201	+0.010
26.450	64	3.277	012,-102	-0.006, +0.041
26.547	36	3.266	-2-11	-0.006
26.736	18	3.249	-1-12	+0.016
26.830	15	3.217	-211	-0.003
26.936	5	3.195	220	-0.008
26.998	2	3.189	-112	-0.001
27.138	4	3.156	150	-0.005
27.238	22	3.145	-220	+0.003
27.378	2	3.132	-2-21	-0.006
27.711	22	3.119	1-41,-1-22	-0.008, +0.000
27.840	2	3.096	022,-150	-0.037, +0.006
27.919	5	3.088	141	+0.004
28.082	2	3.046	-221	+0.002
28.172	8	3.019	-122	+0.002
28.396	10	2.971	230,0-32	-0.008, +0.036
28.577	5	2.932	060,-2-31	-0.008, +0.033
28.731	< 1	2.920	-1-32	-0.005

28.841	19	2.910	-230	-0.001
29.026	4	2.868	032	-0.004
29.320	< 1	2.823	-231,201	-0.007, -0.003
29.552	8	2.799	-132	-0.004
29.665	< 1	2.788	211,2-11	-0.017, +0.018
29.976	4	2.758	1-51	+0.010
30.014	< 1	2.730	151	+0.007
30.421	< 1	2.723	0-42,240	+0.000, +0.026
30.496	10	2.716	160	-0.010
30.706	1	2.694	-2-41	-0.007
31.152	< 1	2.685	2-21	-0.007
31.680	4	2.658	-240,-202	-0.005, +0.004
31.831	< 1	2.649	-2-12	+0.012
31.923	< 1	2.622	-1-61,042	-0.028, +0.007
32.040	18	2.609	-212	+0.003
32.121	3	2.581	-2-22	+0.001
32.435	2	2.555	1-32	-0.010
32.807	8	2.541	2-31	+0.000
33.128	10	2.515	070	+0.019
33.230	1	2.509	-222,132	-0.016, -0.012
33.351	4	2.480	0-52	-0.005
33.628	< 1	2.468	-2-32	-0.005
33.734	23	2.458	-2-51	-0.017
34.044	< 1	2.447	1-61	-0.018
34.124	1	2.427	161	+0.025
34.328	7	2.416	-250	-0.001
34.674	8	2.384	0-71,052	-0.025, +0.000
34.747	< 1	2.375	-232,170	-0.025, +0.018
35.075	< 1	2.375	170,2-41	-0.018, +0.046
35.147	1	2.339	-170,-152	-0.010, +0.001
35.330	1			
35.630	< 1			
35.684	< 1			

### Результаты и обсуждение

Изучено фазообразование в системе  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-ZnMoO}_4\text{-Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Установлено, что в системе образуются  $\text{AgZn}_3\text{Cr}(\text{MoO}_4)_5$  и фаза переменного состава  $\text{Ag}_{1-x}\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ , представляющая собой твердый раствор вычитания на основе тройного молибдата  $\text{AgZnCr}(\text{MoO}_4)_3$  и формирующаяся вдоль разреза  $\text{AgZnCr}(\text{MoO}_4)_3\text{-Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ . По данным РФА образование фазы  $\text{Ag}_{1-x}\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$  начинается при  $450^\circ\text{C}$ . С увеличением температуры до  $550\text{-}570^\circ\text{C}$  скорость взаимодействия возрастает и прокаливание смеси тройных молибдатов в течение 150-200 ч приводит к выделению  $\text{Ag}_{0.6}\text{Zn}_{0.6}\text{Cr}_{1.4}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Ag}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_3$  в индивидуальном состоянии. Отжиг реакционных смесей при  $600^\circ\text{C}$  позволяет сократить время синтеза тройных молибдатов до 100 ч. При более высоком содержании катионов хрома, на рентгенограммах появляются слабые рефлексы  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Надо отметить, что выделить в индивидуальном виде  $\text{Ag}_{1-x}\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$  при  $x = 0\text{-}0.3$  в условиях эксперимента не удалось.

Рентгенографический анализ показал, что по расположению рефлексов на рентгенограммах и соотношению интенсивностей  $\text{Ag}_{1-x}\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$  изоструктурны тройному молибдату натрия-цинка-скандия [12], имеющего ромбоэдрическую решетку (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ,  $Z = 6$ ). Параметры элементарной ячейки  $\text{Ag}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_3 - a = 9.2267(11)$ ,  $c = 23.0313(23)$  Å.

Твердофазный синтез  $\text{AgZn}_3\text{Cr}(\text{MoO}_4)_5$  осуществляли отжигом стехиометрических смесей средних молибдатов при  $400\text{-}600^\circ\text{C}$ . В однофазном состоянии соединение получено в результате 80-100 ч прокаливания исходных компонентов при  $550\text{-}600^\circ\text{C}$ . Рентгенографическое исследование синтезированного  $\text{AgZn}_3\text{Cr}(\text{MoO}_4)_5$  показало, что оно изоструктурно полученному нами ранее  $\text{NaMg}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_5$  [13] и кристаллизуется в триклинной сингонии (пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ). Порошковая дифрактограмма  $\text{AgZn}_3\text{Cr}(\text{MoO}_4)_5$  проиндексирована с учетом монокристалльных данных прототипа с параметрами  $a = 6.9355(5)$ ,  $b = 17.657(1)$ ,  $c = 6.8732(5)$  Å,  $\alpha = 92.077(6)^\circ$ ,  $\beta = 101.141(6)^\circ$ ,  $\gamma = 87.325(6)^\circ$  (табл.).

Таким образом, впервые изучено фазообразование в системе  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-ZnMoO}_4\text{-Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Установлено образование  $\text{AgZn}_3\text{Cr}(\text{MoO}_4)_5$  и фазы переменного состава  $\text{Ag}_{1-x}\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ . Определены кристаллографические характеристики полученных соединений. Установлено, что  $\text{Ag}_{1-x}\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$  относится к структурному типу НАСИКОН (пр. гр. R  $\bar{3}c$ ), принадлежность к которому дает возможность предполагать наличие высокой ионной проводимости.

## Литература

1. Лазорьяк Б.И. Дизайн неорганических соединений с тетраэдрическими анионами // Успехи химии. – 1996. – Т.65, №4. – С. 307-325.
2. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. – СПб.: Изд-во СПб ун-та. – 2000. – Т.1. – 615 с.
3. Шехтман Г.Ш., Волегова Е.И., Бурмакин Е.И., Антонов Б.Д. Твердые электролиты  $\text{Rb}_{2-2x}\text{Al}_{2-x}\text{A}_x\text{O}_4$  (A=Nb,Ta) с рубидий-катионной проводимостью // Неорган. материалы. – 2010. – Т.46, №5. – С. 604-609.
4. Kohlmuller R., Faurie J.-P. Etude des systemes  $\text{MoO}_3\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{MoO}_3\text{-MO}$  (M – Cu, Zn, Cd) // Bull. Soc. Chim.France. – 1968. – №1. – P. 4379-4382.
5. Gatehouse B.M. Alkali Metal and Silver Molybdates and Polymolybdates Some Recently Determined // J. Less Common Metals. – 1974. – V.36. – P. 53-59.
6. Жуковский В.М. Статика и динамика процессов твердофазного синтеза молибдатов двухвалентных элементов: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Свердловск: Уральский госуниверситет, 1974. – 41 с.
7. Плясова Л.М., Кефели Л.М. Рентгенографическое исследование молибдатов хрома и алюминия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1967. – Т.3, №5. – С. 906-908.
8. Giquel-Mayer P.C., Mayer M., Perez G. Etude Structural du Molybdate Double d'Argent et de Zinc  $\text{Ag}_2\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  // Acta Crystallogr. B. – 1981. – B37, №5. – P. 1035-1039.
9. Клевцов П.В., Перепелица А.П. Двойные молибдаты  $\text{AgR}^{3+}(\text{MoO}_4)_2$  (R=Sc,Fe,Cr) // Ж. неорган. химии. – 1984. – Т.29, №9. – С. 2261-2265.
10. Перепелица А.П., Голуб А.М., Бадаев Ю.Б., Шаповал В.Н. Двойные молибдаты алюминия, галлия, индия, хрома, железа и висмута с одновалентными серебром и таллием // Ж. неорган. химии. – 1977. – Т.22, №4. – С. 994-997.
11. Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодний Ю.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. – Л.: Наука, 1986. – 173 с.
12. Лазорьяк Б.И., Ефремов В.А. Фазы переменного состава  $\text{Na}_{2x}\text{M}_2\text{Sc}_{2(1-x)}(\text{MoO}_4)_3$  (M=Zn, Cd, Mg) // Ж. неорган. химии. – 1987. – Т.32, №3. – С. 652-656
13. Клевцова Р.Ф., Васильев А.Д. и др. Синтез и кристаллоструктурное исследование тройного молибдата  $\text{NaMg}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_5$  // Ж. структур. химии. – 1993. – Т.34, №5. – С. 147-151.

Котова Ирина Юрьевна, кандидат химических наук, научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8, ikotova@binm.bscnet.ru

Kotova Irina Yurievna, candidate of chemical sciences, researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 8

УДК 548.0

© Б.Н. Цыдыпова, А.А. Павлюк

### ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ЛИТИЙ-ВИСМУТОВОГО МОЛИБДАТА $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ В УСЛОВИЯХ НИЗКИХ ГРАДИЕНТОВ ТЕМПЕРАТУРЫ

Определены состав шихты и параметры процесса выращивания объемных однородных кристаллов  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$  методом Чохральского в условиях низких градиентов температуры ( $<1$  град/см). Выращены кристаллы  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ , активированные  $\text{Eu}^{3+}$ , пригодные для оптических измерений.

Ключевые слова: двойной литий-висмутый молибдат  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ , выращивание кристаллов методом Чохральского,  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ .

B.N. Tsydyпова, A.A. Pavlyuk

### GROWTH OF SINGLE CRYSTALS LITHIUM-BISMUTH MOLYBDATE, $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ , UNDER LOW TEMPERATURE CONDITIONS

The composition of the charge and the parameters of the growth process of bulk homogeneous crystals  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$  by the Czochralski method at low temperature gradients ( $<1$  deg/cm) were determined. Crystals  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ , activated by  $\text{Eu}^{3+}$ , suitable for optical measurements were grown.

Keywords: *double lithium-bismuth molybdate  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ , crystal growth by the Czochralski method,  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{Eu}^{3+}$ .*

Кристаллы двойного литий-висмутового молибдата  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ , а также активированные редкоземельных металлов (РЗМ), в силу уникальной совокупности своих свойств являются эффективным материалом, сочетающим акустооптические и лазерные характеристики [1, 2].

Первые попытки выращивания объемных кристаллов  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$  были предприняты еще в 1970-х годах. Сообщалось о выращивании кристаллов  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$  методом Чохральского из расплава стехиометрического спека в виде 4-х гранных пирамид размером  $15 \times 15 \times 40$  мм ( $1,5 \cdot 1,5$  см<sup>2</sup> и высотой до 4 см) для акустооптических исследований [3]. Позже сообщалось о выращивании  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ , активированных Pr, Ho, Er и Yb, для определения спектро-скопических и лазерных характеристик. Отмечалось, что существует проблема выращивания однородных, активированных РЗМ кристаллов методом Чохральского [4, 5]. К таким проблемам следует отнести сильную зависимость температуры плавления от концентрации активатора и анизотропию коэффициента вхождения активатора в кристалл для разных направлений роста. У кристаллов, активированных  $\text{Er}^{3+}$  [6] коэффициент вхождения примеси  $K = C_{(\text{крист})}/C_{(\text{распл})}$  для концентраций эрбия в расплаве 0,03-0,3% достигает 3,7-4,0, т.е. в кристалле концентрация активатора возрастает в несколько раз. По-видимому, у авторов при выращивании объемных кристаллов возникали значительные трудности из-за нестабильности расплава, в особенности, при его перегреве в традиционном методе Чохральского.

Для реализации фундаментальных функциональных свойств  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$  в плане практического использования необходимы объемные кристаллы высокой степени однородности ( $\Delta n < 10^{-5}$ ). В традиционном методе Чохральского из-за большего температурного градиента (10-100 град/см) в кристалле образуются значительные термоупругие напряжения, особенно при выращивании кристаллов с большим поперечным сечением (50-100 см<sup>2</sup>), являющиеся причиной нарушения однородности кристаллов и, следовательно, объективным препятствием для выращивания большеразмерных кристаллов. Очевидно, что термоупругие напряжения будут уменьшаться при понижении температурного градиента. В настоящей работе показана возможность выращивания таких кристаллов при использовании оригинального метода: низкоградиентного метода Чохральского [7]. Понижение температурного градиента при выращивании данным методом является причиной неустойчивого, слабоуправляемого роста. Было показано, что даже при температурном градиенте в области кристаллизации  $< 1$  град/см, но при точности поддержания температуры в печи  $\pm 0,1$  град, процесс роста кристалла становится устойчивым при использовании датчика массы растущего кристалла с программным управлением [8].

Цель настоящей работы – определение состава шихты и параметров процесса выращивания объемных однородных кристаллов  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$  низкоградиентным методом Чохральского.

#### Экспериментальная часть

Исходная шихта для выращивания кристаллов была приготовлена методом твердофазного синтеза из карбоната лития, оксида висмута марки «о.с.ч.» и оксида молибдена марки «ч.д.а.», взятых в стехиометрическом соотношении. Для выращивания активированных европием кристаллов использовали шихту стехиометрического спека  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2 - \text{Eu}$  (3 ат.%). Рентгенофазовый анализ продуктов твердофазного синтеза и идентификацию продуктов разложения расплава осуществляли на автоматизированном порошковом дифрактометре ДРОН-3М ( $R=192$  мм,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией, щели Соллера на первичном и отраженном пучках  $2,5^\circ$ ) в области углов  $2\theta$  от  $5$  до  $60^\circ$ , с шагом сканирования углов  $0,03^\circ$ , время накопления в точке 1-2 с.

Для выращивания кристаллов использовалась лабораторная установка НХ620Н. Шихта помещалась в платиновый тигель диаметром 70 мм и высотой 120 мм, сверху плотно закрытый платиновой крышкой с узким патрубком. Атмосфера выращивания – воздух. Кристаллизационная печь состояла из 3-х зон, температура в которых поддерживалась с помощью 3-х терморегуляторов ПИТ-3 с точностью  $\pm 0,1$  град. (рис. 1). Регулятор поперечного сечения выращиваемого кристалла по сигналу датчика массы обеспечивал поддержание массовой скорости роста с точностью  $\pm 3\%$  по специально задаваемой программе.

Первые эксперименты показали, что расплав  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ , полученный плавлением стехиометрического спека, при длительной выдержке даже в условиях небольших температурных градиентов ( $< 1$  град/см) в процессе выращивания частично разлагается. В остатках шихты были обнаружены фазы

$\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ ,  $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ . Продукты разложения существенно сказываются на скорости выращивания однородных кристаллов. Температура кристаллизации может понижаться на несколько десятков градусов. В кристаллах образуются включения при разращивании и в конце процесса.

С целью определения состава шихты, из которой процесс роста кристаллов  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$  осуществлялся бы в стабильных условиях, проведено изучение растворимости  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$  в расплавах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  и  $\text{MoO}_3$ .

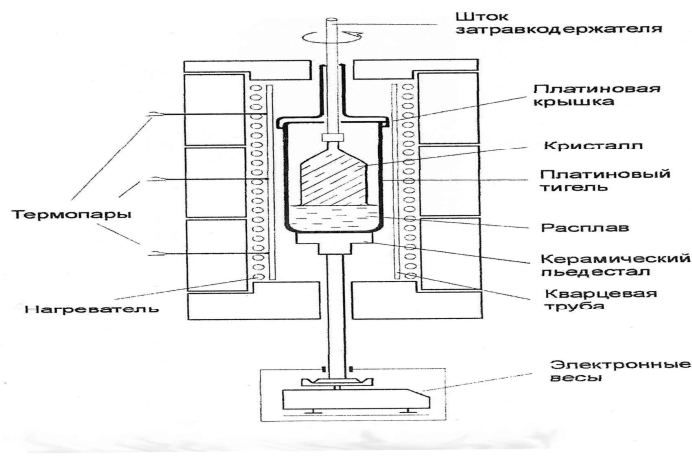


Рис. 1. Схема низкоградиентного метода Чохральского

Термоаналитические исследования (ДТА) продуктов синтеза и фаз, образующихся в шихте, проводили на установке оригинальной конструкции, созданной И.Ю. Филатовой в лаборатории синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ ИНХ СО РАН. Нагревание со скоростью 16 град/мин проводили от комнатной температуры до 700°C в атмосфере аргона. Температуру образца и ее разницу с температурой эталона ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  марки «х.ч.») измеряли Pt/Pt-10%Rh термопарами, на горячие спаи которых помещали кварцевые тигли со специальными углублениями, соответственно с исследуемым веществом (0.2-0.3 г) и эталоном, холодные концы термостатировали при 0°C.

Исследование растворимости проводили методом «пробных» затравок [9]. В качестве затравок использовали спонтанно образующиеся мелкие (~1 мм) кристаллы на конце платиновой проволоки, опущенной в расплав. Температуру равновесия определяли Pt/Pt-Rh термопарой (компаратор Р3003) непосредственно на поверхности расплава. Растворимость  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$  во всех трех растворителях высокая (рис. 2) и все они могут быть использованы для выращивания кристаллов этого соединения.

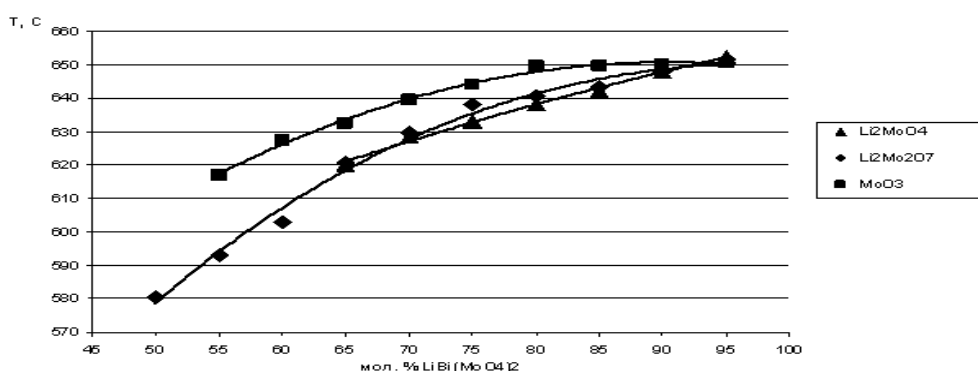


Рис. 2. Температурная зависимость растворимости  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$  в расплавах разного состава

При добавлении в шихту  $\text{MoO}_3$  в количестве до 15 мол.% температура кристаллизации расплава остается практически постоянной. Состав закристаллизовавшейся после выращивания шихты состоит из  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$  и  $\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ . Из шихты такого состава и были проведены эксперименты по определению оптимальных условий выращивания однородных кристаллов.

Для достижения нужного распределения температуры в кристаллизационном контейнере (платиновом тигле) в расплаве и сверху расплава, меняли вертикальное положение тигля в печи и использовали различные по конструкции крышки из шамотного кирпича, закрывающие тигель сверху. Таким



образом, градиенты температуры в приповерхностной зоне расплава можно было изменять от  $\approx 0,5$  до 1 град/мм (вертикально-осевые) и от  $\approx 0,1$  до 0,5 град/мм (радиальные). Типичная картина центрально-осевого распределения температуры в кристаллизационном контейнере приведена на рис. 3.

Выращивание кристаллов осуществляли на затравки размером 7,5x7,5x30 мм, ориентированные по [001] ( $\pm 1$  угл. град), при скорости вытягивания затравки 3,5 мм/сутки и скорости вращения 12 об/мин. Выращены кристаллы размером 33x33x70 мм весом до 500 г (рис. 4). Форма кристаллов: сверху пирамидальная и остальная часть призматическая. На пирамидальной части и сбоку торца кристалла образуется одна кристаллографическая форма – дипирамида  $\{101\}$ . Основная часть торцевой поверхности округлая.

Различие между параметрами элементарной ячейки стехиометрического спека  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ , кристаллов  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ , выращенных из стехиометрического спека  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$  и шихты состава  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2\text{-MoO}_3$  (5 мол.%) составляет 0,1-0,18%, что согласуется с имеющимися данными о наличии незначительной области гомогенности в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-LiBi}(\text{MoO}_4)_2$  и  $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-LiBi}(\text{MoO}_4)_2$  [10].

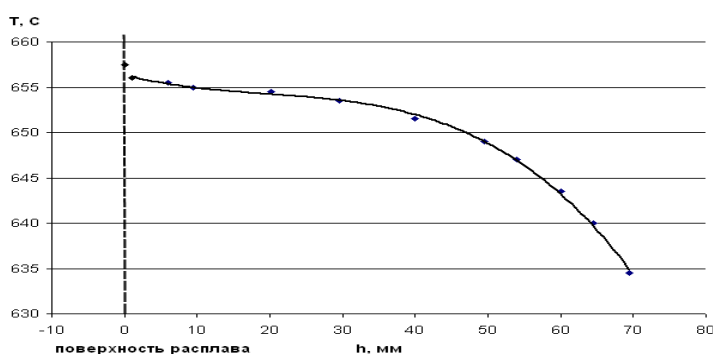


Рис. 3. Распределение температуры в тигле

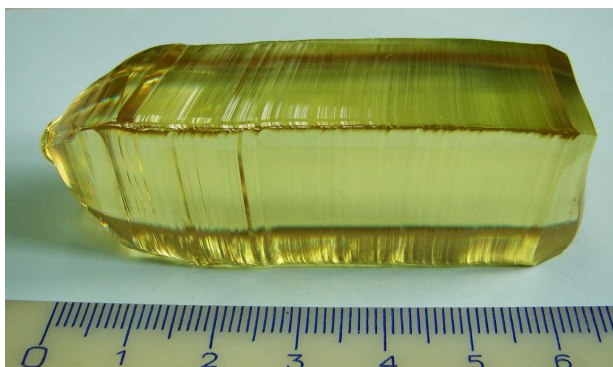


Рис. 4. Кристалл  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$

### Исследование выращивания кристаллов $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ , активированных европием

Выращивание двойных молибдатов и вольфраматов, активированных РЗМ, часто сопровождается образованием дефектов из-за распада твердых растворов в процессе охлаждения кристаллов [11]. С целью исследования возможности выращивания однородных активированных РЗМ кристаллов  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$  проведено сравнение параметров элементарной ячейки спеков твердых растворов  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2\text{-Eu}^{3+}$  (3%) отожженных и закаленных от 600°C. Твердые растворы  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2\text{-Eu}^{3+}$  (3%) получены спеканием  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$  с синтезированными двойным молибдатом  $\text{LiEu}(\text{MoO}_4)_2$  при температуре 500-650°C в течение 100-130 ч. Для синтеза использовали оксид  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  квалификации Ево-1 с содержанием редкой земли 99,99%. Из табл. 1 видно, что параметр «с» элементарной ячейки заметно меняется, что возможно является причиной образования неоднородностей при выращивании активированных кристаллов.

Таблица 1

Параметры элементарной ячейки  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2\text{-Eu}^{3+}$  (3%)

	Отожженные:	Закаленные:	Различие параметров:
$\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2\text{-Eu}^{3+}$ (3%)	$a= 5.2185$ (0.0009) Å;	$a=5.2180$ (0.0005) Å;	$\Delta a = 0.0005$ Å
	$c=11.4543$ (0.0033) Å	$c=11.4468$ (0.0018) Å	$\Delta c = 0.0075$ Å

В силу того, что изоструктурные  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$  кристаллы  $\text{LiEu}(\text{MoO}_4)_2$  плавятся при более высокой температуре (1025°C), температура плавления твердых растворов  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2\text{-Eu}^{3+}$  значительно отличается от температуры плавления неактивированных  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$  (645°C) (табл. 2).

Это обстоятельство сильно затруднило выращивание активированных кристаллов на затравки из неактивированного  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ . Наши попытки вырастить кристалл на такие затравки обычно заканчивались образованием блочного дефектного кристалла. Подходящие затравки были получены из выращенных на затравку из платиновой проволоки крупноблочных активированных кристаллов с последующей ориентацией перпендикулярно грани дипирамиды {101}.

Таблица 2

Температуры плавления твердых растворов:  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2\text{-Eu}^{3+}$

Твердые растворы	C, мол. %	$T_{\text{пл}}$ , C $\pm 10^\circ\text{C}$
LiBiMo-Eu	3	648
	5	654
	7	659
	10	667
	15	680
	20	697

Выращивание активированных Eu кристаллов осуществляли, как из расплава состава  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2\text{-Eu}^{3+}$  (3%) с добавкой 15 мол.%  $\text{MoO}_3$ , так из раствора – расплава  $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  с концентрацией двойного молибдата 55 мол.%. Тепловые условия выращивания активированных кристаллов близки к тем, что использовали для выращивания неактивированных кристаллов (рис. 3). Кристаллизацию проводили в платиновом тигле 70x120 мм. Количество шихты составляло 150-300 г. Параметры процесса: скорость вытягивания затравки 1-2 мм/сутки, скорость вращения 15 об/мин, массовая скорость кристаллизации 2-5 г/сутки. Фото выращенного кристалла представлено на рис. 5.

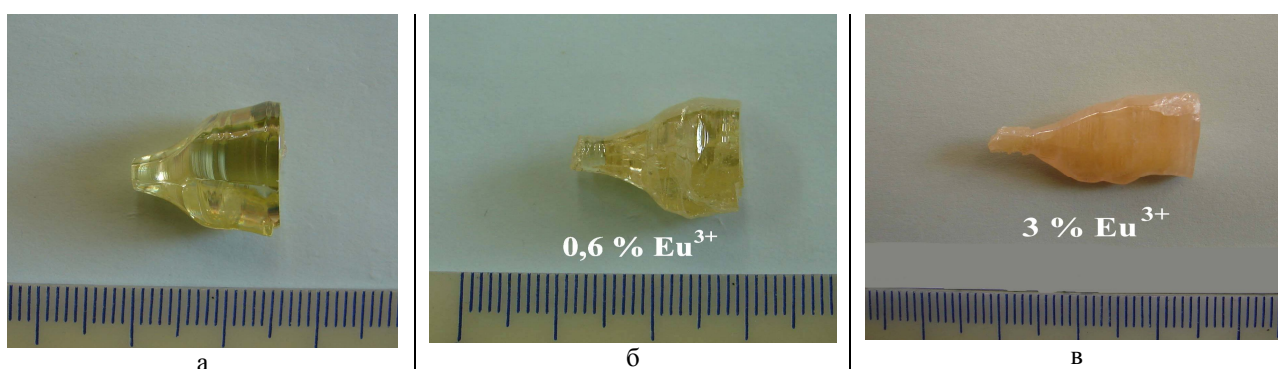


Рис. 5. Кристаллы  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$  (а) и  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2\text{-Eu}^{3+}$  (б, в), выращенные на затравку, ориентированную перпендикулярно грани (101)

Исследование температуры плавления выращенных активированных европием кристаллов показало, что они плавятся при температуре значительно выше температуры спека  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2\text{-Eu}^{3+}$  (3%). Сопоставление температуры плавления выращенного монокристалла (рис. 6) с данными табл. 2 показывает, что концентрация европия в нем, возможно, достигает 18-20 ат.%, что почти в 5 раз превышает концентрацию в исходной шихте. На рис. 7 представлены спектры пропускания кристаллов  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ , неактивированных (а) и активированных Eu (б).

### Обсуждение результатов

Полученные результаты исследования образующихся новых фаз в шихте после плавления  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$  свидетельствуют, что при длительной выдержке происходит заметное разложение расплава, связанное, очевидно, с диссоциацией  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ . Введение в шихту  $\text{MoO}_3$  сдвигает равновесие продуктов распада в сторону образования молибдата  $\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$  и состав расплава не меняется до конца процесса роста.

Поскольку концентрация  $\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$  в шихте небольшая ( $< 1-2\%$ ), она фактически не сказывается на скорости роста, о чем свидетельствует высокая однородность выращенных кристаллов. Устойчивый рост однородных кристаллов  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$  вдоль  $[001]$  при низких градиентах температуры достигнут установлением оптимального режима обратной связи регулирования температуры по сигналу датчика массы.

Для выращивания активированных кристаллов  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  необходимо исключить секториальный рост. Рост по  $[001]$  сопровождается образованием на поверхности раздела кристалл-расплав граней дипирамиды  $\{101\}$  и округлой гладкой поверхности растущих разными механизмами: дислокационным и нормальным. В результате в кристалле будут сектора с разной концентрацией активатора, что может привести к образованию дефектов (малоугловых границ, трещин и др.). Наиболее перспективный способ получения однородных активированных кристаллов, когда поверхность раздела представляет собой грань дипирамиды  $\{101\}$ , т.е. затравка ориентирована перпендикулярно грани  $(101)$ .

Из табл. 1 видно, что даже при небольшой концентрации европия ( $\sim 3\%$ ) происходит распад твердого раствора  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ . Это обстоятельство является возможной фундаментальной причиной образования дефектов в кристалле (рис. 5) и указывает на необходимость существенного понижения температуры кристаллизации.

В области  $535 \text{ нм}$  у кристаллов  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  наблюдается заметное поглощение (рис. 7), что предопределяет возможность эффективной генерации света на длине волны  $\sim 700 \text{ нм}$  при светодиодной накачке ( $\lambda \sim 520 \text{ нм}$ ) [12].

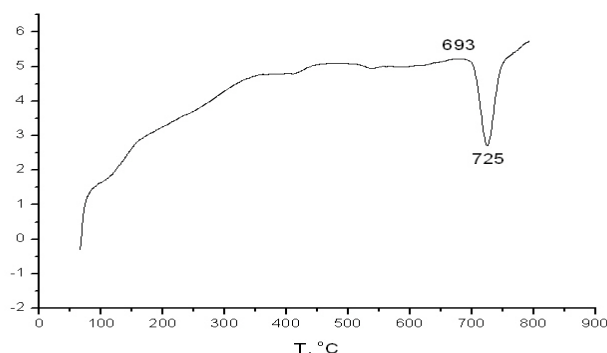


Рис. 6. Кривая ДТА кристалла  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ , выращенного из раствора-расплава  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  (3 ат.%) – 45 мол.%  $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

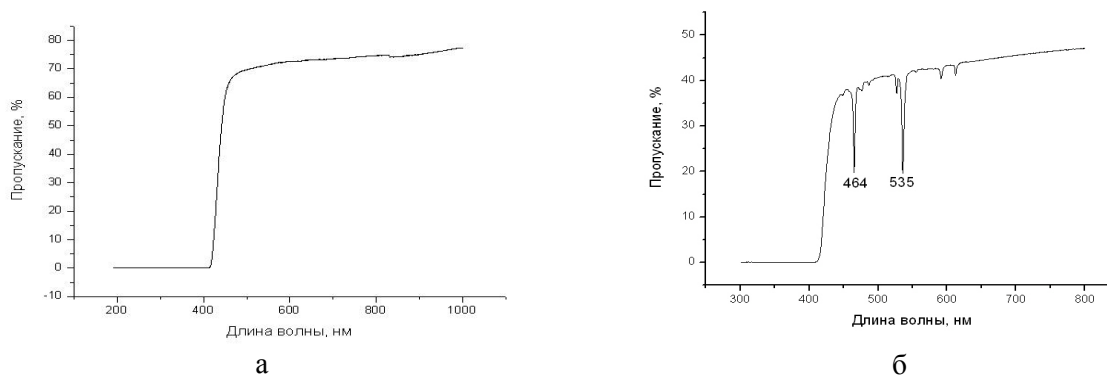


Рис. 7. Спектр пропускания кристаллов  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ : а – неактивированных; б – активированных европием.

### Заключение

Показана возможность выращивания из расплава состава  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2\text{-MoO}_3$  (5 мол.%) методом Чохральского в условиях низких градиентов температуры ( $\Delta T < 1$  град/см) объемных однородных кристаллов двойного литий-висмутного молибдата,  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ . Определены условия выращивания однородных кристаллов  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ , активированных европием.

Авторы глубоко признательны ведущему инженеру И.Ю. Филатовой, канд. хим. наук А.В. Алексееву, д-ру физ.-мат. наук В.А. Надолинному и канд. физ.-мат. наук С.М. Ватнику за обеспечение экспериментальной части работы.

#### Литература

1. Винокуров В.А. Синтез, выращивание кристаллов и некоторые свойства двойных цезий-редкоземельных молибдатов и молибдатов и вольфраматов щелочных металлов с висмутом: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Красноярск: Институт физики им. Л.В. Киренского СО АН СССР, 1974. – 21 с.
2. Клевцов П.В., Винокуров В.А., Клевцова Р.Ф. Двойные молибдаты и вольфраматы щелочных металлов с висмутом,  $\text{M}^+\text{Bi}(\text{MoO}_4)_2$  // Кристаллография. – 1973. – Т.18, №6. – С. 1192–1197.
3. Акимов С.В., Дудник Е.Ф., Столпакова Т.М., Довченко Г.В. Акустооптические характеристики  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$  // ФТФ. – 1978. – Т.20, Вып.3. – С. 944-945.
4. Cascales C., Mendez-Blas A. and oth. The optical spectroscopy of lanthanides  $\text{R}^{3+}$  in  $\text{ABi}(\text{XO}_4)_2$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}; X = \text{Mo}, \text{W}$ ) and  $\text{LiYb}(\text{MoO}_4)_2$  multifunctional single crystals: Relationship with the structural local disorder // Optical Materials. – 2005. – V.27 – P. 1672–1680.
5. Huang Xin-Yang. Growth, Thermal and Spectroscopic Characteristics of  $\text{Nd}^{3+}$ :  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$  Crystal // J. of Inorganic Materials. – 2010. – V.25, №12. – P. 1307-1312.
6. Rico M., Mendez-Blas A. Polarization and local disorder effects on the properties of  $\text{Er}^{3+}$  – doped  $\text{XBi}(\text{YO}_4)_2$ ,  $X = \text{Li}$  or  $\text{Na}$  and  $Y = \text{W}$  or  $\text{Mo}$ , crystalline tunable laser hosts // J. Opt. Soc. Am. B. – 2006. – V.23, №10. – P. 2066-2078.
7. Pavlyuk A.A., Vasiliev Ya.V., Kharchenko L.Yu., Kuznetsov F.A. Low thermal gradient technique and method for large oxide crystals growth from melt and flux // Proceeding of APSAM- 92, Japan. – 1993. – P. 164-171.
8. Васильев Я.В., Боровлев Ю.А., Галашов Е.Н. и др. Низкоградиентная технология роста сцинтилляционных оксидных кристаллов // Сцинтилляционные материалы. Инженерия, устройства, применение. – Харьков: ИСМА. – 2011. – С. 119-180.
9. Козеева Л.П., Павлюк А.А. Выращивание монокристаллов калий-гадолиниевого молибдата,  $\alpha\text{-KGd}(\text{MoO}_4)_2$  // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1983. – Т.19, №10, – С. 1730-1732.
10. Хальбаева К.М. Двойные и тройные молибдаты висмута и одновалентных металлов: Дисс. ... канд. хим. наук. – Улан-Удэ, 2001. – 181 с.
11. Павлюк А.А., Юданова Л.И., Потапова О.Г. Фазовые диаграммы систем  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2\text{-KNd}(\text{WO}_4)_2$ ,  $\text{RbGd}(\text{WO}_4)_2\text{-RbNd}(\text{WO}_4)_2$  и выращивание кристаллов  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  и  $\text{RbGd}(\text{WO}_4)_2$ , активированных неодимом // Неорган. материалы. – 1997. – Т.33, №1. – С. 72-75.
12. Багаев С.Н., Дашкевич В.И., Орлович В.А. и др. Лазерный кристалл 25% Eu:  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ : спектроскопия и генерация на переходе  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  // Квантовая электроника. – 2011. – Т.41, №3. – С. 189-192.

Цыдыпова Баирма Нимбуевна, аспирант, технологическая группа по выращиванию оксидных кристаллов, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 3, bairmyshka5588@mail.ru, tsydyпова@niic.nsc.ru

Павлюк Анатолий Алексеевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, руководитель технологической группы по выращиванию оксидных кристаллов, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 3, т. 8(383)3307843, pavlyuk@ngs.ru, pavlyuk@niic.nsc.ru

Tsydyпова Bairma Nimbuevna, postgraduate, Technology Group to Grow Oxide Crystals, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, 630090, Novosibirsk, Acad. Lavrentyev ave., 3

Pavlyuk Anatoly Alexeevich, candidate of chemical sciences, senior researcher, Head of the Oxide Crystal Growth Technology Group, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, 630090, Novosibirsk, Acad. Lavrentyev ave., 3

## РАСТВОРИМОСТЬ $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ В РАСПЛАВАХ МОЛИБДАТОВ ЛИТИЯ И $\text{MoO}_3$ И ОСОБЕННОСТИ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИЗКОГРАДИЕНТНЫМ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

Изучена растворимость кристаллов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  в расплавах солей  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  и  $\text{MoO}_3$ . Из раствора в расплаве  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  низкоградиентным методом Чохральского выращены объемные однородные кристаллы  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

Ключевые слова: двойной молибдат, монокристалл, метод Чохральского.

V.A. Trifonov, A.A. Pavlyuk

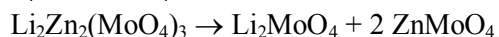
## SOLUBILITY OF $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ IN FLUX OF LITHIUM MOLYBDATES AND $\text{MoO}_3$ AND GROWTH SPECIFICITY OF SINGLE CRYSTALS BY CZOCHRALSKI METHOD AT LOW TEMPERATURE GRADIENT

Solubility of  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  crystals in flux of  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  and  $\text{MoO}_3$  were studied.  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  single crystals were grown by the low gradient Czochralski method from the solution in  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  flux.

Keywords: double molybdate, single crystal, the Czochralski method.

Кристаллы  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  являются перспективной средой для создания низкотемпературных сцинтилляционных болометров, необходимых для решения фундаментальных задач в области физики нейтрино и слабых взаимодействий [1]. В настоящей работе мы хотим осветить те проблемы, которые возникают при выращивании объемных однородных кристаллов.

$\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  (структурный тип  $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ , ромбическая сингония, пр. гр.  $Pnma$ ) – единственное соединение, образующееся в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $\text{ZnMoO}_4$  (рис. 1) [2]. Как видно из диаграммы состояния, эта фаза плавится инконгруэнтно при  $885^\circ\text{C}$ , и при плавлении происходит ее частичное разложение с образованием  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{ZnMoO}_4$ :



Таким образом, выращивание объемных однородных кристаллов возможно только из систем, содержащих растворитель, т.е. из высокотемпературного раствора-расплава. В этой связи было необходимо провести исследование растворимости кристаллов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  в расплаве молибдатов лития ( $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ ) и  $\text{MoO}_3$  и изучить влияние концентрации растворителя на состав и однородность выращиваемых кристаллов.

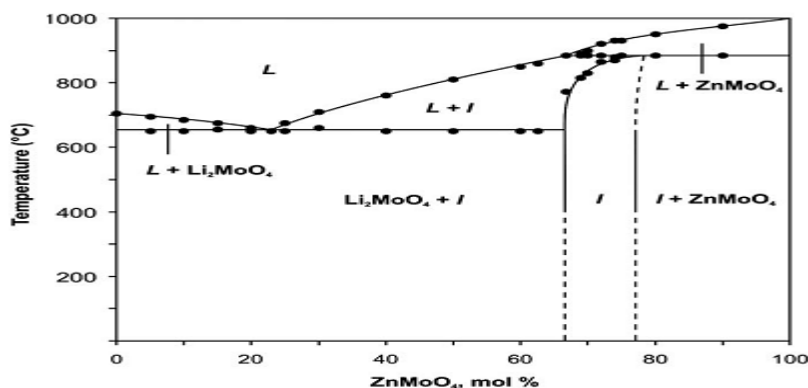


Рис. 1. Диаграмма состояния системы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $\text{ZnMoO}_4$  [2]

Установлено [2], что состав кристаллов в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $\text{ZnMoO}_4$  отклоняется от стехиометрического, причем область гомогенности  $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$  заключена в пределах  $0 < x < 0.28$ . Результаты первых попыток выращивания однородных кристаллов этого соединения описаны в работе [3]. Методом *top-seeded solution growth* (TSSG) из раствора в расплаве  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  состава 1:1 были выращены небольшие кристаллы размером  $3 \times 10 \times 15$  мм. Представленные в статье фотографии свидетельствуют о том, что рост сопровождался образованием включений второй фазы. Предварительные эксперименты показали, что выращивание кристаллов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  методом Чохральского

из шихты состава  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$  (15 мол.%) в условиях температурного градиента в области кристаллизации  $\sim 2\text{-}5$  град/см так же приводит к появлению включений второй фазы во всем объеме кристалла. Рост был неустойчив из-за сильно вогнутой поверхности раздела кристалл-расплав. Понижение температурного градиента до 1 град/см способствовало стабилизации формы кристаллов, что дало возможность провести эксперименты и получить информацию о возможности выращивания однородных объемных кристаллов низкоградиентным методом Чохральского [3, 4].

**Экспериментальная часть**

*Исследование растворимости.* Для проведения опытов использовались соединения, полученные твердофазным синтезом из  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{MoO}_3$  чистотой (3-4)N. Однофазность полученных препаратов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-3М ( $R = 192$  мм,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр).

Растворимость кристаллов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  исследовали методом пробных затравок [4] в диапазоне концентраций двойного молибдата от 50 до 95 мол.%. Применяли оборудование для выращивания кристаллов и платиновый тигель размером  $70 \times 120$  мм. Раствор-расплав в количестве 100-150 г готовили сплавлением растворителей и  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  и перед измерением равновесной температуры гомогенизировали с помощью мешалки. Для получения гомогенного раствора-расплава достаточно было выдержать раствор-расплав в состоянии перемешивания при температуре, превышающей равновесную на 20-30 град., в течение 1-2 ч.

В качестве затравок использовали небольшие (2-3 мм) спонтанно образующиеся на платиновой проволоке кристаллы в пересыщенном растворе-расплаве. Температуру равновесия кристалл-расплав устанавливали по показаниям датчика массы и измеряли Pt-Pt/Rh термопарой (компаратор 3003). При равновесной температуре показания веса затравки не менялись (с точностью  $\pm 0.01$  г) в течение 0.5 ч. Точность определения температуры  $\pm 3$  град.

*Выращивание кристаллов.* Монокристаллы  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  выращивали методом Чохральского в условиях низких градиентов температуры ( $\Delta T < 1$  град/см) в расплаве [5, 6]. Использовали кристаллизационную установку НХ-620Н, разработанную в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН и изготовленную на Опытном заводе СО РАН. Кристаллизационная печь состояла из трех зон, температура в которых поддерживалась с помощью трех терморегуляторов ПИТ-3 с точностью  $\pm 0.1$  град. Для выращивания кристалла использовали платиновый тигель диаметром 70 мм и длиной 120 мм, сверху плотно закрытый платиновой крышкой с узким патрубком. Распределение температуры в печи, соответствующее условиям низких градиентов в расплаве и тигле, устанавливали экспериментально заданием температуры в каждой из трех зон. Распределение температуры в тигле представлено на рис. 2.

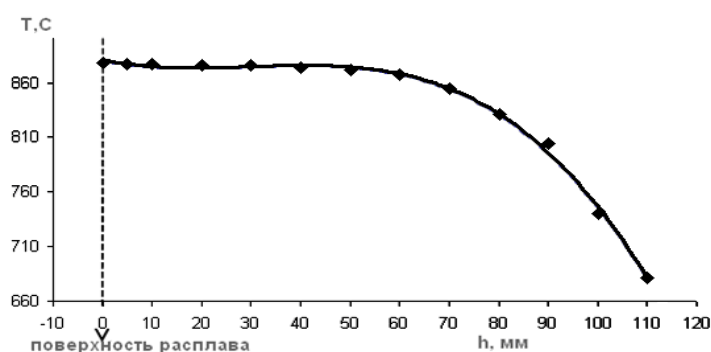


Рис. 2. Распределения температуры в тигле

В качестве шихты использовали механическую смесь реактивов  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{MoO}_3$  с избытком  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{MoO}_3$  против стехиометрии в количестве 5-15 мол.%. Количество шихты составляло 200-500 г. Рост кристаллов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  осуществляли на затравки размером  $5 \times 5 \times 25$  мм, ориентированные по [010] с точностью  $\pm 1.0$  угловых градуса. Скорость вытягивания составляла от 1.5 до 5 мм/сутки, скорость вращения – 10-20 об/мин. Массовая скорость кристаллизации менялась в процессе выращивания от 0.3 в начале вытягивания до 10 г/сутки при достижении постоянного поперечного сечения кристалла.

Регулятор поперечного сечения выращиваемого кристалла по сигналу датчика массы обеспечивал поддержание массовой скорости роста с точностью  $\pm 3\%$  по специально задаваемой программе. Использовали простой П-алгоритм управления.

*Определение параметров элементарной ячейки кристаллов.* Параметры элементарной ячейки кристаллов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  определяли на небольших кристаллах размером  $2 \times 2 \times 2$  мм на монокристалльном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex CCD. Использовали  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение.

### Результаты эксперимента

*Растворимость кристаллов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ .* Графики температурной зависимости растворимости  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  представлены на рис. 3 и 4.

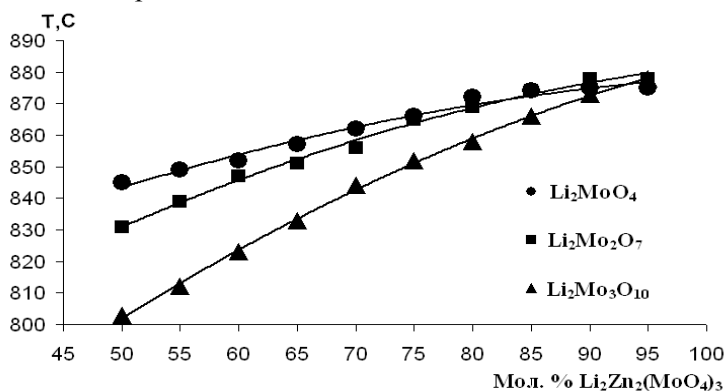


Рис. 3. Температурные зависимости растворимости  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  в расплавах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  и  $\text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$

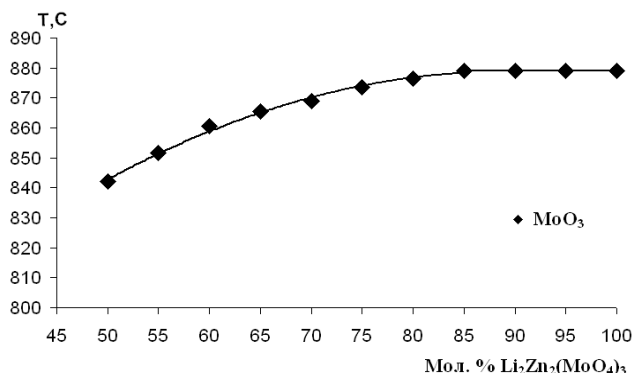


Рис. 4. Температурная зависимость растворимости  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  в расплаве  $\text{MoO}_3$

Температурная зависимость растворимости  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  для  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  и  $\text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  удовлетворительно описывается уравнениями 2-го порядка:

$$(\text{Li}_2\text{MoO}_4): C = -0.0086 T^2 + 1.9929 T + 765.39;$$

$$(\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7): C = -0.0117 T^2 + 2.7753 T + 721.32;$$

$$(\text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}): C = -0.0136 T^2 + 3.6742 T + 652.31.$$

Для  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-MoO}_3$  растворимость так же имеет квадратичную зависимость вплоть до 85 мол.% двойного молибдата (рис. 4):

$$C = -0.0237 T^2 + 4.2137 T + 691.31,$$

где  $C$  – концентрация, мол.%;  $T$  – температура, °С.

При более высоких концентрациях двойного молибдата температура насыщения не меняется и соответствует температуре плавления  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

*Выращивание кристаллов.* Из раствора в расплаве  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$  (5-15 мол.%) и  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-MoO}_3$  (5 мол.%) на затравки, ориентированные по  $[010]$ , выращены оптически однородные кристаллы  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  весом 150-200 г (рис. 5 а, б). Скорость вытягивания кристаллов составляла 3.5 мм/сутки, скорость вращения затравки – 12 об/мин, массовая скорость кристаллизации – 5 г/сут. Размеры полученных кристаллов: диаметр 30 мм, длина 50 мм. Кристаллы, выращенные из шихты чистоты (3-4)N, обладают светло коричневой окраской, которая практически устраняется при использовании очищенного  $\text{MoO}_3$  [1].

Плотность дислокаций на поверхности (010), выявленных травлением в 10% растворе  $\text{HCl}$ , составляла около  $4 \times 10^2/\text{см}^2$  (рис. 5 с). На боковой и торцевой поверхности кристаллов образуются грани

пинакоидов {010}, {001} и призм {110}, {011}, {013}. Наиболее развиты грани пинакоидов {010} и {001}.

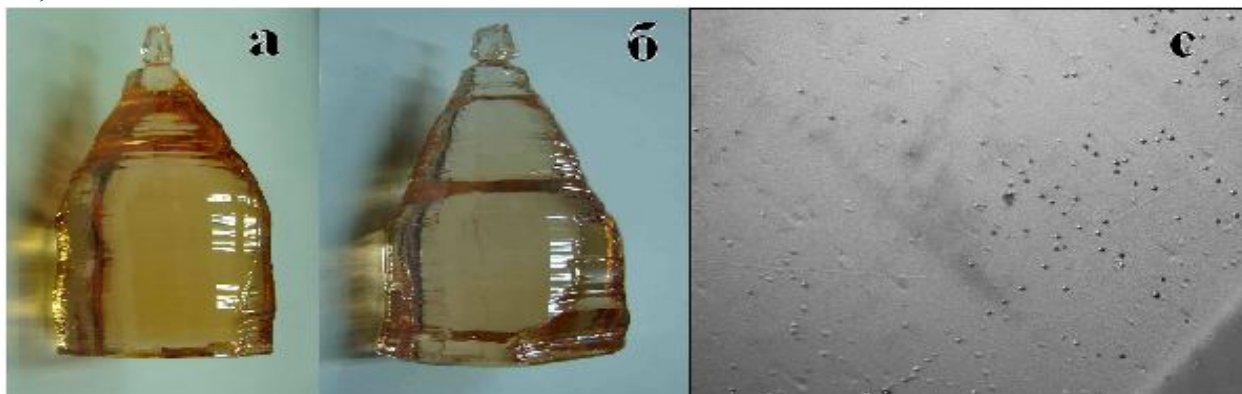


Рис. 5. Монокристаллы  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ , выращенные из раствора-расплава  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$  (5-15 мол. %) (а),  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-MoO}_3$  (5 мол.%) (б) и ямки травления (раствор  $\text{HCl}$ , 10%) на поверхности (010) (с).

### Обсуждение результатов

В процессе выращивания кристалла концентрация  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  в шихте уменьшается, и для поддержания постоянной скорости кристаллизации температуру расплава понижали в пределах 10–15 град в соответствии с кривой растворимости. Дальнейшее понижение температуры при заданных параметрах процесса роста (скорость вытягивания затравки, скорость вращения и массовая скорость кристаллизации) приводило к образованию в объеме кристалла включений второй фазы, ориентированных по [100] (рис. 6).

Таким образом, установлено, что для заданных параметров роста однородных кристаллов предпочтительно использовать высококонцентрированные (95-70 мол.%) растворы-расплавы. Наиболее гомогенные кристаллы получены из растворов-расплавов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$  (5 мол.%) и  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-MoO}_3$  (5 мол.%). В них отсутствовали включения второй фазы, не наблюдалось светорассеяние в пучке He-Ne лазера, плотность дислокаций не превышала 100 на  $\text{cm}^2$ . Однако, рост кристаллов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  из раствора-расплава  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-MoO}_3$  (5 мол.%) как правило, сопровождался образованием блоков с разной величиной разориентации: от нескольких минут до нескольких градусов при высокой гомогенности объема блока кристалла. Кристаллы  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ , выращенные из растворов-расплавов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  и  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ , содержали включения второй фазы во всем интервале кристаллизации. Полученный результат позволяет объяснить относительно низкое качество и небольшие размеры кристаллов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ , нелегированных и легированных кобальтом [3]: авторы выращивали кристаллы из раствора в расплаве с более высоким содержанием растворителя.

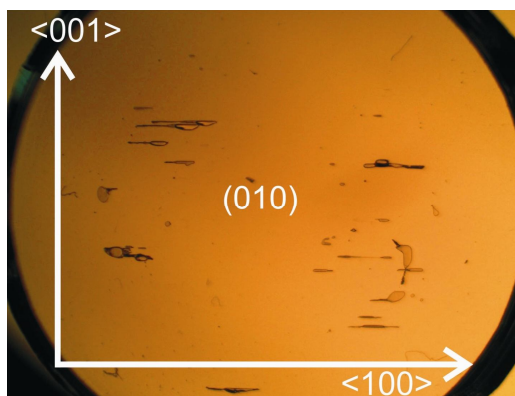


Рис. 6. Включения в кристалле  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  (× 3).

Следует отметить, что образование включений второй фазы в кристаллах  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ , очевидно, связано со значительной анизотропией скорости роста в разных кристаллографических направлениях. Скорость роста кристаллов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  в направлении [100] существенно больше, чем в других кристаллографических направлениях. Неконтролируемые колебания пересыщения в процессе выращивания кристалла, обусловленные неполным перемешиванием раствора-расплава или нерав-



номерным понижением температуры, могут быть причиной образования критического концентрационного переохлаждения, при котором происходит образование включений. Очевидно, величина такого критического переохлаждения понижается для процесса выращивания из растворов-расплавов с концентрацией  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  меньше 70 мол.% и зависит от состава растворителя. Это подтверждается тем обстоятельством, что в одинаковых тепловых условиях с минимальными скоростями роста (1-2 мм/сут) нам не удалось вырастить кристаллы без включений из раствора в расплаве  $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  и  $\text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ .

*Параметры элементарной ячейки однородных кристаллов.* В работе [2] определены параметры элементарной ячейки кристаллов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ , соответствующие стехиометрическому составу:

$$a = 5.1139(5), b = 10.4926(13), c = 17.645(2) \text{ \AA}.$$

Наши исследования показали, что наиболее близки к ним кристаллографические характеристики однородных, но блочных кристаллов, выращенных из раствора-расплава  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--MoO}_3$  (5 мол.%):

$$a = 5.0929(7), b = 10.5613(10), c = 17.732(3) \text{ \AA}.$$

У кристаллов, выращенных из  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Li}_2\text{MoO}_4$  (5 мол.%) и обладающих самой высокой однородностью, параметры элементарной ячейки заметно отличаются от приводимых в [2] значений:

$$a = 5.0791(12), b = 10.568(3), c = 17.755(4) \text{ \AA}.$$

Следует заметить, что значения параметров элементарной ячейки кристаллов, выращенных из раствора в расплаве с разными растворителями с меньшими концентрациями  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  (40-20 мол.%), где рост кристаллов сопровождался образованием включений второй фазы, свидетельствуют о высокой степени стехиометрии состава таких кристаллов:

$$a = 5.1123(5), b = 10.495(1), c = 17.626(3) \text{ \AA}.$$

Таким образом, результаты определения параметров элементарной ячейки позволяют заключить, что для наиболее однородных кристаллов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  характерно наибольшее разупорядочение: состав кристалла отклоняется от стехиометрического в сторону увеличения содержания цинка с образованием катионных вакансий [2].

### Заключение

Показана возможность выращивания из раствора в расплаве методом Чохральского в условиях низких градиентов температуры ( $\Delta T < 1$  град/см) объемных однородных кристаллов двойного литий-цинкового молибдата  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Наиболее однородные кристаллы выращены на затравки, ориентированные по [010], из раствора-расплава состава  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Li}_2\text{MoO}_4$  (5-70 мол.%) и отличаются наибольшим отклонением от стехиометрии.

Авторы благодарят С.Ф. Солодовникова и А.В. Алексеева за помощь при исследовании параметров элементарной ячейки кристаллов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

### Литература

1. Bashmakova N.V., Danevich F.A., Degoda V.Ya. and oth.  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  crystal as a potential detector for  $^{100}\text{Mo}$   $\beta$ -decay search // Functional Materials. – 2009. – V.16, №3. – P. 266-274.
2. Solodovnikov S.F., Solodovnikova Z.A., Zolotova E.S. and oth. Phase diagram of the  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4$  system, crystal structure and crystal growth of lithium zinc Molybdate // J. Solid State Chem. – 2009. – V.182, №7. – P. 1935–1943.
3. Xue L., Wang Y., Chen D. and oth. Growth, structures and properties of  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  and Co-doped  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  // Crystal Growth Dec. – 2009. – №9. – P. 914–920.
4. Козеева Л.П., Павлюк А.А. Выращивание монокристаллов калий-гадолиниевого молибдата -  $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$  // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1983. – Т.19, №10. – С. 1730-1732.
5. Pavlyuk A.A., Vasiliev Ya.V., Kharchenko L.Yu., Kuznetsov F.A. Low thermal gradient technique and method for large oxide crystals growth from melt and flux // Proc. of APSAM-92, Japan. 1993. – P. 164–171.
6. Васильев Я.В., Боровлев Ю.А., Галашов Е.Н. и др. Низкоградиентная технология роста сцинтилляционных оксидных кристаллов // Сцинтилляционные материалы. Инженерия, устройства, применение. – Харьков: ИСМА. – 2011. – С. 119-180.

Трифонов Вячеслав Александрович, аспирант, технологическая группа по выращиванию оксидных кристаллов, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 3, trifonov-va@mail.ru

Павлюк Анатолий Алексеевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, руководитель технологической группы по выращиванию оксидных кристаллов, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 3, т. 8(383)3307843, pavlyuk@ngs.ru

Trifonov Vyacheslav Alexandrovich, postgraduate, Technology Group to Grow Oxide Crystals, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, 630090, Novosibirsk, Acad. Lavrentyev ave., 3

Pavlyuk Anatoly Alexeevich, candidate of chemical sciences, senior researcher, Head of the Oxide Crystal Growth Technology Group, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, 630090, Novosibirsk, Acad. Lavrentyev ave., 3

УДК 546. 553.637

© Т.Н. Хамаганова, Т.Г. Хумаева

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДВОЙНЫХ БОРАТОВ  
KMe<sub>4</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Me = Sr, Ba)**

*Рентгенографически изучена возможность получения двойного бората калия и бария состава KBa<sub>4</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (1:8:3).*

Ключевые слова: рентгенофазовый анализ, фаза, бораты.

T.N. Khamaganova, T.G. Khumaeva

X-RAY INVESTIGATION OF DOUBLE BORATES KMe<sub>4</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Me = Sr, Ba)

*The possibility of obtaining double potassium and barium borate of KBa<sub>4</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> composition (1:8:3) is studied by X-ray powder diffraction.*

Keywords: X-ray analysis, phase, borates.

Возможности применения сложных оксидных соединений бора являются основным фактором, определяющим интерес, возросший к ним в последние десятилетия.

Двойной борат калия-стронция K Sr<sub>4</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (1:8:3), кристаллизующийся в ромбической сингонии с пр. гр. Ama 2, получен нами недавно [1]. Стронциевые бораты аналогичного состава с мелкими низзарядными катионами (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>) и K<sup>+</sup> уже описаны [2, 3]. По [4-6] перечисленные выше бораты MSr<sub>4</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (M = Li, Na) при допировании катионами Ce<sup>3+</sup> и Tb<sup>3+</sup> проявляют устойчивую синезеленую эмиссию, соответствующую возбуждению в ближней УФ области спектра, и могут быть использованы в светоиспускающих диодах. Фото- и термолюминесцентные, а также дозиметрические свойства обнаружены у K Sr<sub>4</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [7]. Ряд боратов общего состава MMe<sub>4</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, M = Na, K; Me = Ca, Sr обладают нецентросимметричной структурой и привлекательны в связи с возможным использованием в качестве новых оптических материалов. В литературе нами не найдено сведений о существовании соединения K Ba<sub>4</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, поэтому целью настоящего исследования явилось установление возможности образования двойного бората K Ba<sub>4</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Таблица 1

Результаты РФА образца K Ba<sub>4</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> при 750°С

K Ba <sub>4</sub> B <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (эксп.)		KBO <sub>2</sub> /19-979/		γ- BaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /35-0481/		BaB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> /15-860/		Ba <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>6</sub> /44-0584/	
I/I, %	d, Å	I/I, %	d, Å	I/I, %	d, Å	I/I, %	d, Å	I/I, %	d, Å
25	5.984								
50	5.503								
48	5.249			10	5.220				
3	4.516			55	4.520				
27	4.051							5	4.04
10	3.897					55	3.89		
25	3.447	60	3.46						
10	3.297							90	3.29
30	3.129					100	3.13		
30	3.071	100	3.05					30	3.07
28	2.988			100	3.010	12	2.983	30	2.99
78	2.922					30	2.93		
30	2.880					12	2.87		

2	2.820	100	2.82					100	2.82
80	2.753	10	2.75						
100	2.629					17	2.62		
5	2.508			19	2.508	48	2.507		
15	2.317			20	2.324	40	2.316		
32	2.260	60	2.27	50	2.254	14	2.26		
13	2.213	10	2.20			25	2.21	5	2.21
30	2.154					19	2.15		
33	2.093			90	2.074	17	2.09	5	2.09
24	2.026					37	2.03		
23	1.991					40	1.99	20	1.99
5	1.930			20	1.926			60	1.927
8	1.860							10	1.86
10	1.775	30	1.765			10	1.768	20	1.77
23	1.749	10	1.74						
3	1.709	30	1.71					20	1.71
13	1.657					16	1.657		
7	1.623					14	1.62		
14	1.585					13	1.59		

### Экспериментальная часть

Синтез образцов  $KMe_4(BO_3)_3$ ,  $Me = Sr, Ba$  осуществляли методом твердофазных реакций при ступенчатом отжиге стехиометрических количеств исходных реагентов в платиновых тиглях на воздухе с многократными перетирами. В качестве исходных компонентов использовали предварительно прокаленные карбонаты бария и стронция квалификации «о.с.ч.», нитрат калия марки «ч.д.а.» и борную кислоту марки «х.ч.».

Отжиг образцов выполняли в интервале температур 350-800°C в течение 80-90 ч. Достижение равновесия в образцах контролировали рентгенографически. Съемку образцов проводили на порошковом автодифрактометре D8 Advance Bruker AXS ( $Cu K_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор).

### Результаты и их обсуждение

Начало образования искомых фаз отмечено при 600°C. Порошкограммы образцов  $KSr_4(BO_3)_3$  и  $KBa_4(BO_3)_3$ , прокаленных при 700°C, проявляли значительное сходство. На них зарегистрированы отражения, принадлежащие искомым и промежуточным фазам, среди которых найдены линии простых боратов:  $KBO_2$  и ряд двухвалентных, такие как  $\gamma$ - $MeB_2O_4$ ,  $MeB_4O_7$  и  $Me_3B_2O_6$ . Отжиг при 750°C изменил состав промежуточных фаз в обоих образцах. Рентгенофазовый анализ образца  $KBa_4(BO_3)_3$ , полученного при 750°C, приведен в табл. 1.

Отметим, что в образце  $KBa_4(BO_3)_3$  наблюдали те же промежуточные фазы, что и при 700°C. В образце  $KSr_4(BO_3)_3$  в качестве промежуточных фаз не обнаружены рефлексы тетрабората  $SrB_4O_7$ , но присутствовали слабые линии  $KBO_2$ ,  $\gamma$ - $SrB_2O_4$ ,  $Sr_3B_2O_6$ . Дальнейшее повышение температуры и отжиг при 800°C способствовали получению индивидуальной фазы. Рентгенограммы  $KSr_4(BO_3)_3$  и  $KBa_4(BO_3)_3$ , снятые при 800°C, показаны на рис., где видно, что рентгенограммы обоих образцов проявляют значительное сходство, свидетельствующее о принадлежности их к одному структурному типу.

Таблица 2

Результаты РФА образца  $KBa_4(BO_3)_3$  при 800°C

$KBa_4B_3O_9$ (эксп.)		$KBO_2$ /19-979/		$BaB_4O_7$ /15-0860/		$Ba_2B_2O_5$ /24-0087/	
I/I, %	d, Å	I/I, %	d, Å	I/I, %	d, Å	I/I, %	d, Å
5	6.84						
4	6.49						
4	6.21					20	6.25
20	5.99						
3	5.73						
50	5.51						
40	5.26						
5	4.91						
5	4.79					10	4.79
15	4.52						

30	4.054					70	4.06
10	3.892			55	3.89	30	3.90
4	3.734						
28	3.458	60	3.46			50	3.47
12	3.304					16	3.30
4	3.245						
4	3.193						
40	3.133			100	3.130	40	3.14
35	3.076	100	3.05			40	3.07
30	2.989			12	2.983	100	2.98
70	2.928			30	2.93		
40	2.887	100	2.82	12	2.87	70	2.90
60	2.758	10	2.75			80	2.76
13	2.717					20	2.70
100	2.633			17	2.62		
6	2.510			48	2.507	20	2.51
3	2.462						
13	2.320			40	2.316	10	2.36
50	2.263	60	2.27	14	2.26	10	2.28
10	2.215	10	2.20	25	2.21		
30	2.156			19	2.15	20	2.13
30	2.094			17	2.09		
10	2.071			37	2.03	30	2.06
20	2.026					10	2.03
45	1.991			40	1.99		
10	1.929	60	1.915				
4	1.902					20	1.89
10	1.861					20	1.85

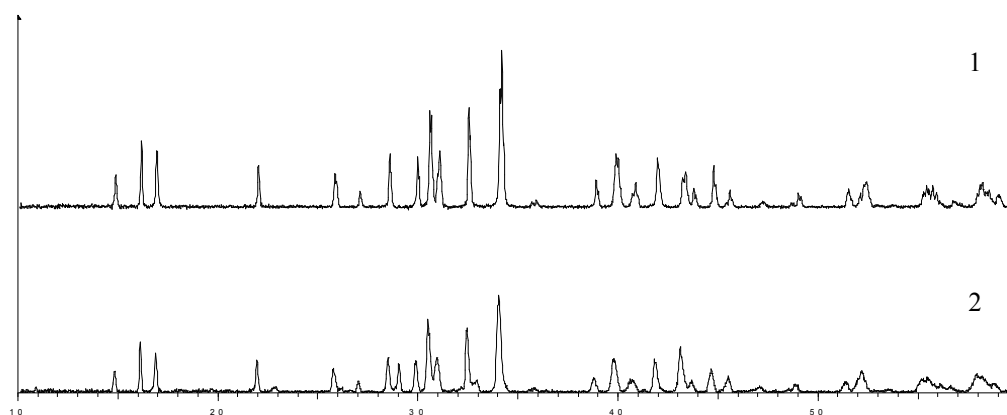


Рис. Рентгенограммы  $\text{K Sr}_4(\text{BO}_3)_3$  (1) и  $\text{K Ba}_4(\text{BO}_3)_3$  (2) при 800°C 20

*Литература*

1. Хамаганова Т.Н. Двойной борат  $\text{K Sr}_4(\text{BO}_3)_3$  // Вестник Бурятского госуниверситета. – 2011. – Вып.3. – С. 7-8.
2. Wu L., Chen X.L. Structure Determination and Relative Properties of Novel Cubic Borates  $\text{MM}'_4(\text{BO}_3)_3$  (M = Li, M' = Sr; M = Na, M' = Sr, Ba) // Inorg. Chem. – 2005. – V.44, №18. – P. 4409-4414.
3. Wu L., Chen X.L., Xu Y.P., Sun Y.P. Structure Determination and Relative Properties of Novel Noncentrosymmetric Borates  $\text{MM}'_4(\text{BO}_3)_3$  (M = Na, M' = Ca and M = K, M' = Ca, Sr) // Inorg. Chem. – 2006. – V.45, №7. – P. 3042-3047.
4. Jiang L.H., Zhang Y.L. Thermoluminescence properties of  $\text{Ce}^{3+}$ -doped  $\text{Li Sr}_4(\text{BO}_3)_3$  phosphor // Mater. Lett. – 2007. – V.61. – P. 5107–5109.
5. Guo C.-F., Ding X. Double emitting phosphor  $\text{Na Sr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  for near-UV light-emitting diodes // Optics and Laser Technology. – 2011. – V.43. – P. 1351–1354.
6. Guo C.-F., Ding X., Seo H.J, Ren Z.-O., Bai J.-T. Luminescent properties of UV excitable blue emitting phosphors  $\text{M Sr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$  (M= Li and Na) // J. Alloys and Comp. – 2011. – V.509. – P. 4871-4874.
7. Jiang L.H., Zhang Y.L. Synthesis, photoluminescence, thermo-luminescence and dosimetry properties of novel phosphor  $\text{K Sr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$  // J. Alloys and Comp. – 2009. – V.482. – P. 313–316.
8. Meshalkin A.B., Kaplun A.B. Study of Phase equilibria in system  $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$  from 32 to 67 mol. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  // J. Cryst. Growth. – 2005. – V. 275. – P. 301-305.

Хамаганова Татьяна Николаевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, khamaganova@binm.bsnet.ru

Хумаева Туяна Гатыповна, аспирант, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, tuyana8383@mail.ru

Khamaganova Tatyana Nikolaevna, candidate of chemical sciences, senior researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6

Khumaeva Tuyana Gatyopovna, postgraduate, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6.

УДК 546.35.723.832.776

© Ц.Т. Базарова, О.Д. Чимитова, Б.Г. Базаров

### ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ $Rb_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ (R=Al, Cr, Fe, Sc, In, Y, Bi)

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №11-08-00681а и Президиума РАН по программе №8*

Системы  $Rb_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  (R = Al, Cr, Fe, Sc, In, Y, Bi) изучены методом рентгенофазового анализа в субсолидусной области. Выявлены квазибинарные разрезы и проведена триангуляция. В системах впервые установлено образование трех групп тройных молибдатов:  $S_1$  (5:1:2) –  $Rb_5RHf(MoO_4)_6$  (R = Al, Cr, Fe, Sc, In, Y, Bi);  $S_2$  (1:1:1) –  $RbRHf_{0.5}(MoO_4)_3$  (R = Al, Cr, Fe);  $S_3$  (2:1:4) –  $Rb_2RHf_2(MoO_4)_{6.5}$  (R = Sc, In, Y, Bi).

Ключевые слова: синтез, тройные молибдаты, триангуляция

Ts.T. Bazarova, O.D. Chimitova, B.G. Bazarov

### PHASE FORMATION IN $Rb_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ (R=Al, Cr, Fe, Sc, In, Y, Bi) SYSTEMS

$Rb_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$  (R = Al, Cr, Fe, Sc, In, Y, Bi) systems were studied by X-ray analysis in the subsolidus region. Quasibinary sections were identified and triangulation was held. In a system the formation of three groups of triple molybdates:  $S_1$  (5:1:2) –  $Rb_5RHf(MoO_4)_6$  (R = Al, Cr, Fe, Sc, In, Y, Bi);  $S_2$  (1:1:1) –  $RbRHf_{0.5}(MoO_4)_3$  (R = Al, Cr, Fe);  $S_3$  (2:1:4) –  $Rb_2RHf_2(MoO_4)_{6.5}$  (R = Sc, In, Y, Bi) was defined for the first time.

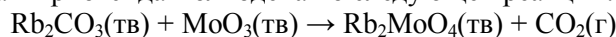
Keywords: synthesis, triple molybdate, triangulation

Ранее было исследовано фазообразование в молибдатных системах с различным сочетанием катионов (одно-, трех- и четырехвалентных)  $M_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  (M=K, Rb, Tl; Ln=La, Lu, Y) и  $Cs_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$  (R = Al, Cr, Fe, Sc, In, Bi) [1-5].

Целью данной работы является исследование фазообразования в тройных солевых системах  $Rb_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ , где R- Al, Cr, Fe, Sc, In, Y, Bi в субсолидусной области.

#### Экспериментальная часть

В качестве исходных соединений использовали карбонат рубидия  $Rb_2CO_3$  марки («х.ч.»), оксиды гафния  $HfO_2$ , висмута  $Bi_2O_3$  («х.ч.»), иттрия  $Y_2O_3$  («х.ч.»), железа  $Fe_2O_3$  («х.ч.»), хрома  $Cr_2O_3$  («х.ч.»), индия  $In_2O_3$  («х.ч.»), девятиводный нитрат алюминия  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  («х.ч.»), нитрат скандия  $Sc(NO_3)_3$  («х.ч.») и триоксид молибдена  $MoO_3$  марки «ч.д.а.». Средний молибдат рубидия синтезирован из соответствующего карбоната и триоксида молибдена по следующей реакции:



Отжиг велся в температурном режиме 350-650°C, в течение 100 ч.

Молибдат гафния был синтезирован из смеси  $HfO_2$  и  $MoO_3$  ступенчатым отжигом при 250-300, 450-500, 550-650, 700-750°C в течение 100-150 ч. Молибдат висмута, а также молибдаты железа, хрома, иттрия, индия получили при спекании соответствующих оксидов  $Bi_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $In_2O_3$  с  $MoO_3$  в интервале температур от 350-600°C в течение 100-120 ч. Молибдат алюминия (скандия) синтезировали отжигом стехиометрических количеств девятиводного нитрата алюминия (нитрата скандия) и триоксида молибдена, постепенно повышая температуру от 350 до 700°C в течение 100-150 ч. Рентгенофазовый анализ синтезированных соединений проведен на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker AXS ( $CuK\alpha$ - излучение, графитовый монохроматор).

**Результаты и их обсуждение**

Методом «пересекающихся разрезов» впервые изучены фазовые равновесия в субсолидусной области систем  $Rb_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  ( $R = Al, Cr, Fe, Sc, In, Y, Bi$ ) и проведена их триангуляция. Выявлено 14 новых соединений составов  $S_1$  (5:1:2) –  $Rb_5RHf(MoO_4)_6$  ( $R = Al, Cr, Fe, Sc, In, Y, Bi$ );  $S_2$  (1:1:1) –  $RbR(Hf_{0.5})(MoO_4)_3$  ( $R = Al, Cr, Fe$ );  $S_3$  (2:1:4)– $Rb_2R(Hf_2)(MoO_4)_{6.5}$  ( $R=Sc, In, Y, Bi$ ). Изоструктурность изоформульных соединений установлена методами РФА и ИК-спектроскопии. По характеру фазовых равновесий тройные солевые системы  $Rb_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  можно разделить на 3 группы, представленных на рис. 1.

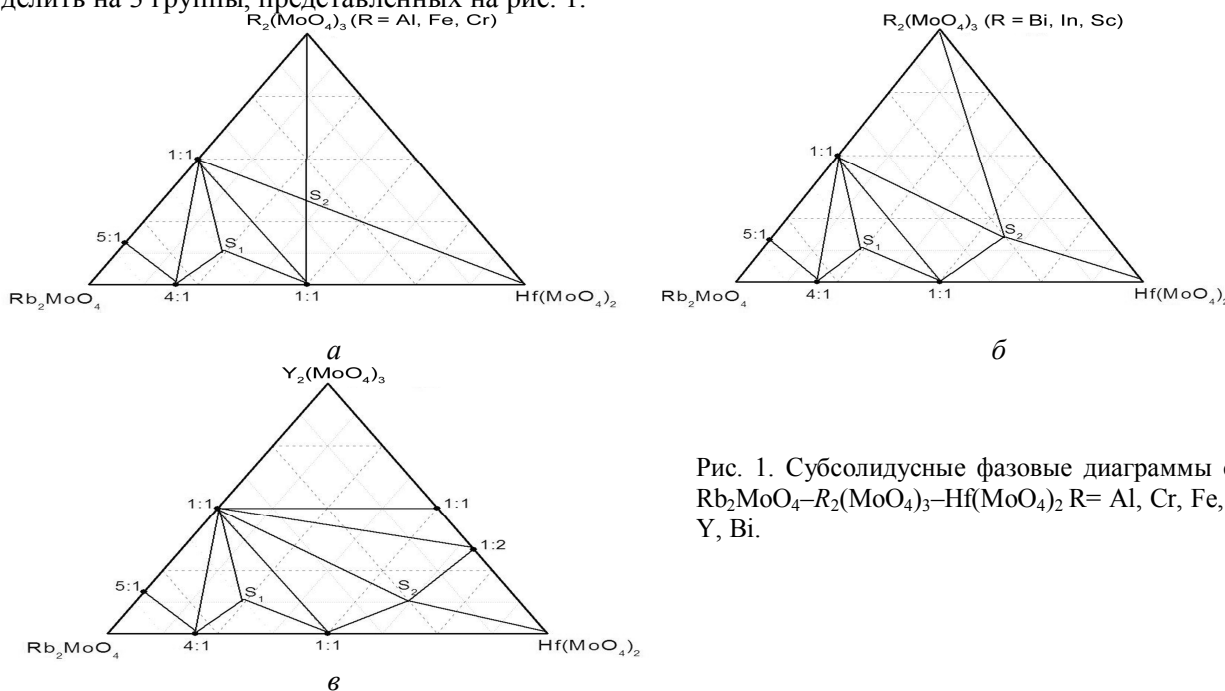


Рис. 1. Субсолидусные фазовые диаграммы систем  $Rb_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$   $R = Al, Cr, Fe, In, Sc, Y, Bi$ .

Фазовые равновесия в исследуемых тройных системах с участием молибдатов рубидия, трехвалентных элементов и гафния зависят как от характера фазовых равновесий в двойных ограничивающих системах, так и от величины ионного радиуса трехвалентного элемента (по Шеннону) (табл. 1).

Рентгенограммы тройных молибдатов состава  $M_3RHf(MoO_4)_6$  проиндцированы с использованием монокристалльных данных  $Rb_5FeHf(MoO_4)_6$  (пр. гр.  $P6_3, Z = 2$ ),  $MRHf_{0.5}(MoO_4)_3-CsFeZr_{0.5}(MoO_4)_3$  (пр. гр.  $R \bar{3}, Z = 6$ ). Кристаллографические характеристики соединений приведены в табл. 2.

Таблица 1

Области существования тройных молибдатов рубидия, трехвалентных элементов и гафния

Состав соединения	Al (0,535Å)	Cr (0,615Å)	Fe (0,645Å)	Sc (0,745Å)	In (0,8Å)	Y (0,9Å)	Bi (1,03Å)
5:1:2							
2:1:4							
1:1:1							

Таблица 2

Кристаллографические характеристики некоторых тройных молибдатов  $M_3RHf(MoO_4)_6$  и  $MRHf_{0.5}(MoO_4)_3$

Соединение	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$Rb_5AlHf(MoO_4)_6$	10.0316(2)	14.915(1)	1299.9
$Rb_5CrHf(MoO_4)_6$	10.1102(2)	15.1567(2)	1341.69
$Rb_5FeHf(MoO_4)_6$	10.124(1)	15.135(3)	1343.4
$Rb_5InHf(MoO_4)_6$	10.1709(2)	15.0644(2)	1349.59
$RbCrHf_{0.5}(MoO_4)_3$	13.0934(2)	12.2917(1)	1824.94
$RbFeHf_{0.5}(MoO_4)_3$	13.1000(2)	12.2922(2)	1826.90

Литература

1. Романова Е.Ю., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф. и др. Фазообразование в системе  $K_2MoO_4-Lu_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ . Кристаллоструктурное исследование тройного молибдата  $K_5LuHf(MoO_4)_6$  // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т.52, №5. – С.815-818.
2. Базаров Б.Г., Чимитова О.Д., Базарова Ц.Т. и др. Фазовые соотношения в системах  $M_2MoO_4-Cr_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$  (M=Li, Na, Rb) // Журн. неорган. химии. – 2008. – Т.53, №6. – С. 1034-1036.
3. Базаров Б.Г., Намсараева Т.В., Федоров К.Н., Базарова Ж.Г. Субсолидусное строение фазовых диаграмм систем  $Cs_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ , где R=Al, Sc, In // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т.52, №9. – С. 1454-1458.
4. Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г. Фазовые диаграммы систем  $Tl_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ , где Ln = La–Lu в субсолидусной области // Журн. неорган. химии. – 2008. – Т.53, №11. – С. 1910-1916.
5. Базаров Б.Г., Намсараева Т.В., Клевцова Р.Ф. и др. Синтез и кристаллическая структура нового тройного молибдата  $CsFeZr_{0.5}(MoO_4)_3$  // Докл РАН. – 2010. – Т.431, №1. – С. 58–62.

Базарова Цырендыжит Тушиновна, кандидат химических наук, младший научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, тл. 8(3012)433362, jbaz@binm.bsnet.ru

Чимитова Ольга Доржицыреновна, инженер, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, chimitova\_od@mail.ru

Базаров Баир Гармаевич, доктор физико-математических наук, кафедра общей и неорганической химии, Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а.

Bazarova Tsyrendyzhit Tushinovna, candidate of chemical sciences, junior researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6, tel. 8(3012)433362.

Chimitova Olga Dorzhitsirenovna, candidate of chemical sciences, engineer, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6

Bazarov Bair Garmaevich, Doctor of Physics and Mathematics, Department of General and Inorganic Chemistry, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24a.

УДК 548.736

© В.Г. Гроссман, Б.Г. Базаров, Р.Ф. Клевцова, Ж.Г. Базарова, Л.А. Глинская

**СИСТЕМА  $Tl_2MoO_4-Ho_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$  И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДВОЙНОГО МОЛИБДАТА  $Ho_2Zr_2(MoO_4)_7$**

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №04-03-32714а и №11-08-00681а и гранта Президиума РАН по программе №8*

*Рентгенофазовым анализом изучена система  $Tl_2MoO_4-Ho_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$  в субсолидусной области 550–600 °С. Установлено образование тройных молибдатов составов:  $Tl_5HoZr(MoO_4)_6$  (5:1:2) и  $Tl_2HoZr_2(MoO_4)_{6.5}$  (2:1:4). Выращены монокристаллы двойного молибдата  $Ho_2Zr_2(MoO_4)_7$  и по дифракционным рентгеновским данным (автоматический дифрактометр X8 APEX,  $MoK_{\alpha}$ -излучение, 5411 F(hkl),  $R=0.0182$ ) уточнена его кристаллическая структура. Размеры моноклинной элементарной ячейки:  $a=20.6668(4)$ ,  $b=9.8193(2)$ ,  $c=13.8187(3)$  Å,  $\beta=113.678(1)^\circ$ ,  $V=2568.20(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z=4$ ,  $\rho_{выч}=4.221$  г/см<sup>3</sup>, пр. гр. C2/c. Ажурный трехмерный каркас структуры составлен из  $ZrO_6$ -октаэдров,  $HoO_8$ -тетрагональных антипризм с присоединенными к ним вершинами 4-х сортов  $MoO_4$ -тетраэдров.*

*Ключевые слова: фазовые равновесия, синтез, таллий, гольмий, цирконий, двойной молибдат, кристаллическая структура, монокристалл.*

V.G. Grossman, B.G. Bazarov, R.F. Klevtsova, Zh.G. Bazarova, L.A. Glinskaya

**$Tl_2MoO_4-Ho_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$  SYSTEM AND CRYSTAL LINE STRUCTURE OF DOUBLE MOLYBDATE  $Ho_2Zr_2(MoO_4)_7$**

*The  $Tl_2MoO_4-Ho_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$  system was studied in the subsolidus region using X-ray powder diffraction. New triple molybdates were found to exist in this system:  $Tl_5HoZr(MoO_4)_6$  (5:1:2), and  $Tl_2HoZr_2(MoO_4)_{6.5}$  (2:1:4). The first  $Ho_2Zr_2(MoO_4)_7$  single crystals were grown from melt solutions with spontaneous nucleation. Their crystal struc-*

ture was refined from X-ray diffraction data (Bruker X8 Apex automated diffractometer, MoK $\alpha$  radiation, 5411 F(hkl), R=0.0182). The monoclinic unit cell parameters are as follows: a=20.6668(4), b=9.8193(2), c=13.8187(3) Å,  $\beta$ =113.678(1)°, V=2568.20(9) Å<sup>3</sup>, Z=4,  $\rho_{\text{calc}}$ =4.221 g/cm<sup>3</sup>, space group C2/c. The openwork three-dimensional skeleton of structure is made of ZrO<sub>6</sub>-octahedrons, HoO<sub>8</sub>-tetragonal antiprisms with the tops of 4 grades MoO<sub>4</sub>-tetrahedra attached to them.

Keywords: phase equilibria, synthesis, thallium, holmium, zirconium, double molybdate, crystal structure, monocystal.

Сложнооксидные соединения представляют значительный интерес для современной науки и техники. Соединения молибдена являются наиболее многочисленными среди оксидных соединений переходных металлов, сфера применения которых постоянно расширяется. Это связано с тем, что они обладают уникальными характеристиками: хорошей химической устойчивостью, оптическими и электрическими свойствами, позволяющими использовать их в качестве активных диэлектриков (люминофоров, сегнетоэлектриков и др.).

Настоящая работа является продолжением исследований молибдатных систем [1–3], включающих молибдаты одно-, трех- и четырехвалентных металлов и посвящена изучению фазовых равновесий в субсолидусной области тройной системы Tl<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Ho<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Zr(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Ранее нами были изучены тройные солевые системы с гафнием Tl<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Ln<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Hf(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Ln = La–Lu) [4] и установлено образование молибдатов составов: Tl<sub>5</sub>LnHf(MoO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (5:1:2) (Ln = Ce–Lu), TlLnHf<sub>0.5</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (1:1:1) (Ln = Ce–Nd) и Tl<sub>2</sub>LnHf<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>6.5</sub> (2:1:4) (Ln = Ce–Lu). Возможность изменения состава и числа образующихся соединений при замещении гафния на цирконий представляет большой интерес при разработке новых материалов.

**Экспериментальная часть**

Синтез образцов осуществляли по стандартной керамической технологии из оксидов: Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> квалификации "ч.", Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с содержанием основного компонента 99.9%, ZrO<sub>2</sub> и MoO<sub>3</sub> марки "х.ч." Исходные вещества перетирали в агатовой ступке в среде этилового спирта. Во избежание потерь MoO<sub>3</sub> за счет возгонки, прокаливание начинали с 400°C. Tl<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> синтезировали 50 ч отжигом при 400–550°C. Молибдат гольмия был получен путем ступенчатого отжига при 400–850°C в течение 100 ч. Молибдат циркония получали ступенчатым отжигом стехиометрических количеств ZrO<sub>2</sub> и MoO<sub>3</sub> в интервале температур 400–700°C в течение 100–150 ч.

Фазообразование в системе Tl<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Ho<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Zr(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> изучали методом "пересекающихся разрезов" в субсолидусной области. Выявленные квазибинарные разрезы исследовали через 5–10 мол.%. Образцы для исследования готовили методом твердофазного синтеза, отжиг образцов проводили при температурах 450–650°C в течение 100–150 ч. Достижение равновесия контролировали рентгенографически на дифрактометре D8 Advance фирмы "Bruker", с использованием CuK $\alpha$ -излучения.

Таблица 1

*Кристаллографические характеристики, детали эксперимента и уточнения структуры Ho<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>*

Брутто-формула	Ho <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>28</sub>
Молекулярная масса	1631.88
Сингония	моноклинная
Пространственная группа	C2/c
a, Å	20.6668(4)
b, Å	9.8193(2)
c, Å	13.8187(3)
$\beta$ , град	113.678(1)
V, Å <sup>3</sup>	2568.20(9)
Z	4
$\rho_{\text{выч.}}$ , г/см <sup>3</sup>	4.221
$\mu$ (MoK $\alpha$ ), мм <sup>-1</sup>	10.256
Размер кристалла, мм	0.30 × 0.16 × 0.08
Область сканирования, $\theta$ , град	2.58–35.00
Число измеренных отражений	18177



Число независимых отражений [R(int)]	5651 [0.0236]
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	5411
Число уточняемых параметров	178
GOOF по $F^2$	1.130
R-фактор, $I > 2\sigma(I)$ $R_1$ $w R_2$	0.0182 0.0409
R-фактор (по всем $I_{hkl}$ ) $R_1$ $w R_2$	0.0196 0.0413
Коэффициент экстинкции	0.00084(2)
Остаточная электронная плотность (max/min)/e. $\text{\AA}^{-3}$	1.236/-1.032

Таблица 2

Основные межатомные расстояния ( $\text{\AA}$ ) в структуре  $Ho_2Zr_2(MoO_4)_7$

Mo1-тетраэдр		Mo3-тетраэдр	
Связь	d, $\text{\AA}$	Связь	d, $\text{\AA}$
Mo1-O2	1.718(2)	Mo3-O11	1.727(2)
Mo1-O1	1.728(2)	Mo3-O9	1.742(2)
Mo1-O4	1.784(2)	Mo3-O12	1.748(2)
Mo1-O3	1.795(2)	Mo3-O10	1.825(2)
< Mo1-O >	1.756	< Mo3-O >	1.7605
Mo2-тетраэдр		Mo4-тетраэдр	
Mo2-O5	1.727(2)	Mo4-O14	1.723(2) $\times 2$
Mo2-O8	1.737(2)	Mo4-O13	1.792(2) $\times 2$
Mo2-O7	1.777(2)	< Mo4-O >	1.7575
Mo2-O6	1.799(2)	Ho1-антипризма	
< Mo2-O >	1.760	Ho1-O9	2.264(2)
Zr1 – октаэдр		Ho1-O1	2.328(2)
Zr1-O10	2.037(2)	Ho1-O12	2.332(2)
Zr1-O13	2.064(2)	Ho1-O11	2.337(2)
Zr1-O6	2.066(2)	Ho1-O8	2.349(2)
Zr1-O3	2.097(2)	Ho1-O4	2.372(2)
Zr1-O4	2.100(2)	Ho1-O2	2.395(2)
Zr1-O7	2.107(2)	Ho1-O5	2.408(2)
<Zr1-O >	2.0785(2)	<Ho1-O >	2.348(2)

Параметры элементарной ячейки и интенсивности рефлексов измерили на автоматическом четырехкружном дифрактометре "Bruker X8 Apex CCD", оснащенный двухкоординатным детектором, по стандартной методике при комнатной температуре (MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Структура решена прямым методом и уточнена полноматричным МНК по  $F^2$  в анизотропном приближении по комплексу программ SHELXL-97 [5]. Кристаллографические характеристики, детали рентгеновского дифракционного эксперимента и уточнения структуры представлены в табл. 1. Пространственная группа кристалла выбрана на основе анализа погасаний в массиве интенсивностей, подкрепленного проведенными расчетами. Окончательные значения основных межатомных расстояний приведены в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в банке данных ICSD (№ 421208).

#### Обсуждение полученных результатов

Сведения об ограничивающих сторонах концентрационного треугольника  $Tl_2MoO_4-Ho_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$  взяты из литературы. В системах  $Tl_2MoO_4-Ho_2(MoO_4)_3$  [6, 7],  $Tl_2MoO_4-Zr(MoO_4)_2$  [8],  $Ho_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$  [9], образуются двойные молибдаты  $TlHo(MoO_4)_2$  и  $Tl_3Ho(MoO_4)_4$ ;  $Tl_8Zr(MoO_4)_6$  и  $Tl_2Zr(MoO_4)_3$ ,  $Ho_2Zr_2(MoO_4)_7$  и  $Ho_2Zr(MoO_4)_5$ , соответственно. Фазовые равновесия системы в субсолидусной области  $Tl_2MoO_4-Ho_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$  приведены на рис. 1.

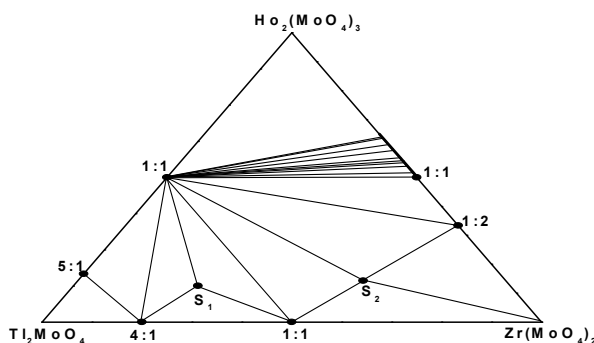


Рис. 1. Фазовые равновесия системы  $Tl_2MoO_4-Ho_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$  в субсолидусной области 550–600°C ( $S_1 - Tl_5HoZr(MoO_4)_6$ ;  $S_2 - Tl_2HoZr_2(MoO_4)_{6,5}$ ; штриховкой обозначена двухфазная область)

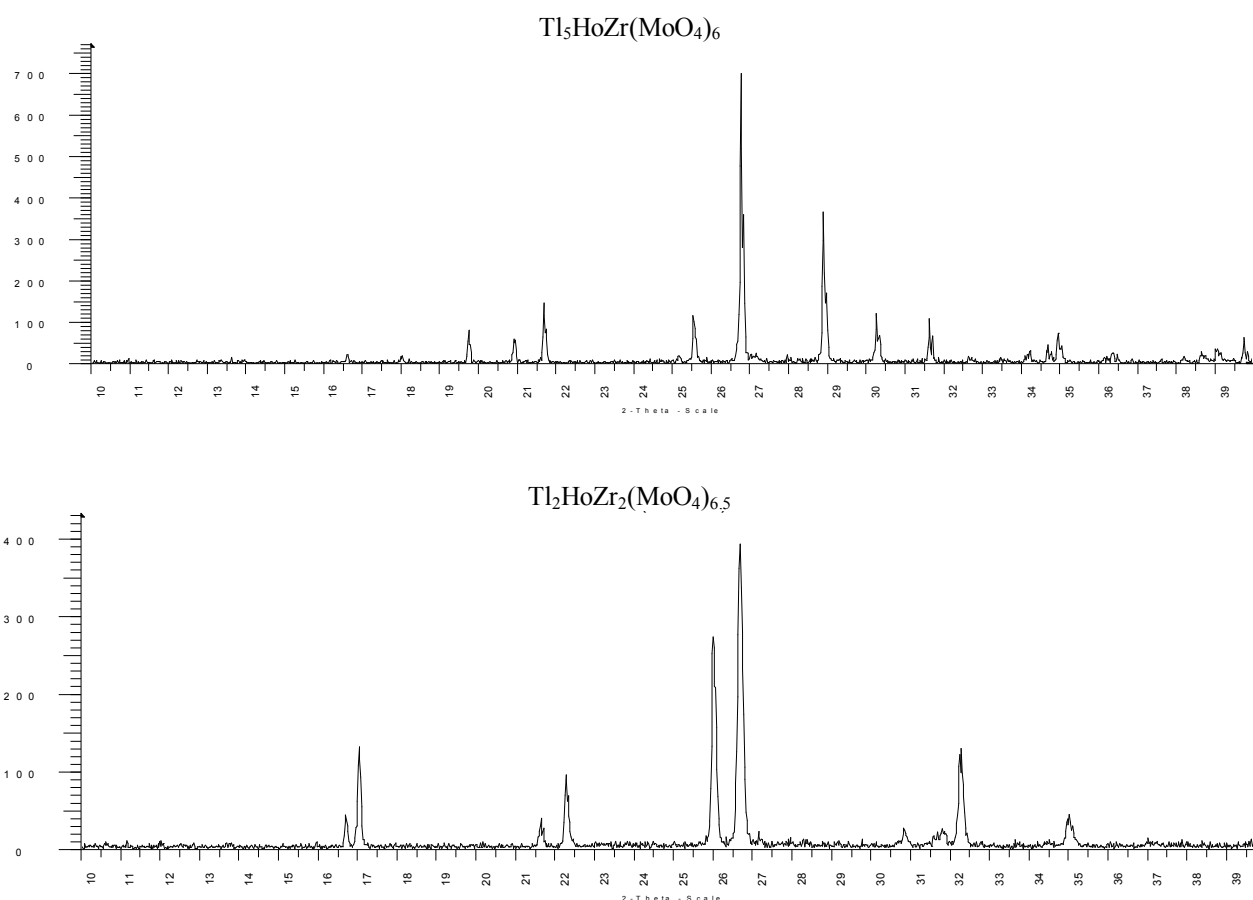


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм новых тройных молибдатов

В системе образуются два новых тройных молибдата  $Tl_5HoZr(MoO_4)_6$  (5:1:2 –  $S_1$ ) и  $Tl_2HoZr_2(MoO_4)_{6,5}$  (2:1:4 –  $S_2$ ). Синтез индивидуальных соединений проводили 70-100 ч в температурном интервале 450-600°C. На рис. 2 приведены фрагменты дифрактограмм полученных соединений. Анализ положения и интенсивности рефлексов на рентгенограмме  $Tl_5HoZr(MoO_4)_6$  (5:1:2) показал изоструктурность этого соединения тригональному  $Tl_5Mg_{0,5}Zr_{1,5}(MoO_4)_6$  (пр. гр. R3c) [10].

Были проведены эксперименты по выращиванию монокристаллов  $Tl_2HoZr_2(MoO_4)_{6,5}$  раствор-расплавной кристаллизацией при спонтанном зародышеобразовании. Для выращивания монокристаллов соединения в качестве шихты использовали реакционную смесь 28.57 мол.%  $Tl_2MoO_4 + 14.28$  мол.%  $Ho_2(MoO_4)_3 + 57.14$  мол. %  $Zr(MoO_4)_2$ . В качестве растворителя использовали оксид молибдена, по массе в два раза больше, чем шихта, температура опыта 800°C. Гомогенизация расплава проходила в течение 2 ч, скорость охлаждения расплава составляла 10 град/ч. В качестве сопутствующей фазы были получены кристаллы двойного молибдата  $Ho_2Zr_2(MoO_4)_7$ .

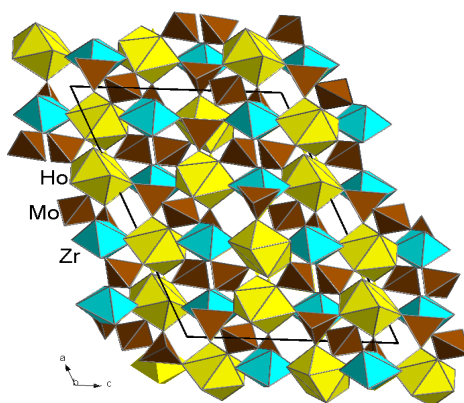


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры  $\text{Ho}_2\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)_7$  на плоскость (010).

Для рентгеноструктурного анализа (РСА) отобрали светло-желтый монокристалл призматической формы. В исследованной структуре имеется три сорта кислородных полиэдров. Четыре кристаллографически независимых атома Мо имеют тетраэдрическую координацию, с расстояниями Мо–О, изменяющимися в интервале 1.718(2)–1.825(2) Å. Их средние значения практически равны и близки к стандартным [11]. Атом ZrI, занимающий общую позицию, расположен внутри октаэдра с расстояниями Zr–О в интервале 2.037(2)–2.107(2) Å. Кристаллическая структура исследованного молибдата представляет собой ажурный трехмерный смешанный каркас из  $\text{ZrO}_6$ -октаэдров,  $\text{HoO}_8$ -тетрагональных антипризм с присоединенными к ним общими вершинами 4-х сортов мостиковых  $\text{MoO}_4$ -тетраэдров. Проекция кристаллической структуры, перпендикулярной направлению [010] показана на рис. 3.

Координационный полиэдр атома гольмия можно представить в форме искаженной тетрагональной антипризмы (КЧ = 8). Среднее отклонение атомов в четырехугольных гранях призмы, образованных атомами O1O5O8O12 и O2O9O11O14, равно 0.043 и 0.338 Å, соответственно. Искажение антипризмы заключается в том, что если первая из граней практически плоская, то вторая из них, расположенная под углом 4.3° к первой, имеет перегиб по ребру O9O14 с образованием двугранного угла в 144.8°. Расстояния Ho–О изменяются в интервале 2.264(2)–2.408(2) Å.

#### Литература

1. Романова Е.Ю., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф. и др. Фазообразование в системе  $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--Lu}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$  и кристаллоструктурное исследование тройного молибдата  $\text{K}_5\text{LuHf}(\text{MoO}_4)_6$  // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т.52, №5. – С. 815–819.
2. Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Чимитова О.Д. и др. Фазообразование в системе  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Er}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$  и кристаллическая структура нового тройного молибдата  $\text{Rb}_5\text{ErHf}(\text{MoO}_4)_6$  // Журн. неорган. химии. – 2006. – Т.51, №5. – С. 866–870.
3. Базаров Б.Г., Намсараева Т.В., Федоров К.Н., Базарова Ж.Г. Субсолидусное строение фазовых диаграмм систем  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ , где R = Al, Sc, In // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т.52, №9. – С. 1454–1458.
4. Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г. Фазовые диаграммы систем  $\text{Tl}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$ , где Ln=La–Lu в субсолидусной области // Журн. неорган. химии. – 2008. – Т.53, №11. – С. 1910–1916.
5. Sheldrick G.M. SHELXL-97, release 97-2, Program for the Refinement of Crystal Structure, Göttingen University, Göttingen (Germany), 1998.
6. Клевцов П.В., Перепелица А.П., Голуб А.М. Полиморфизм  $\text{TlLn}(\text{MoO}_4)_2$ , Ln=La–Ho // Кристаллография. – 1977. – Т.22, №4. – С. 771–774.
7. Басович О.М. Новые фазы в системах  $\text{M}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  (M=Ag, Tl) и  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--M}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  (M=K, Rb, Tl): автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Иркутск: Изд-во Иркутского государственного университета, 2006. – 19 с.
8. Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Базарова Ц.Т. и др. Системы  $\text{Tl}_2\text{MoO}_4\text{--}\Theta(\text{MoO}_4)_2$  ( $\Theta = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) и кристаллическая структура  $\text{Tl}_8\text{Hf}(\text{MoO}_4)_6$  // Журн. неорган. химии. – 2006. – Т.51, №5. – С. 860–865.
9. Тушинова Ю.Л. Фазообразование в системах  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--MoO}_3$  (Ln=La–Lu, Y, Sc): автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Иркутск: Изд-во Иркутского государственного университета, 2005. – 22 с.

10. Клевцова Р.Ф., Базаров Б.Г., Глинская Л.А. и др. Тройной молибдат таллия-магния-циркония состава  $Tl_5Mg_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ : синтез, кристаллическая структура, свойства // Журн. неорган. химии. – 2003. – Т.48, №9. – С. 1547-1550.

11. Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Ю.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. – Л.: Наука, 1986. – 173 с.

Гроссман Виктория Георгиевна, кандидат химических наук, младший научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8, grossmanv@mail.ru

Базаров Баир Гармаевич, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8

Клевцова Римма Федоровна, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, пр. Коптюга, 3

Базарова Жибзема Гармаевна, доктор химических наук, зав. лабораторией оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8, jbaz@binm.bsnet.ru

Глинская Людмила Александровна, старший научный сотрудник, лаборатория кристаллографии, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, пр. Коптюга, 3, glinsc@che.nsc.ru

Grossman Viktoria Georgievna, candidate of chemical sciences, junior researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6

Bazarov Bair Garmaevich, Doctor of Physics and Mathematics, senior researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6

Klevtsova Rimma Fyodorovna, A.V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Koptuyug ave., 3

Bazarova Zhibzema Garmaevna, Doctor of Chemistry, Head of Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6

Glinskaya Lyudmila Alexandrovna, senior researcher, Laboratory of Crystallography, A.V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Koptuyug ave., 3

УДК 546.273, 535.3

© А.К. Субанакон, Б.Г. Базаров, О.Д. Чимитова, Ж.Г. Базарова

### ПОИСК НОВЫХ ТЕРМОЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ БОРАТОВ $AB_4O_7:Dy$ ( $A=Mg, Sr, Ca, Cd, Ba$ )

Работа выполнена при поддержке РФФИ 11-03-00867а, фонда Бортника (программа УМНИК), Президиума РАН по программе №8

*Синтезирован и протестирован на эффект термолюминесценции ряд боратов  $Mg_2B_2O_5:Dy$ ,  $Mg_3B_2O_6:Dy$ ,  $LiMg_{0.5}B_4O_7:Dy$ ,  $LiMgBO_3:Dy$ ,  $AB_4O_7:Dy$  ( $A=Sr, Ca, Cd, Ba$ ). Получен высокочувствительный боратный термолюминофор  $CaB_4O_7:Dy$ . Проведено сравнение  $CaB_4O_7:Dy$  с известным термолюминесцентным материалом  $MgB_4O_7:Dy$ . Изучено влияние вторичного допирования одновалентными металлами ( $Li, Na, Tl$ ) на термолюминесцентные свойства  $CaB_4O_7:Dy$ .*

Ключевые слова: термолюминофоры, бораты, твердофазный синтез

A.K. Subanakov, B.G. Bazarov, O.D. Chimitova, J.G. Bazarova

### SEARCH OF NEW THERMOLUMINOPHORS ON THE BASIS OF $AB_4O_7:Dy$ BORATES ( $A=Mg, Sr, Ca, Cd, Ba$ )

*A series of borates  $Mg_2B_2O_5:Dy$ ,  $Mg_3B_2O_6:Dy$ ,  $LiMg_{0.5}B_4O_7:Dy$ ,  $LiMgBO_3:Dy$ ,  $AB_4O_7:Dy$  ( $A=Sr, Ca, Cd, Ba$ ) is synthesised and tested on thermoluminescence effect. High-sensitivity borate thermoluminophor  $CaB_4O_7:Dy$  is obtained. Comparison of  $CaB_4O_7:Dy$  with known thermoscintillation material  $MgB_4O_7:Dy$  is made. Influence of secondary doping by monovalent metals ( $Li, Na, Tl$ ) on thermoscintillation properties  $CaB_4O_7:Dy$  is studied.*

Keywords: thermoluminophors, borates, solid state synthesis

Метод термолюминесценции (ТЛ) используется во всем мире для персональной и медицинской дозиметрии [1]. Несмотря на большое количество ТЛ систем, основанных на таких материалах как  $LiF$  (производство Harshaw, США) [2],  $LiF:Mg,Ti$  (TLD-100), его изотопные вариации с  $Li^6$  и  $Li^7$

(TLD-600 и TLD-700),  $CaF_2:Mn,Dy$ ,  $Al_2O_3:C$  [3], до настоящего времени не решены проблемы измерения дозы облучения кожного покрова слабопроникающим излучением [4], а также дозиметрии смешанных полей излучения. Люминофоры на основе  $LiF:Mg,Cu,P$  [5], обладая высокой чувствительностью, не обеспечивают необходимой стабильности измерений.

Перспективными термоллюминофорами для этих целей являются бораты на основе щелочных и щелочноземельных элементов ( $Li_2B_4O_7$  [6],  $MgB_4O_7$  [7]): 1) они обладают высокой термоллюминесцентной чувствительностью, 2) из-за близости эффективных атомных номеров термоллюминофоров (табл. 1.) и мягкой биологической ткани ( $Z_{эфф}=7.4$ ) они идентичны биологической ткани по пропусканию и поглощению ионизирующего излучения. Однако, в настоящее время термоллюминесцентная чувствительность термоллюминесцентных дозиметров представленных в табл. 1, не в полной мере обеспечивает требования по нижнему пределу регистрируемых доз. Поэтому целью данного исследования явилось поиск новых термоллюминофоров на основе боратов щелочных и щелочноземельных элементов.

Таблица 1

Общие характеристики некоторых термоллюминесцентных дозиметров [8]

Тип ТЛД	Эффективный атомный номер $Z_{эфф}$	Основной пик ( $^{\circ}C$ )	Максимум пробега излучения (нм)	Относительная чувствительность	Фединг (при $25^{\circ}C$ )
$LiF:Ti,Mg$	8.3	200	400	1	5%/год <sup>a</sup>
$LiF:Na,Mg$	8.3	200	400	1	5%/год <sup>a</sup>
$LiF:Mg_2,Cu,P$	8.3	210	400	25	5%/год
$Li_2B_4O_7:Mn$	7.3	220	605	0,20 <sup>b</sup>	4%/месяц
$Li_2B_4O_7:Cu$	7.3	205	368	2 <sup>b</sup>	10%/2 месяца <sup>a</sup>
$MgB_4O_7:Dy$	8.4	190	490	10 <sup>b</sup>	4%/месяц <sup>a</sup>
BeO	7.1	190	200-400	0,20 <sup>b</sup>	8%/2 месяца
$CaSO_4:Dy$	14.5	220	480-570	30 <sup>b</sup>	1%/2 месяца
$CaSO_4:Tm$	14.5	220	452	30 <sup>b</sup>	1-2%/2 месяца
$CaF_2:Mn$	16.3	260	500	5 <sup>b</sup>	16%/2 недели <sup>a</sup>
$CaF_2$ (природный)	16.3	260	380	23	очень слабое
$CaF_2:Dy$	16.3	215	480-570	15 <sup>b</sup>	8%/2 месяца <sup>a</sup>
$Al_2O_3$	10.2	360	699	4 <sup>b</sup>	5%/2 недели <sup>a</sup>

<sup>a</sup> фединг в темноте (после применения постиррадиационного отжига в течение 15 мин при  $100^{\circ}C$ ) при выдержке 1 день, <sup>b</sup> чувствительность к свету

### Экспериментальная часть

Синтез поликристаллических термоллюминофоров проводили методом твердофазных реакций по методике разработанной в [9]. Исходными веществами служили  $H_3BO_3$  (х.ч.),  $Li_2CO_3$  (о.с.ч.),  $MgO$  (х.ч.),  $Dy_2O_3$  (99,9% осн. в-ва),  $CaO$  (х.ч.),  $BaO$  (х.ч.),  $SrO$  (х.ч.),  $CdO$  (х.ч.).

Достижение равновесия контролировали рентгенографически на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS  $CuK_{\alpha}$ -излучение. Термоллюминесцентный анализ проводился на установке, состоящей из нагревателя, терморегулятора, самописца и фотоумножителя. Для облучения использовался контрольный стронций-иттриевый бета источник. Доза облучения составила  $7.5 \mu\Gamma$ рэй. Результаты измерений термоллюминесцентной чувствительности нормировались по сигналу от эталонного термоллюминесцентного образца (ТЛД-580).

*Синтез  $Mg_2B_2O_5:Dy$  и  $Mg_3B_2O_6:Dy$ .* В системе  $MgO-B_2O_3$  кроме бората  $MgB_4O_7$  (1:2) существуют бораты 2:1 ( $Mg_2B_2O_5$ ) и 3:1 ( $Mg_3B_2O_6$ ), поэтому данные соединения допированные диспрозием были синтезированы для теста на термоллюминесцентный отклик. Кристаллографические и термические характеристики исследованных боратов представлены в табл. 2. Образование данных боратов подтверждено рентгенофазовым анализом. Термоллюминесцентный анализ этих соединений показал незначительный ТЛ отклик.

*Синтез  $LiMg_{0,5}B_4O_7:Dy$  и  $LiMgBO_3:Dy$ .* Вторичное допирование  $MgB_4O_7:Dy$  ионами лития увеличивает интенсивность термоллюминесценции полученного материала в 2 раза, поэтому для поиска опробованы двойные бораты магния лития  $LiMg_{0,5}B_4O_7:Dy$  и  $LiMgBO_3:Dy$ .  $LiMg_{0,5}B_4O_7:Dy$  получен замещением половины атомов Mg на Li в  $MgB_4O_7:Dy$ , а соединение состава  $LiMgBO_3$  существует в

тройной системе MgO–Li<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Оба состава получены в виде стекла. Интенсивность термолюминесценции этих соединений выше, чем у боратов магния.

Таблица 2

*Кристаллографические и термические характеристики боратов [10]*

Составы	Сингония	Пр. гр.	T <sub>пл</sub> (°C)
MgB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	ромб	Pbca	1000 (разл тв.ф.)
Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	моноклин	P21/c	1381
Mg <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	ромб	Pnmm	1400
LiMg <sub>0,5</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	-	-	-
LiMgBO <sub>3</sub> [11]	моноклин	P21/c	-
CaB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	моноклин	P21/n	986
BaB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	моноклин	P21/c	910
SrB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	ромб	Pnm21	930
CdB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	ромб	Pbca	-

*Синтез и термолюминесцентные свойства Mg<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Dy (A=Ca, Cd, Sr, Ba; x=0.1, 0.5, 1).* Дальнейший поиск продолжен изовалентным замещением магния в MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Dy на двухвалентные металлы Ca, Cd, Sr, Ba. В результате твердофазного синтеза получены поликристаллические спеки. Образцы изучены методом термолюминесцентного анализа. В образцах Mg<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Dy (A=Cd, Sr, Ba) при увеличении содержания двухвалентного металла А интенсивность термолюминесценции падает, а в случае металла Ca увеличивается (табл. 3). Интенсивность образцов Mg<sub>0,9</sub>Ca<sub>0,1</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Dy, Mg<sub>0,5</sub>Ca<sub>0,5</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Dy, CaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Dy, Mg<sub>0,9</sub>Cd<sub>0,1</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Dy, Mg<sub>0,5</sub>Cd<sub>0,5</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Dy выше уровня интенсивности эталонного образца термолюминесцентного материала ТЛД-580.

Таблица 3

*Относительная интенсивность термолюминесценции образцов Mg<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Dy (A=Ca, Cd, Sr, Ba; x=0.1, 0.5, 1)*

	x=0.1	x=0.5	x=1
Ca I <sub>отн</sub> , %	Mg <sub>0,9</sub> Ca <sub>0,1</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :Dy 132.3 <sup>a</sup>	Mg <sub>0,5</sub> Ca <sub>0,5</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :Dy 148.7	CaB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :Dy 166.3
Cd I <sub>отн</sub> , %	Mg <sub>0,9</sub> Cd <sub>0,1</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :Dy 113	Mg <sub>0,5</sub> Cd <sub>0,5</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :Dy 111.6	CdB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :Dy 49.6
Sr I <sub>отн</sub> , %	Mg <sub>0,9</sub> Sr <sub>0,1</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :Dy 37	Mg <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :Dy 10.8	SrB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :Dy 0
Ba I <sub>отн</sub> , %	Mg <sub>0,9</sub> Ba <sub>0,1</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :Dy 78	Mg <sub>0,5</sub> Ba <sub>0,5</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :Dy 31.2	BaB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :Dy 0

<sup>a</sup> – интенсивность термолюминесценции выражена в процентном соотношении к эталонному термолюминофору ТЛД-580 (100%)

Таблица 4

*Кристаллографические характеристики AB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Dy (A=Mg, Sr, Ca, Cd, Ba) и атомные орбитали Mg, Ca, Sr, Cd, Ba*

	MgB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	CaB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	SrB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	CdB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	BaB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
п.г.с.	Pbca	P21/n	Pnm21	Pbca	P21/c
сингония	ромб	моноклин	ромб	ромб	моноклин
ионный радиус, Å	0.72 (Mg)	1.14 (Ca)	1.32 (Sr)	1.09 (Cd)	1.49 (Ba)
Атомные орбитали элементов	Mg 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup>	Ca 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	Sr 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>6</sup> 5s <sup>2</sup>	Cd 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	Ba 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>

R<sub>i</sub>(Dy)=1.052 Å

Кристаллографические характеристики  $AB_4O_7:Dy$  ( $A=Sr, Ca, Cd, Ba$ ) и атомные орбитали соответствующих катионов представлены в табл. 4. Как видно из таблицы бораты магния, кальция и кадмия имеющие ионные радиусы сравнимые с ионным радиусом диспрозия [12] имеют термоллюминесцентный отклик. Интенсивность термоллюминесценции снижается от бората кальция ( $CaB_4O_7$ ) к борату магния ( $MgB_4O_7$ ) и минимальная интенсивность наблюдается у бората кадмия ( $CdB_4O_7$ ). На наш взгляд кроме ионного радиуса на термоллюминесценцию также влияет атомные орбитали катионов. Бораты магния и кальция, металлы которых не имеют d электронных подуровней превосходят остальные бораты по уровню термоллюминесценции.

Таблица 5

Относительная интенсивность термоллюминесценции образцов  $MgB_4O_7:Dy, Me$  и  $CaB_4O_7:Dy, Me$  ( $Me=Li, Na, Tl$ )

Допирующий элемент Me	$I_{отн}, \%^a$		
	$MgB_4O_7:Dy, Me$	$CaB_4O_7:Dy, Me$ (1-ый пик)	$CaB_4O_7:Dy, Me$ (2-ой пик)
Li	187	62.6	148.4
Na	118	110	150
Tl	68	49	94

<sup>a</sup> – интенсивность термоллюминесценции выражена в процентном соотношении к эталонному термоллюминофору ГЛД-580 (100%)

Кодирование  $MgB_4O_7:Dy, Me$  и  $CaB_4O_7:Dy, Me$  ( $Me=Li, Na, Tl$ ). Изучено влияние химической природы вторых допирующих агентов на термоллюминесцентные свойства  $MgB_4O_7:Dy, Me$  и  $CaB_4O_7:Dy, Me$  ( $Me=Li, Na, Tl$ ). В  $CaB_4O_7:Dy, Me$  при кодировании образуется второй низкотемпературный термоллюминесцентный пик вне зависимости от допирующего элемента в отличие от  $MgB_4O_7:Dy, Me$  (табл. 5). В ряду от лития к таллию интенсивность термоллюминесценции  $MgB_4O_7:Dy, Me$  падает. В  $CaB_4O_7:Dy, Me$  максимальная интенсивность термоллюминесценции наблюдается при допировании натрием.

Таким образом, бораты магния ( $Mg_2B_2O_5:Dy$  и  $Mg_3B_2O_6:Dy$ ) и двойные бораты магния лития ( $LiMg_{0.5}B_4O_7:Dy$  и  $LiMgBO_3:Dy$ ) допированные диспрозием имеют незначительный уровень термоллюминесценции. На примере боратов  $AB_4O_7:Dy$  ( $A=Ca, Cd, Sr, Ba$ ) показано, что интенсивность термоллюминесценции зависит от ионного радиуса и электронной оболочки катионов. Кодирование боратов магния и кальция одновалентными металлами привело к повышению интенсивности термоллюминесценции у обоих боратов и появлению второго низкотемпературного термоллюминесцентного пика у бората кальция.

#### Литература

1. Maria Ranogajec-Komor. Thermoluminescence personal and medical dosimetry // Radiation Safety Problems in the Caspian Region. – 2004. – P. 177-190
2. www.bicron.com
3. Akselrod M.S., Kortov V.S., Kravetsky D.J., Gotlib V.I. Highly sensitive thermoluminescent anion-defective  $\alpha-Al_2O_3:C$  single crystal detectors // Radiat Prot Dosim. – 1990. – V.32. – P. 15-20
4. Гимадова Т.И., Шакс А.И. Индивидуальные дозиметры для измерения эквивалентных доз в коже пальцев рук, лица и хрусталике глаза при хроническом и аварийном облучении // Аппаратура и новости радиационных измерений. – 2001. – №3. – P. 21-27
5. Bos A.J.J. High sensitivity thermoluminescence dosimetry // N. Inst Meth. Phys. Res. B. – 2001. – V.184. – P. 3-28
6. Prokic M. Lithium borate solid TL detectors // Radiation Measurements. – 2001. – V.33. – P. 393–396
7. Furetta C., Kitis G., Weng P.S., Chu T.C. Thermoluminescence characteristics of  $MgB_4O_7:Dy, Na$  // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 1999. – V.420. – P. 441- 445
8. СЕРИЯ НОРМ МАГАТЭ ПО БЕЗОПАСНОСТИ. Оценка профессионального облучения от внешних источников ионизирующего излучения №RS-G-1.3. – 112 с.
9. Базарова Ж.Г., Непомнящих А.И., Козлов А.А. и др. Термоллюминесцентные свойства бората магния, активированного диспрозием ( $MgB_4O_7:Dy$ ) // Вестник Бурятского госуниверситета. – 2007. – Вып. 3. – С. 6-9
10. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 1. Двойные системы. – Л.: Наука, 1969. – 822 с.

11. Wu L., Chen X.L., Tu Q.Y. and oth. Phase relations in the system LiO–MgO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // J. of Alloys and Compounds. – 2002. – V.333. – P. 154-158

12. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallographica. – 1976. – V.A32. – P. 751-767

Субанакон Алексей Карпович, кандидат химических наук, младший научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, subanakov@mail.ru

Базаров Баир Гармаевич, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой 6, jbaz@binm.bscnet.ru

Чимитова Ольга Доржицыреновна, инженер, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8, chimitova\_od@mail.ru

Базарова Жибзема Гармаевна, доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой 6, jbaz@binm.bscnet.ru

Subanakov Alexey Karpovich, candidate of chemical sciences, junior researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6

Bazarov Bair Garmaevich, Doctor of Physics and Mathematics, senior researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6.

Chimitova Olga Dorzhitsirenovna, candidate of chemistry, ingeneer, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6

Bazarova Zhibzema Garmaevna, Doctor of Chemistry, Head of Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova, St., 6

УДК 546.776:546.36:546.6:546.824

© Ж.Г. Базарова, С.Г. Доржиева, Б.Г. Базаров

## НОВАЯ ГРУППА ТРОЙНЫХ ТИТАНО-МОЛИБДАТОВ CsRTi<sub>0.5</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (R = Fe, Cr, In): СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №11-08-00681а)  
и гранта Президиума РАН по Программе №8*

*Методом твердофазных реакций впервые получены тройные молибдаты состава CsRTi<sub>0.5</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (1:1:1) (R = Fe, Cr, In), исследована температурная зависимость электропроводности соединений.*

*Ключевые слова: молибдаты, твердофазные реакции, электропроводность.*

Z.G. Bazarova, S.G. Dorzhieva, B.G. Bazarov

## NEW GROUP OF TRIPLE TITAN-MOLYBDATES CsRTi<sub>0.5</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (R = Fe, Cr, In): SYNTHESIS AND PROPERTIES

*For the first time the triple molybdates of CsRTi<sub>0.5</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (1:1:1) composition (R = Fe, Cr, In) are obtained by the method of solid-phase reactions and the temperature dependence of electric conductivity of compounds is investigated.*

*Keywords: molybdates, solid-phase reactions, electric conductivity*

В настоящее время поиск многофункциональных материалов с ценными физико-химическими свойствами является одной из актуальных задач химического материаловедения. Интерес многих исследователей направлен на создание различных форм сложных молибдатов. Проведены исследования по фазообразованию в двойных и тройных молибдатных системах с различным сочетанием катионов [1-4]. Получены сложные молибдаты различных составов, для многих из них выращены монокристаллы и расшифрованы кристаллические структуры. Изменение размерных характеристик катионов позволит синтезировать принципиально новые по составу, строению и свойствам сложные соединения и существенно расширить области их применения.

Цель работы – синтез и изучение электрических и термических свойств тройных молибдатов состава CsRTi<sub>0.5</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (1:1:1) (R = Fe, Cr, In).



### Экспериментальная часть

Тройные молибдаты состава CsRTi<sub>0.5</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (1:1:1) (R = Fe, Cr, In) получали методом твердофазных реакций из средних молибдатов и оксида титана (IV) марки АК (99.9 мас.% осн. вещества), параметры тетрагональной сингонии которого равны  $a = 3.783 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.51 \text{ \AA}$ . Молибдаты трехвалентных элементов получали из оксидов соответствующих элементов (99.9 мас.% осн. вещества) и MoO<sub>3</sub> путем ступенчатого отжига при 400–850 °С в течение 100 ч. Поскольку молибдат цезия гигроскопичен реактив Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> («х.ч.») предварительно прокаливался при 850 °С в течение 12 ч. Во избежание потерь MoO<sub>3</sub> за счет возгонки, прокаливание начинали с 400 °С.

Молибдаты состава CsRTi<sub>0.5</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (R = Fe, Cr, In) получали в результате многостадийного отжига при температурах от 565 до 580 °С в течение 100 ч. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Advance D8 фирмы Bruker AXS (CuK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор). Вычисление и уточнение параметров элементарных ячеек синтезированных тройных молибдатов выполнены по однозначно проиндцированным линиям порошковых рентгенограмм по монокристалльным данным изоструктурного соединения CsAlZr<sub>0.5</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [4] с использованием программы TOPAS-4.

Данное соединение кристаллизуется в тригональной сингонии, пространственная группа  $R\bar{3}$ , Z=6. Трехмерный смешанный каркас структуры образован MoO<sub>4</sub>-тетраэдрами, соединяющимися через общие O-вершины с октаэдрами (Al,Zr)O<sub>6</sub>. Атомы цезия занимают большие полости каркаса.

Термические и электрические свойства тройных молибдатов изучены на физическом факультете МГУ им. Ломоносова Субанаквым А.К. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) проведена на термоанализаторе NETZSCH STA 449 C (Jupiter). Величина навески составляла 4-12 мг, скорость подъема температуры 20 К/мин. Образцом сравнения служил прокаленный Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Электрические свойства синтезированных фаз изучены на поликристаллических образцах сформированных в таблетки площадью 32-40 мм<sup>2</sup> и толщиной ~ 2-3 мм, приготовленных прессованием при давлении 10 МПа. Далее таблетки отжигали при максимально возможной температуре (2/3 от T<sub>пл</sub>). Электрические данные получены с помощью моста TESLA BM 431 E на частоте 1МГц в интервале температур 25-700 °С с использованием серебряных или платиновых электродов.

### Результаты и обсуждение

Методом твердофазных реакций синтезированы новые тройные молибдаты состава CsRTi<sub>0.5</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (1:1:1) (R = Fe, Cr, In), разработаны оптимальные условия синтеза. Методом Ритвельда по известному аналогу CsAlZr<sub>0.5</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> проиндцированы рентгенограммы, которые показали образование однофазных продуктов, определены параметры элементарной ячейки (рис. 1, табл. 1).

Таблица 1

Кристаллографические характеристики соединений (пр. гр.  $R\bar{3}$ , Z=6)

Соединение	Параметры элементарной ячейки		
	a, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>
CsCrTi <sub>0.5</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	12.774(1)	11.916(1)	1684.0(2)
CsFeTi <sub>0.5</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	12.905(1)	12.046(1)	1737.4(1)
CsInTi <sub>0.5</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	12.980(1)	11.941(1)	1742.6(2)
CsAlZr <sub>0.5</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	12.9441(2)	12.0457(4)	1747.8(1)

Таблица 2

Электрические свойства тройных молибдатов CsCr(Fe)Ti<sub>0.5</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Соединение	t, °С	σ, См/см
CsCrTi <sub>0.5</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	90-478	0.1·10 <sup>-5</sup> -0.9·10 <sup>-5</sup>
	480-499	0.1·10 <sup>-5</sup> -0.8·10 <sup>-4</sup>
	505-527	0.1·10 <sup>-3</sup> -0.9·10 <sup>-3</sup>
	535-589	0.1·10 <sup>-2</sup> -0.2·10 <sup>-2</sup>
CsFeTi <sub>0.5</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	44-554	0.2·10 <sup>-5</sup> -0.9·10 <sup>-5</sup>
	558-655	0.1·10 <sup>-4</sup> -0.2·10 <sup>-4</sup>

Электрические свойства тройных молибдатов связаны с их структурными особенностями. По данным изоструктурного соединения CsAlZr<sub>0.5</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> кристаллическая структура представляет со-

бой трехмерный смешанный каркас, образованный тремя типами полиэдров: Мо-тетраэдрами, соединяющимися с октаэдрами (Al,Zr)O<sub>6</sub> через общие O-вершины и CsO<sub>12</sub>-полиэдрами. Эти Cs-полиэдры заполняют в структуре различным образом ориентированные каналы большого сечения. Отсюда следует, что при заселенности каналов в каркасных структурах такого типа соответствующими катионами с подходящими ионными радиусами могут реализовываться условия для ионного транспорта.

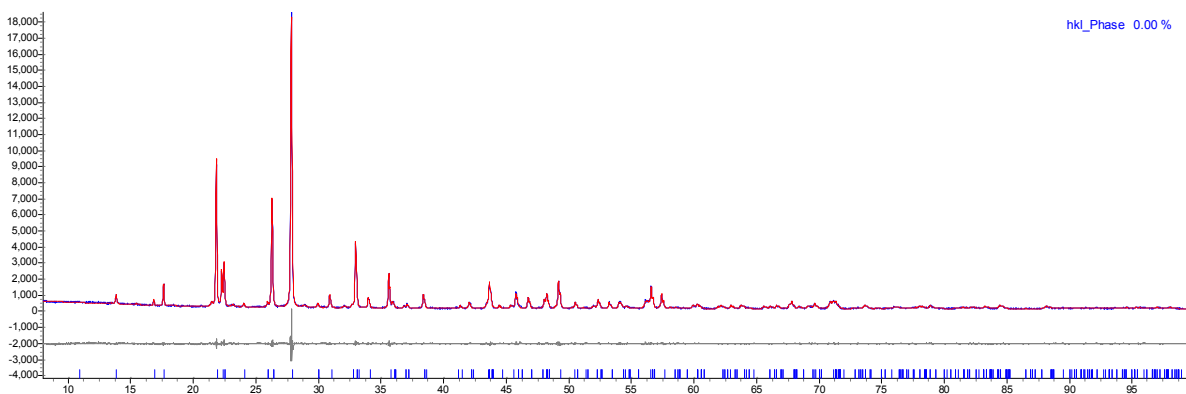
На рис. 2, 3 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и проводимости изученных соединений. Значения величин на оси ординат позволяют судить о порядке проводимости  $\sigma$  при определенном значении температуры. Результаты исследований CsCrTi<sub>0.5</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> показывают, что с повышением температуры диэлектрическая проницаемость и проводимость, увеличиваются плавно до 470°C, далее наблюдается резкое возрастание: зависимость  $\epsilon(T)$  испытывает скачок диэлектрической проницаемости при 530°C, проводимость  $\sigma$  увеличивается на 2 порядка от 10<sup>-4</sup> до 10<sup>-2</sup> (рис. 2, табл. 2). Такой скачкообразный переход имеет место, если ему сопутствует возникновение структуры, обеспечивающей аномально быструю трехмерную диффузию катионов [5]. При относительно низких температурах измерения (до 470°C) в образцах тройных молибдатов наблюдается смешанная электронно-ионная проводимость, при повышении температуры от 470°C и выше наблюдается преимущественно ионная проводимость.

Электрические свойства полученных соединений представлены в табл. 2. Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии в режиме нагревания имеют несколько эндотермических эффектов (табл. 3).

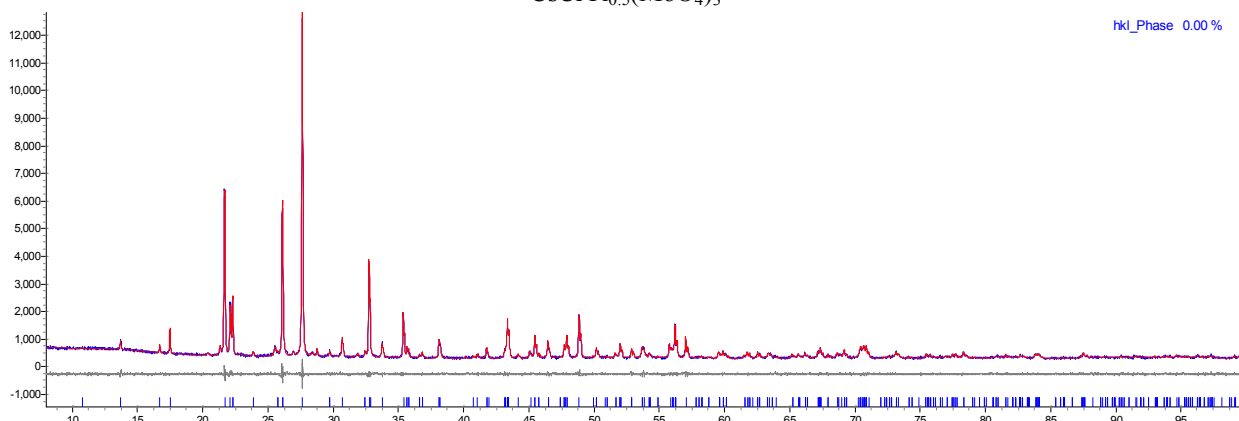
Таблица 3

*Термические характеристики тройных молибдатов*

Соединение	T <sub>фаз.перех.</sub> , °C	T <sub>пл.</sub> , °C
CsCrTi <sub>0.5</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	463.1 603.7	746.4
CsFeTi <sub>0.5</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	523.6	736.3
CsInTi <sub>0.5</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	523.9	749.7



CsCrTi<sub>0.5</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>



CsFeTi<sub>0.5</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

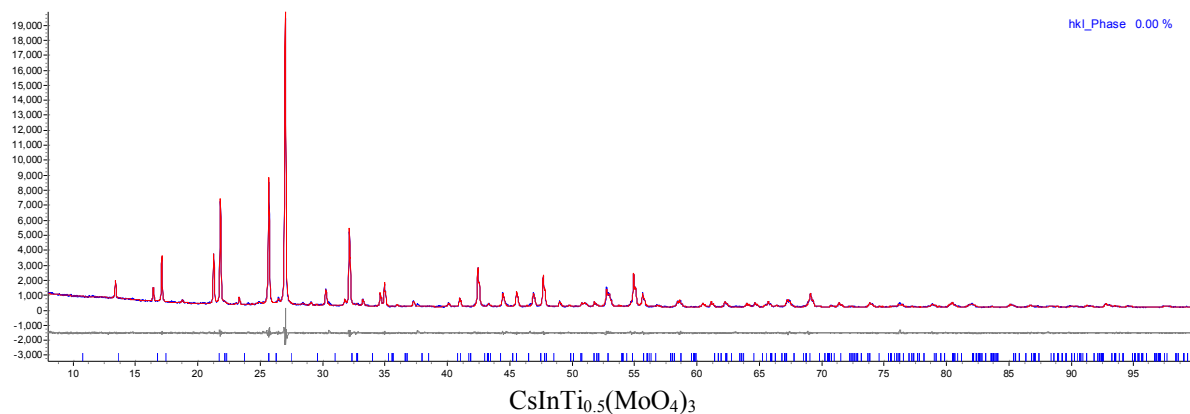


Рис. 1. Дифрактограммы соединений  $\text{CsRTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$  (1:1:1) (R = Cr, Fe, In)

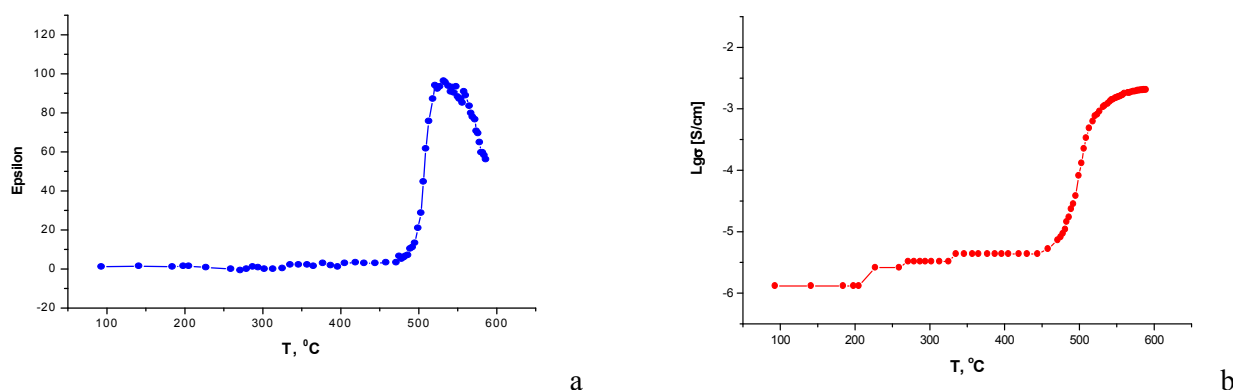


Рис. 2. Температурные зависимости: а) диэлектрической проницаемости; б) проводимости тройного молибдата  $\text{CsCrTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$

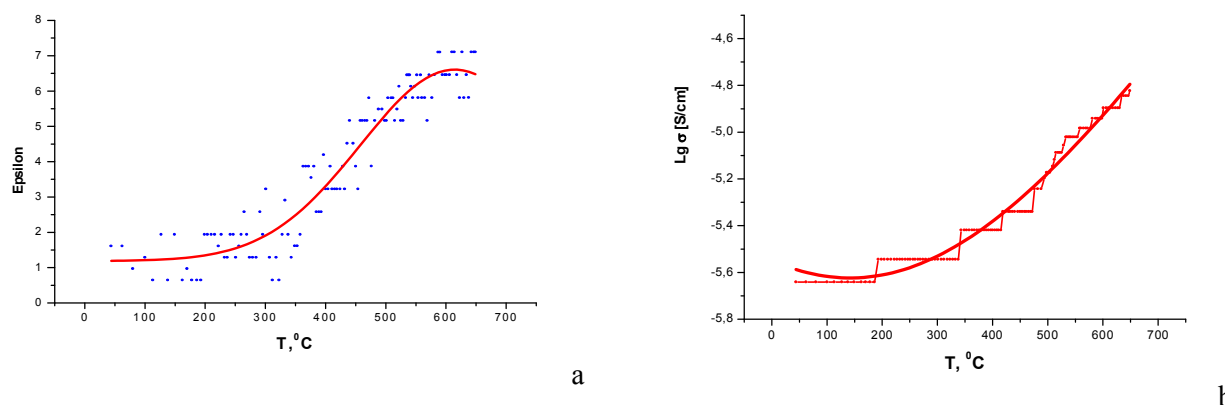


Рис. 3. Температурные зависимости: а) диэлектрической проницаемости; б) проводимости тройного молибдата  $\text{CsFeTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$

Таким образом, нами впервые получены тройные молибдаты состава  $\text{CsRTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$  (1:1:1) (R = Fe, Cr, In), определены их кристаллографические и термические характеристики, изучены электрические свойства. Соединения испытывают фазовые переходы, которые сопровождаются скачком проводимости и диэлектрической проницаемости и подтверждаются наличием эндотермических эффектов на термограммах. Следует отметить, что соединение  $\text{CsCrTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$  обладает высоким значением проводимости  $0,1-0,2 \cdot 10^{-2}$ , сравнимым с электропроводностью натриевых проводников типа NASICON [6], а характер зависимости диэлектрической проницаемости от температуры позволяет предположить сегнетоэлектрические свойства данного соединения.

## Литература

1. Чимитова О.Д., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф. и др. Синтез, кристаллическая структура и электрические свойства нового тройного молибдата  $Rb_5NdHf(MoO_4)_6$  // Изв. РАН. Серия химич. – 2007. – №11. – С. 2063-2066.
2. Романова Е.Ю. Новые двойные и тройные молибдаты в системах  $Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  и  $K_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  ( $Ln=La-Lu, Y$ ): автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Иркутск: Изд-во Иркутского государственного университета, 2007. – 22 с.
3. Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г. Фазовые диаграммы систем  $Tl_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ , где  $Ln=La-Lu$  в субсолидусной области // Журн. неорган. химии. – 2008. – Т.53, №11. – С. 1910-1916.
4. Намсараева Т.В., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф. и др. Фазовое равновесие в системе  $Cs_2MoO_4-Al_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$  в субсолидусной области кристаллическая структура нового тройного молибдата  $Cs(AlZr_{0.5})(MoO_4)_3$  // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т.55, №2. – С. 244-249
5. Третьяков Ю.Д., Путьяев В.И. Введение в химию твердофазных материалов. – М.: Наука, 2006. – 400 с.
6. Goodenough J.B., Hong H.Y., Kafalas J.A. Fast  $Na^+$ -ion transport in skeleton structures // Mat. Res. Bull. – 1976. – V.11. – P. 203-220.

Базарова Жибзема Гармаевна, доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой 6, jbaz@binm.bscnet.ru

Доржиева Сэсэгма Гэлэгжамсуевна, кандидат химических наук, научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой 6, sdorz@binm.bscnet.ru

Базаров Баир Гармаевич, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой 6, jbaz@binm.bscnet.ru

Bazarova Zhibzema Garmaevna, Doctor of Chemistry, Head of Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6

Dorzhiyeva Sesegma Gelegzhamsuevna, candidate of chemical sciences, senior researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6

Bazarov Bair Garmaevich, Doctor of Physics and Mathematics, senior researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6

УДК 553.637

© Б.Г. Базаров, В.Г. Гроссман, Ж.Г. Базарова

### НОВАЯ ГРУППА НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ БОРАТОВ СОСТАВА $MCsAl_2B_2O_7$ ( $M = K, Cs, Tl$ )

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №04-03-32714а, №11-03-00867а и №11-08-00681а и гранта Президиума РАН по программе №8*

*Получены новые бораты состава  $Cs_2Al_2B_2O_7$  (тригональная сингония, пр. гр.  $P321$ ) и  $MCsAl_2B_2O_7$  ( $M = K, Tl$ ).*

*Ключевые слова: синтез, бораты.*

B.G. Bazarov, V.G. Grossman, Zh.G. Bazarova

### NEW GROUP OF NONLINEAR OPTICAL BORATES OF $MCsAl_2B_2O_7$ COMPOSITION ( $M = K, Cs, Tl$ )

*New borates of  $Cs_2Al_2B_2O_7$  composition (trigonal syngony, space group  $P321$ ) and  $MCsAl_2B_2O_7$  ( $M = K, Tl$ ) are obtained.*

*Keywords: synthesis, borates.*

Исследования в области соединений бора продолжаются больше 50 лет. Это связано с их богатой структурной химией и интересными физическими свойствами [1-6]. Как правило, свойства боратов связывают со структурой их бор-кислородных каркасов, основными «строительными» единицами которых являются анионные группы  $(B_3O_6)^{3-}$ ,  $(B_3O_7)^{5-}$  и  $(BO_3)^{3-}$ . В настоящее время известны соединения  $M_2Al_2B_2O_7$  ( $M = Na, K, Rb$ ), а также соединения с различным сочетанием щелочных металлов  $(K_{1-x}Na_x)Al_2B_2O_7$  ( $0 \leq x < 0.6$ ) и  $K_{2(1-x)}Rb_{2x}Al_2B_2O_7$  ( $0 < x < 0.75$ ) [7-13]. С увеличением ионного радиуса

щелочного металла структура  $M_2Al_2B_2O_7$  изменяется от тригональной сингонии ( $Na_2Al_2B_2O_7$  (P31c) и  $K_2Al_2B_2O_7$  (P321)) к моноклинной ( $Rb_2Al_2B_2O_7$  (P2<sub>1</sub>/c)) [7-11].  $K_2Al_2B_2O_7$  имеет нецентросимметричную структуру и проявляет хорошие нелинейные оптические свойства, в то время как два других – центросимметричны.

Разнообразные структурные типы в этой серии составов вдохновляют нас на дальнейшее исследование боратов  $M_2Al_2B_2O_7$  ( $M = Li, Cs$ ), где литий это металл с наименьшим ионным радиусом, а цезий с наибольшим, а также сочетания этих щелочных металлов с другими одновалентными металлами. Поэтому целью нашей работы является получение боратов  $LiMA_2B_2O_7$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl$ ) и  $CsMA_2B_2O_7$  ( $M = Na, K, Cs, Tl$ ).

Достижение равновесия контролировали рентгенографически на порошковом автоматическом дифрактометре D8 Advance фирмы "Bruker" ( $CuK_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор, максимальный угол  $2\theta = 90^\circ$ , шаг сканирования  $0,01-0,02^\circ$ , экспозиция 1 с в каждой точке).

Соединение  $Li_2Al_2B_2O_7$  не удалось получить в чистом виде. Наряду с фазой изоструктурной  $K_2Al_2B_2O_7$  образуется соединение  $LiAl_7B_4O_{17}$ . Было проведено несколько опытов для того, чтобы улучшить чистоту получаемого соединения, но это не привело к положительному результату. В первом опыте в качестве исходных реактивов использовали  $Li_2CO_3$  (х.ч.),  $Al_2O_3$  (ч.д.а.),  $H_3BO_3$  (о.с.ч.), во втором  $Li_2CO_3$  (х.ч.),  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (ч.),  $H_3BO_3$  (о.с.ч.), в третьем  $Li_2CO_3$  (х.ч.),  $Al_2O_3$  (ч.д.а.),  $B_2O_3$  (х.ч.), в четвертом  $Li_2CO_3$  (х.ч.),  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (ч.),  $B_2O_3$  (х.ч.), а также меняли режимы отжига, связанные с медленным и резким повышением температуры. Замещение лития на натрий, калий, рубидий, цезий и таллий не способствовало уменьшению примеси  $LiAl_7B_4O_{17}$ .

Образец  $Cs_2Al_2B_2O_7$  синтезировали твердофазной реакцией используя стехиометрическую смесь  $CsNO_3$  (ч.д.а.),  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (ч.) и  $H_3BO_3$  (о.с.ч.). Отжиг смеси проводили ступенчато для того, чтобы избежать выброс реактивов из-за энергичного выделения  $CO_2$ ,  $NO_2$ ,  $O_2$  и  $H_2O$ :  $120^\circ C - 1$  ч,  $150^\circ C - 1$  ч,  $220^\circ C - 3$  ч,  $300^\circ C - 5$  ч,  $350^\circ C - 15$  ч, перетираие;  $400^\circ C - 7$  ч,  $450^\circ C - 40$  ч,  $500^\circ C - 40$  ч,  $800^\circ C - 48$  ч,  $850^\circ C - 48$  ч. При температуре  $500^\circ C$  впервые получен цезий-алюминиевый борат изоструктурный  $K_2Al_2B_2O_7$  (тригональная сингония, пр.гр. P321), а при  $850^\circ C$ , синтезирована моноклинная модификация  $Cs_2Al_2B_2O_7$ , пр. гр. P2<sub>1</sub>/c [14].

Замещение цезия на натрий не привело к получению нового соединения. На рентгенограмме присутствуют две фазы изоструктурные  $K_2Al_2B_2O_7$  и  $Na_2Al_2B_2O_7$ . Замещение цезия на калий и таллий способствовало получению фазы изоструктурной  $Cs_2Al_2B_2O_7$  (моноклинная сингония, пр. гр. P2<sub>1</sub>/c) (рис.)

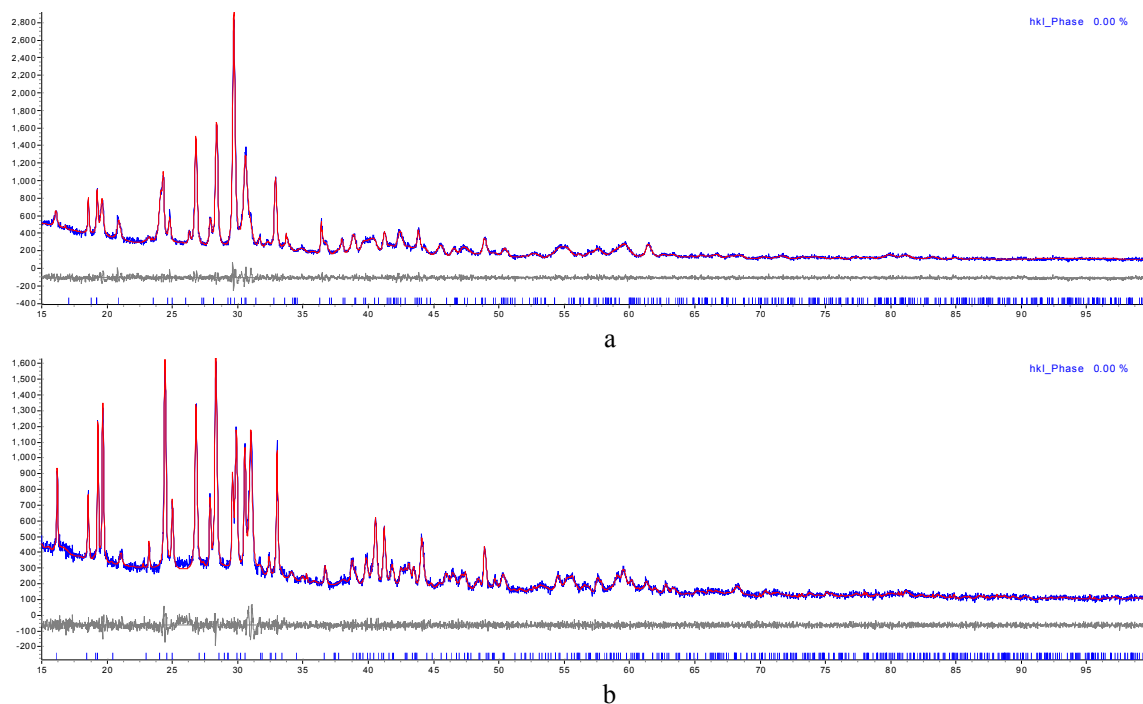


Рис. Дифрактограммы  $KCsAl_2B_2O_7$  (a) и  $TlCsAl_2B_2O_7$  (b)

Индицирование  $\text{KCsAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$  и  $\text{TlCsAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$  проводили по монокристалльным данным  $\text{Cs}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$  [14], с помощью программы TOPAS-4. Результаты индицирования представлены в табл.

Таблица

*Кристаллографические характеристики боратов*

Соединение	Параметры элементарной ячейки				
	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	$\beta$ , °	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>
$\text{KCsAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$	7.264 (1)	6.535(1)	9.489(2)	116.3(1)	403.83
$\text{TlCsAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$	6.777(7)	7.124(5)	9.631(1)	115.7(1)	419.00

Литература

1. Wu B.C., Tang D.Y., Ye N., Chen C.T. Linear and nonlinear optical properties of the  $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$  (KBBF) crystal // *Opt. Mater.* – 1996. – V.5. – P. 105–109.
2. Kaindl R., Oeckler O., Huppertz H. A new structure type of  $\text{Re}_4\text{B}_4\text{O}_{11}\text{F}_2$ : High-pressure synthesis and crystal structure of  $\text{La}_4\text{B}_4\text{O}_{11}\text{F}_2$  // *J. Solid State Chem.* – 2010. – V.183. – P. 1970–1979.
3. Wang S.C., Ye N., Li W., Zhao D.  $\text{K}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{Cl}$ : a new structure analogous to perovskite with a large second harmonic generation response and deep UV absorption edge // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V.132. – P. 8779–8786.
4. Wang Y.G., Li R.K.  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}_7$ : A transparent nonlinear optical crystal with frustrated magnetism // *J. Solid State Chem.* – 2010. – V.183. – P. 1221–1225.
5. Hu Z.-G., Yoshimura M., Mori Y., Sasaki T. Design and growth of new NLO crystals for UV light generation // *J. Cryst. Growth* – 2005. – V.275. – P. 232–239.
6. Chen C., Lin Z., Wang Z. The development of new borate-based UV nonlinear optical crystals // *Appl. Phys.* – 2005. – B80. – P. 1–25.
7. Hu Z.-G., Higashiyama T., Yoshimura M. and oth. Redetermination of the crystal structure of dipotassium di-aluminium borate,  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , a new non-linear optical material // *Z. Kristallog.* – 1999. – NCS 214. – P. 433–434.
8. Hu Z.-G., Higashiyama T., Yoshimura M. and oth. A new nonlinear optical borate  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (KAB) // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1998. – V.37. – L.1093–1094.
9. Ye N., Zeng W., Jiang J. and oth. New nonlinear optical crystal  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ . // *J. Opt. Soc.* – 2000. – V.17 (5). – P. 764–768.
10. He M., Chen X.L., Zhou T. and oth. Crystal structure and infrared spectra of  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$  // *J. Alloys Compd.* – 2001. – V. 327. – P. 210–214.
11. Kissick J.L., Keszler D.A.  $\text{Rb}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$  // *Acta Cryst.* – 2002. – V.58. – P. 85–87.
12. He M., Chen X., Okudera H., Simon A.  $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$  with  $0 \leq x < 0.6$ : A Promising Nonlinear Optical Crystal // *Chem. Mater.* – 2005. – V.17. – P. 2193–2196.
13. Grossman V.G., Bazarov B.G., Atuchin V.V. и др.  $\text{K}_{2(1-x)}\text{Rb}_{2x}\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ,  $0 < x < 0.75$ : Nonlinear optical borates // *Intern. Conf. for “Minerals and Materials”*. – 2011. – Ulaanbaatar, Mongolia. – P. 90–92.
14. Feng K., Yin W., Yao J., Wu Y. Synthesis, structural characterization and optical properties of a new cesium aluminum borate,  $\text{Cs}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$  // *J. Solid State Chem.* – 2011. – V.184. – P. 3353–3356.

Базаров Баир Гармаевич, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8

Гроссман Виктория Георгиевна, кандидат химических наук, младший научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8, grossmanv@mail.ru

Базарова Жибзема Гармаевна, доктор химических наук, зав. лабораторией оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8, jbaz@binm.bsnet.ru

Bazarov Bair Garmaevich, Doctor of Physics and Mathematics, senior researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6

Grossman Viktoria Georgievna, candidate of chemical sciences, junior researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6

Bazarova Zhibzema Garmaevna, Doctor of Chemistry, Head of Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6

## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТНЫХ СИСТЕМАХ $Rb_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ ( $Ln = La-Lu$ )

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №11-08-00681а и гранта Президиума РАН по Программе №8*

*Методом рентгенофазового анализа были исследованы системы  $Rb_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ , где  $Ln = La-Lu$  в субсолидусной области 550-600°C. Выявлены квазибинарные разрезы и проведена триангуляция. Впервые получены тройные молибдаты составов  $Rb_3LnZr(MoO_4)_6$ ,  $Rb_2LnZr_2(MoO_4)_{6.5}$ ,  $RbLnZr_{0.5}(MoO_4)_3$ .*

*Ключевые слова: фазовые равновесия, рубидий, цирконий, лантаноиды, молибдат.*

B.G. Bazarov, L.I. Gongorova, Zh.G. Bazarova

## PHASE FORMATION IN TRIPLE MOLIBDATE SYSTEMS $Rb_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ ( $Ln = La-Lu$ )

*The triple solid systems  $Rb_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$  ( $Ln = La-Lu$ ) were investigated by X-ray diffraction method, in subsolidus area of 550-600°C. Quasibinary cuts are revealed and the triangulation is carried out. For the first time triple molibdates  $Rb_3LnZr(MoO_4)_6$ ,  $Rb_2LnZr_2(MoO_4)_{6.5}$ ,  $RbLnZr_{0.5}(MoO_4)_3$  are obtained.*

*Keywords: phase equilibrium, rubidium, zirconium, lanthanides, molibdate.*

Изучение фазообразования в тройных молибдатных системах представляет теоретический и практический интерес, позволяя раскрыть характер фазообразования в системах в зависимости от кристаллохимических свойств исходных соединений. Ранее нами были исследованы молибдатные системы с участием одно-, трехвалентных (РЗЭ) элементов и гафния [1, 2]. Целью настоящей работы явилось изучение возможности образования сложных молибдатов в системах  $Rb_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ , где  $Ln = La-Lu$ .

Исходные молибдаты рубидия и циркония готовили из соответствующего карбоната (о.с.ч.), оксида циркония (х.ч.) и триоксида молибдена (ч.д.а.). Молибдаты лантаноидов получали из соответствующих оксидов (99.9% основного вещества) и  $MoO_3$ . Образцы для исследования тройных солевых систем готовили по обычной керамической технологии. Тщательно растертые смеси стехиометрических количеств исходных компонентов ступенчато отжигали при температурах от 350°C до 620°C с многократным перетирированием. Достижение равновесия контролировали рентгенографически на дифрактометре Advance D8 фирмы Bruker с  $CuK_{\alpha}$ -излучением.

С учетом литературных данных по двойным ограняющим системам методом «пересекающихся разрезов» была исследована субсолидусная область тройных солевых систем  $Rb_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ , где  $Ln = La-Lu$ : исследования взаимодействий в тройных молибдатных системах проводилось в два этапа. На первом этапе определялся фазовый состав точек пересечения всех возможных разрезов. Затем изучались квазибинарные разрезы во всей области концентраций через 5-10 мол.%. По данным РФА проведена триангуляция систем. По характеру фазовых равновесий тройные солевые системы  $Rb_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$  можно разделить на 6 групп: I – La; II – Ce–Nd; III – Sm–Gd; IV – Tb; V – Dy, Ho; VI – Er–Lu, что является результатом изменения характера фазообразования в двойных ограняющих системах с участием молибдатов редкоземельных элементов – молибдата циркония и наличия или отсутствия тройных молибдатов в системах  $Rb_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ .

В литературе подробно описаны системы, ограняющие наш концентрационный треугольник [3-6]. На ограняющей стороне  $Rb_2MoO_4-Zr(MoO_4)_2$  образуются две инконгруэнтно плавящиеся фазы составов  $Rb_8Zr(MoO_4)_6$  (4:1) и  $Rb_2Zr(MoO_4)_3$  (1:1) [3]. Известно, что в системе  $Rb_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3$  существуют двойные молибдаты  $RbLn(MoO_4)_2$  (1:1) [4] и  $Rb_5Ln(MoO_4)_4$  (5:1) [5]. В системах  $Ln_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$  образуются соединения составов 1:3 для  $Ln = La-Tb$ , 1:2 для  $Ln = Sm-Ho$ , 1:1 для  $Ln = Tb-Lu$  [6].

Тройная система  $Rb_2MoO_4-La_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$  относится к первой группе, отличительной особенностью является незначительная область гомогенности (~8%) двойного молибдата  $La_2Zr_3(MoO_4)_9$

(1:3). В системе образование тройных молибдатов не наблюдается. Характер триангуляции системы представлен на рис. 1, в результате треугольник разбивается на шесть вторичных треугольников.

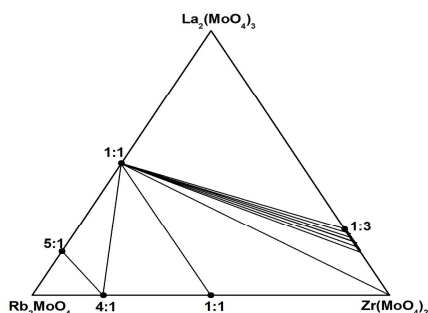


Рис. 1. Фазовые равновесия в системе  $Rb_2MoO_4-La_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$  в субсолидусной области 550-600°C

Система  $Rb_2MoO_4-Nd_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$  рассматривается в качестве представителя систем второй группы. При детальном исследовании неквазибинарного разреза  $Rb_5Ln(MoO_4)_4-Zr(MoO_4)_2$  было выявлено образование новой фазы состава  $Rb_5LnZr(MoO_4)_6$  (5:1:2) ( $S_1$ ). Полученное соединение находится в равновесии с  $RbLn(MoO_4)_2$ ,  $Rb_2Zr(MoO_4)_3$  и  $Rb_8Zr(MoO_4)_6$ . На пересечении разрезов  $Ln_2(MoO_4)_3-Rb_2Zr(MoO_4)_3$  и  $RbLn(MoO_4)_2-Zr(MoO_4)_2$  образуется новое соединение  $RbLnZr_{0.5}(MoO_4)_3$  (1:1:1) ( $S_2$ ). На рис. 2 представлена триангуляция тройной солевой системы  $Rb_2MoO_4-Nd_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ . В результате триангуляции концентрационный треугольник неодимовой системы разбивается на десять вторичных треугольников. Характер фазовых соотношений в остальных системах этой группы аналогичен.

Представитель третьей группы – система  $Rb_2MoO_4-Sm_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ . По результатам РФА точек пересечения всех возможных разрезов выявлены квазибинарные разрезы:  $Rb_5Ln(MoO_4)_4-Rb_8Zr(MoO_4)_6$ ,  $Rb_8Zr(MoO_4)_6-RbLn(MoO_4)_2$ ,  $Rb_2Zr(MoO_4)_3-RbLn(MoO_4)_2$ ,  $RbLn(MoO_4)_2-Ln_2Zr_2(MoO_4)_7$ ,  $RbLn(MoO_4)_2-Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ . В данной группе систем также как и в системах с  $Ln = Ce-Nd$ , образуется тройной молибдат состава  $Rb_5LnZr(MoO_4)_6$  (5:1:2) ( $S_1$ ), однако, имеется отличие – вместо соединения состава  $RbLnZr_{0.5}(MoO_4)_3$  (1:1:1) образуется соединение  $Rb_2LnZr_2(MoO_4)_{6.5}$  (2:1:4) ( $S_2$ ) (рис. 3).

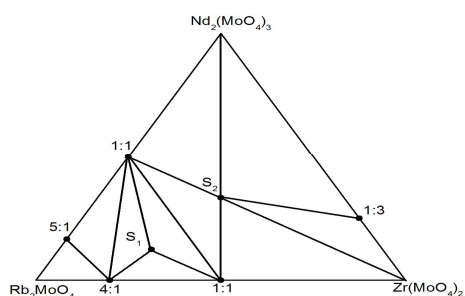


Рис. 2. Фазовые равновесия в системе  $Rb_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$  ( $Ln=Ce-Nd$ ),  $S_1 - Rb_5LnZr(MoO_4)_6$ ;  $S_2 - RbLnZr_{0.5}(MoO_4)_3$  в субсолидусной области 550-620°C

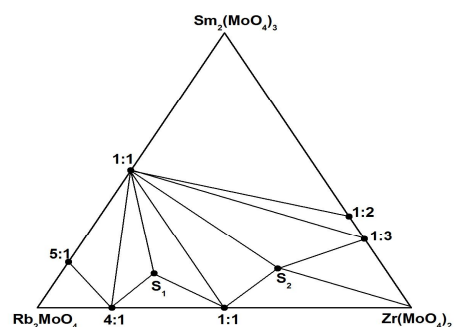


Рис. 3. Фазовые равновесия в системе  $Rb_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$  ( $Ln = Sm-Gd$ ),  $S_1 - Rb_5LnZr(MoO_4)_6$ ;  $S_2 - Rb_2LnZr_2(MoO_4)_{6.5}$  в субсолидусной области 550-620°C



В тройных солевых системах, относящихся к остальным группам  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ , где  $\text{Ln} = \text{Tb--Lu}$ , реализуются те же составы тройных молибдатов 5:1:2 и 2:1:4, однако характер фазообразования отличается от предыдущей группы рис. 4-6. В системе  $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$  наблюдается образование трех двойных молибдатов составов 1:1 (область гомогенности 15%), 1:2 и 1:3. Концентрационный треугольник  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Tb}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$  разбивается триагулирующими секущими на двенадцать частных фазовых треугольников (рис. 4).

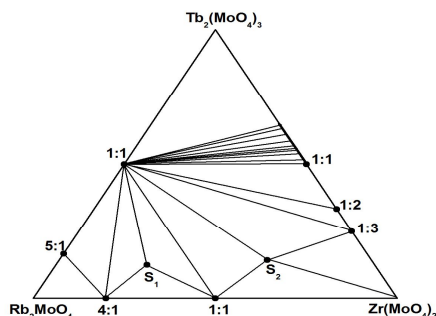


Рис. 4. Фазовые равновесия в системе  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Tb}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $S_1 - \text{Rb}_5\text{LnZr}(\text{MoO}_4)_6$ ;  $S_2 - \text{Rb}_2\text{LnZr}_2(\text{MoO}_4)_{6,5}$  в субсолидусной области 550–620°C

В отличие от системы с молибдатом тербия, для  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{Ln} = \text{Dy, Ho}$ ) не характерно образование соединения  $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$  (1:3) и система разбивается на одиннадцать вторичных треугольников (рис. 5).

В двойных системах, с лантаноидами конца ряда  $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{Ln} = \text{Er--Lu}$ ), образуется одно соединение состава  $\text{Ln}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$  (1:1), с областью гомогенности ~15%. По результатам РФА точек пересечения всевозможных разрезов выявлено 11 квазибинарных разрезов, разбивающих систему на 10 вторичных треугольников (рис. 6).

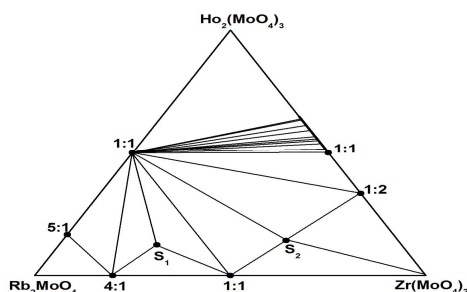


Рис. 5. Фазовые равновесия в системе  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{Ln} = \text{Dy, Ho}$ ),  $S_1 - \text{Rb}_5\text{LnZr}(\text{MoO}_4)_6$ ;  $S_2 - \text{Rb}_2\text{LnZr}_2(\text{MoO}_4)_{6,5}$  в субсолидусной области 550–620°C

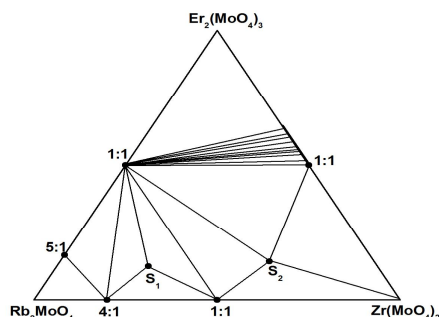


Рис. 6. Фазовые равновесия в системе  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{Ln} = \text{Er--Lu}$ ),  $S_1 - \text{Rb}_5\text{LnZr}(\text{MoO}_4)_6$ ;  $S_2 - \text{Rb}_2\text{LnZr}_2(\text{MoO}_4)_{6,5}$  в субсолидусной области 550–620°C

Тройные молибдаты состава  $Rb_5LnZr(MoO_4)_6$  (5:1:2) были получены в температурном интервале 560-600°C в течение 70-100 ч. Они изоструктурны молибдату  $Rb_5ErHf(MoO_4)_6$  – тригональная сингония, пространственная группа  $R\bar{3}c$  [7]. Синтез молибдатов состава  $Rb_2LnZr_2(MoO_4)_{6.5}$  (2:1:4) и  $RbLnZr_{0.5}(MoO_4)_3$  (1:1:1) проводился при температуре 600–620°C, длительность отжига 100-150 ч.

Индицирование порошкограмм тройных молибдатов состава 5:1:2 проводили по монокристалльным данным изоструктурного соединения  $Rb_5ErHf(MoO_4)_6$ , с помощью программы «TOPAS 2-1». В табл. приведены параметры элементарных ячеек проиндицированных тройных молибдатов.

Таблица

*Кристаллографические характеристики тройных молибдатов  
 $Rb_5LnZr(MoO_4)_6$ , где  $Ln=Ce-Lu$  (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ,  $Z=6$ )*

Соединение	Параметры элементарной ячейки		
	a, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>
$Rb_5CeZr(MoO_4)_6$	10.767(1)	39.032(1)	3919
$Rb_5PrZr(MoO_4)_6$	10.772(1)	38.750(1)	3894
$Rb_5NdZr(MoO_4)_6$	10.758(1)	38.714(1)	3880
$Rb_5SmZr(MoO_4)_6$	10.755(1)	38.742(1)	3881
$Rb_5EuZr(MoO_4)_6$	10.774(1)	38.756(1)	3896
$Rb_5TbZr(MoO_4)_6$	10.772(1)	38.742(1)	3893
$Rb_5TmZr(MoO_4)_6$	10.752(1)	38.653(1)	3870

Литература

1. Чимитова О.Д., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф. и др. Синтез, кристаллическая структура и электрические свойства нового тройного молибдата  $Rb_5NdHf(MoO_4)_6$  // Изв. РАН. Серия химич. – 2007. – №11. – С. 2063-2066.
2. Романова Е.Ю. Новые двойные и тройные молибдаты в системах  $Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  и  $K_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  ( $Ln = La-Lu, Y$ ): автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Иркутск: Изд-во Иркутского государственного университета, 2007. – 22 с.
3. Клевцов П.В., Золотова Е.С., Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф. Синтез, термическая стабильность и кристаллическое строение двойных молибдатов рубидия с цирконием и гафнием // Журн. неорг. химии. – 1980. – Т.25, Вып.7. – С. 1844-1850.
4. Мохосоев М.В., Гетьман Е.И., Алексеев Ф.П. Двойные молибдаты щелочных и редкоземельных элементов состава  $MeLn(MoO_4)_2$  // Докл. АН СССР. – 1969. – Т.185, №2. – С.361-362.
5. Лазоряк Б. И., Ефремов В.А. О двойных молибдатах  $Me_5TR(MoO_4)_4$  // Кристаллография. – 1987. – Т.32, Вып. 2. – С.378-384.
6. Базарова Ж.Г., Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г. и др. Фазаобразование в системах  $Ln_2O_3-ZrO_2-MoO_3$  ( $Ln=La-Lu, Y, Sc$ ) // Журн. неорганической химии. – 2001. – Т.46, №1. – С. 146-149.
7. Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Чимитова О.Д. и др. Фазаобразование в системе  $Rb_2MoO_4-Er_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ . Кристаллическая структура нового тройного молибдата  $Rb_5ErHf(MoO_4)_6$  // Журн. неорганической химии. – 2006. – Т.51, №5. – С. 866-870.

Базаров Баир Гармаевич, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой 6.

Гонгорова Лариса Ивановна, аспирант, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой 6.

Базарова Жибзема Гармаевна, доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой 6, jbaz@binm.bscnet.ru

Bazarov Bair Garmaevich, Doctor of Physics and Mathematics, senior researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy, St., 6.

Gongorova Larisa Ivanovna, postgraduate student, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy, St., 6.

Bazarova Zhibzema Garmaevna, Doctor of Chemistry, Head of Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova, St., 6.

## СОРБЦИЯ ИОНОВ ЦЕРИЯ (III) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРИРОДНЫМ КЛИНОПТИЛОЛИТСОДЕРЖАЩИМ ТУФОМ

*Изучены равновесия и кинетика сорбции ионов церия (III) из сульфатных растворов природным клиноптилолитсодержащим туфом. Показано, что из разбавленных растворов (<0.003M) церий извлекается полностью. Определены кинетические параметры сорбционного процесса.*

Ключевые слова: природный цеолит, ионы церия (III), изотермы сорбции, кинетические закономерности.

N.M. Kozhevnikova

## SORPTION OF CERIUM (III) IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY NATURAL CLINOPTILOLITE-CONTAINING TUFF

*The equilibrium and kinetics of sorption of cerium (III) ions from sulfate solutions by a natural clinoptilolite-containing tuff are studied. It is shown that cerium is completely extracted from dilute solutions (<0.003 M). The kinetic parameters of the sorption process are determined.*

Keywords: natural zeolite, cerium ions, sulfate solutions, sorption isotherms, kinetic laws.

Природные цеолиты, модифицированные ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), перспективны для получения эффективных стимуляторов регенерационной терапии и биологически активных препаратов. Показано, что лечебный эффект достигается за счёт ионообменных и сорбционных свойств природных цеолитов, которые эффективны за счёт дренажного действия и на системном уровне стимулируют детоксикационные функции лимфатических структур [1]. Лантан и церий, введённые в матрицу цеолита, обладают нейропротекторным действием [2]. Методом сорбционной технологии разработаны эффективные нейропротекторные препараты на основе клиноптилолита Холинского месторождения и лантана [3]. Из [1, 3-5] следует, что сорбционная технология могла бы повысить биологическую активность природных цеолитов путём введения в матрицу цеолита ионов лантана и церия.

Ранее нами изучены равновесие и кинетика сорбции катионов лантана, неодима и самария морденит- и клиноптилолитсодержащим туфом [1, 4, 5]. На изотерме сорбции указанных ионов РЗЭ выявлено наличие максимумов, обусловленных взаимодействием в системе цеолит – ионы РЗЭ. Влияние природы РЗЭ на равновесие и кинетику сорбции требует более глубокого изучения закономерностей сорбции в системе цеолит – ионы редкоземельного элемента.

Цель настоящей работы – исследовать влияние на процессы сорбции ионов церия (III) клиноптилолитсодержащим туфом концентрации растворов, размера зерен сорбента и соотношения масс твердой и жидкой фаз.

### Экспериментальная часть

В качестве сорбента использовали клиноптилолитсодержащий туф следующего состава: масс. %: SiO<sub>2</sub> – 68.11, MgO – 2.65, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 12.84, CaO – 4.17, Na<sub>2</sub>O – 2.87, K<sub>2</sub>O – 2.47, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1.08, FeO – 0.35, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0.05, TiO<sub>2</sub> – 0.58, CuO – 0.003, Mn – 0.08, F – 0.002; Si/Al = 5.25 [1]. Содержание цеолита в породе определяли методом РСА с помощью ПЦЛ-2 [6], оно составило 61 мас. %.

Для исследования равновесия и кинетики поглощения ионов церия (III) клиноптилолитсодержащий туф измельчали на шаровой мельнице MC-23200 фирмы Simens, отбирали методом отсева фракцию зерен диаметром 0.25-0.5 и 1-2 мм, отделяли от пыли, высушивали при комнатной температуре 24 ч и отбирали навеску. Время высушивания 24 ч выбрано на основании трех контрольных взвешиваний через каждые 3 ч сушки. Исследование равновесия проводили в статических условиях в водных растворах Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> методом постоянных масс при комнатной температуре [6, 7]. Содержание ионов церия (III) анализировали фотометрическим методом с арсеназо III, отличающимся высокой чувствительностью и избирательностью [8]. Емкость поглощения рассчитывали по разности концентраций ионов церия (III) в растворе до и после сорбции из результата трех параллельных опытов, размах варьирования, нормированный на среднее арифметическое, не превышал 3%.

Равновесие сорбции церия (III) на клиноптилолитсодержащем туфе изучали в широком концентрационном интервале (10<sup>-5</sup>-10<sup>-2</sup> моль/л), что позволило выявить изменения на начальных и конечных участках кривых равновесия. Кинетику поглощения ионов церия изучали методом ограниченного

объема при соотношении твердой (Т) и жидкой (Ж) фаз 1:10 и 1:50 из растворов сульфата церия (III) концентрацией 0.001-0.003 моль/л при постоянном перемешивании. Время контакта с сорбентом изменяли от 5 мин до 6 сут. Влияние размеров зерен сорбента изучено на зернах сорбента диаметром 0.25-0.5, 1-2 мм.

Кинетические параметры рассчитывали из кривых  $Q - \tau$ , где  $Q$  – количество сорбированных ионов церия (III), ммоль/г,  $\tau$  – время (с), по методике, разработанной для сорбции на цеолитах [9] и приведены в табл. Кривые равновесия сорбции церия (III) из растворов сульфата церия на природном цеолите, полученные для зерен различного размера (~0.25-0.50 и 1-2 мм) при соотношении масс 1:50, 1:10, представлены на рис. 1.

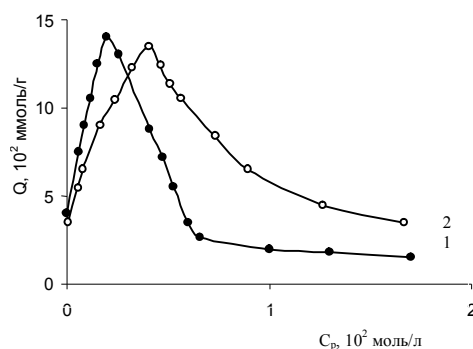


Рис. 1. Изотерма сорбции церия из растворов сульфата церия.  $Q$  – количество сорбированных ионов церия (III) (моль/г),  $C_p$  – равновесная концентрация  $Ce(III)$  в растворе (моль/л), 1 –  $d=0.25-0.5$  мм, Т:Ж= 1:50; 2 –  $d=1-2$  мм, Т:Ж=1:10.

Обе кривые равновесия имеют особенность, заключающуюся в наличии острого максимума, который можно объяснить склонностью РЗЭ к комплексообразованию в растворах. Для состояния водных растворов церия (III) характерны процессы гидратации, гидролиза, полимеризации и комплексообразования. В нейтральных и кислых водных растворах ионы церия находятся в виде аквакомплексов типа  $[Ce(H_2O)_n]^{3+}$  и гидроксоаквакомплексов  $[Ce(H_2O)_nOH]^{2+}$ , где  $n = 5-8$  [10]. Скорость обмена будет определяться отщеплением гидратной оболочки. Повышение концентрации раствора приводит к упрочнению комплексов РЗЭ, что обуславливает понижение сорбции вследствие увеличения энергии отщепления гидратной оболочки. В растворах сульфата церия зафиксировано также образование комплексов состава  $[Ce(SO_4)_n]^{3-2n}$ , где  $n = 1-3$ . при низких концентрациях сульфат ионов ( $<0.03$  М) преобладают катионы  $[CeSO_4]^+$ , хотя в этих условиях могут образоваться и анионные комплексы.

Таблица

*Кинетические параметры сорбции Ce (III) из сульфатных растворов природным клиноптилолитсодержащим туфом*

Параметр	Концентрация раствора, моль/л		
	0.001*	0.002**	0.003***
$\tau_{\infty}$ , мин	1575	1694	1637
$dQ/d\tau \cdot 10^5$ ммоль/(г · с)	5.6	4.3	4.7
$K$ , мл/г	49.4	41.7	59.3
$R$ , $10^4$ с <sup>-1</sup>	4.5	4.2	4.7
$D$ , $10^8$ см <sup>2</sup> /с	4.5	3.8	3.9
$B$ , $10^4$ с <sup>-1</sup>	8.8	7.6	8.4

\* $d = 0.25-0.5$  мм, Т : Ж = 1 : 50, \*\* $d = 1-2$  мм, Т : Ж = 1 : 10, \*\*\* $d = 1-2$  мм, Т : Ж = 1 : 10.

Можно предположить, что при возрастании концентрации раствора до точки экстремума происходит сорбция аква- и гидроксокомплексов церия (III), так как эти комплексы имеют более высокий

заряд иона и повышенную селективность цеолита к ним. Размеры окон и полостей исследуемого цеолита составляют 5-7 Å, что значительно превышает размеры аква- и гидроксоаквакомплексов. Предполагаемый механизм обменной сорбции путем замещения  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$  на  $\text{Ce}^{3+}$  подтверждают данные работ [6, 7]. Размеры зерен и соотношение масс твердой и жидкой фаз влияют на положение максимума на изотермах (рис. 1). Максимум обменной емкости (ОЕ) на зернах с  $d = 0.25-0.5$  мм и Т:Ж = 1:50 (рис. 1, кривая 1) сдвинут в область меньших равновесных концентраций, при увеличении размеров зерен ( $d = 1-2$  мм) и Т : Ж = 1:10 максимум ОЕ находится в области более высоких концентраций (рис. 1, кривая 2).

Таким образом, на мелких зернах туфа максимальная ОЕ, равная 0.145 ммоль/г, достигается при меньшем расходе реагента.

Кинетические кривые поглощения ионов церия (III) имеют сходный вид (рис. 2). Кинетические параметры, приведенные в табл. 1, указывают на зависимость скорости поглощения ионов церия (III) от размеров зерен клиноптилолитсодержащего туфа и концентрации раствора. Уменьшение размеров зерен сорбента приводит к увеличению поверхности, что сказывается на увеличении скорости поглощения  $dQ/dt$  по внешнедиффузионному механизму. При увеличении концентрации растворов сульфата церия (III) сокращается время достижения равновесного состояния  $\tau_{\infty}$ , наблюдается увеличение констант скоростей внешне- (R) и внутридиффузионного (B) процессов коэффициента распределения K, а также значения эффективного коэффициента диффузии D. Значения констант R и B имеет одинаковый порядок, что подтверждает смешанный механизм сорбции ионов церия (III) клиноптилолитсодержащим туфом.

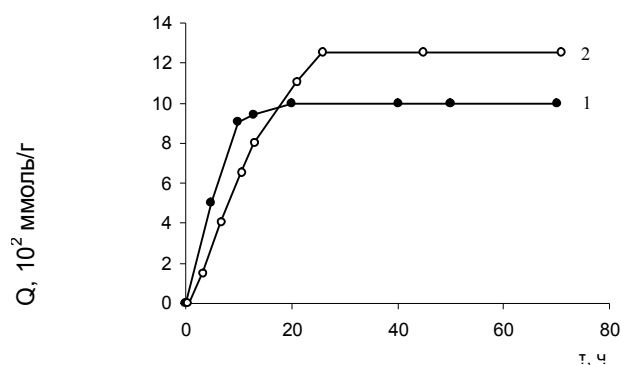


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции церия (III) из водных растворов сульфата церия (III) клиноптилолитсодержащим туфом. Q – количество сорбированных ионов церия (III) ( $\text{моль} \cdot \text{г}^{-1}$ ),  $\tau$  – время сорбции; 1 – 0.001 моль/л,  $d = 0.25-0.5$  мм, Т:Ж = 1:50; 2 – 0.003 моль/л,  $d = 1-2$  мм, Т:Ж = 1:10;

#### Литература

1. Александрова Т.Е., Максаров В.С., Убашеев И.О., Кожевникова Н.М. Экспериментальная оценка фармакологических свойств сульфата лантана // Сибирский медицинский журнал. – 2001. – №4. – С. 65-68.
2. Верховая О.А., Сорока В.Р. Биологическая роль лантанидов // Успехи современной биологии. – 1980. – Т.90, №3. – С.365-381.
3. Гуляев С.М., Убашеев И.О., Кожевникова Н.М. Нейропротекторное действие лантана ацетата при хронической ишемии головного мозга у крыс // Вестник Бурятского государственного университета. Сер. Медицина. – 2007. – Вып.7. – С. 111-114.
4. Кожевникова Н.М., Ермакова Е.П. Исследование сорбции ионов самария (III) природным клиноптилолитсодержащим туфом // Журн. приклад. химии. – 2008. – Т.81, №12. – С. 1981-1984.
5. Кожевникова Н.М., Цыбикова Н.Л. Сорбция ионов неодима (III) морденитсодержащим туфом // Журн. приклад. химии. – 2008. – Т.81, №1. – С. 43-45.
6. Белицкий И.А., Дробот И.В., Валуева Г.П. Опыт экспрессного определения содержания цеолитов в горных породах с использованием портативных цеолитных лабораторий ПЦЛ-1 и ПЦЛ-2. – Новосибирск: Наука, 1979. – 80 с.
5. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена: сложные ионообменные системы. – Л.: Химия, 1986. – 280 с.
6. Туницкий Н.Н., Каминский В.А., Тимашев С.Ф. Методы физико-химической кинетики. – М.: Химия, 1972. – 246 с.
7. Джеффери П. Химические методы анализа горных пород. – М.: Мир, 1973. – 360 с.

8. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. – М.: Наука, 1988. – 128 с.

Кожевникова Нина Михайловна, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, ул. Сахьяновой, 6, т. 8(3012)433362

Kozhevnikova Nina Michailovna, Doctor of Chemistry, Professor, leading researcher, Laboratory of Oxide System, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova St., 6, tel.: 8(3012)433362

УДК 678.67.02

© В.Е. Рогов, В.Ц. Раднатаров

### ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОЧЕЙ ПОВЕРХНОСТИ МАСЛОСЪЕМНЫХ КОЛЕЦ ПОСЛЕ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ ДОБАВКИ «ФОРУМ»

*Представлен механизм повышения эксплуатационных характеристик маслосъемных колец, заключающийся в том, что при возвратно-поступательном движении клапанов не наблюдается вымывания ультрадисперсных частиц с рабочей поверхности маслосъемных колец в течение длительного времени, что способствует устранению дефектов поверхности, увеличению герметичности данного соединения.*

Ключевые слова: *тефлонсодержащая добавка, маслосъемные кольца, износ, повышение эксплуатационных характеристик.*

V.E. Rogov, V.Ts. Radnatarov

### STUDY OF THE WORKING SURFACE OF OIL SCRAPER RINGS AFTER APPLICATION OF POLYMERIC ADDITIVE "FORUM"

*The mechanism of increase of operational characteristics of oil scraper rings, meaning that at back and forth motion of valves is not observed washing away of ultra disperse particles from a working surface of oil scraper rings for a long time that promotes elimination of a surface defects, increase in tightness of the given connection is presented.*

Keywords: *teflon containing additive, oil scraper rings, deterioration, increase of operational characteristics*

Нормальное рабочее состояние любого двигателя внутреннего сгорания (ДВС) – отсутствие из выхлопной трубы дыма. Появление сизого дыма из выхлопной трубы автомобиля свидетельствует о процессе горения масла, вызванные нарушением герметичности различных элементов системы смазки в результате износа. Наиболееязвимым местом нарушения герметичности для двигателей ВАЗ является износ рабочих поверхностей маслосъемных колпачков, приводящий к повышенному расходу масла, причем происходит это довольно часто, поскольку периодичность их замены сравнима с периодичностью замены свечей зажигания [1-3].

Маслосъемные кольца представляют собой резиновые колпачки, армированные тонкой стальной втулкой и эспандерной пружиной, поджимающей уплотнительную кромку к стержню клапана. Для продления сроков эксплуатации автомобиля, в том числе и маслосъемных колец, применяются различные добавки, в нашем случае это тефлонсодержащая добавка, разработанная в Институте химии Дальневосточного отделения РАН, выпускаемая под торговой маркой «ФОРУМ» [4]. В статье описан механизм воздействия добавки «ФОРУМ» на ресурс работы маслосъемных колпачков на двигателе внутреннего сгорания автомобиля ВАЗ 21043 после эксплуатации в течение 7 лет, за данный промежуток времени пробег автомобиля составил около 90000 км. Тефлоновая добавка вносилась в масло Chel 10-40W после очередной замены масла (промывочные жидкости при замене не применялись) с соблюдением основных условия применения (добавка заливалась в картер двигателя в размещенном состоянии непосредственно перед поездкой более чем на 50 км), пробег между заменой масла составлял ~ 9-10 тыс. км.

Применять добавку «ФОРУМ» начали на двигателе с пробегом ~ 60000 км, имеющего видимый дымовой след из выхлопной трубы и с расходом масла 100 г на 500 км. Эффект от использования добавки в течение длительного времени проявлялся: в более легким пуском двигателя в зимнее время, в стабильной работе двигателя без потери мощности мотора за время эксплуатации, а так же исчезновению признаков дымления из выхлопной трубы примерно после 4 заливок «ФОРУМ». За период эксплуатации автомобиль прошел около 150000 км при этом двигатель не подвергался ремонту и за-

мене резиновых уплотнений. Расход масла в последнее время составлял 100 г на 1000 км. Необходимость разборки двигателя возникла в связи с выходом из строя башмака натяжителя цепи (отрыв крепления, повлекший за собой абразивный износ накладки башмака натяжителя). Отметим, что при таком пробеге автомобиля ВАЗ маслосъемные кольца обычно меняются как минимум 2-3 раза.

Для того чтобы определить механизм повышения эксплуатационных свойств резиновых колпачков рассмотрим рабочую поверхность уплотнительной кромки. Для исследований использовали электронный сканирующий микроскоп НТАСНІ ТМ-1000. На фотографии представлены сегменты (рис. 1) маслосъемного кольца, предназначенного для исследований.

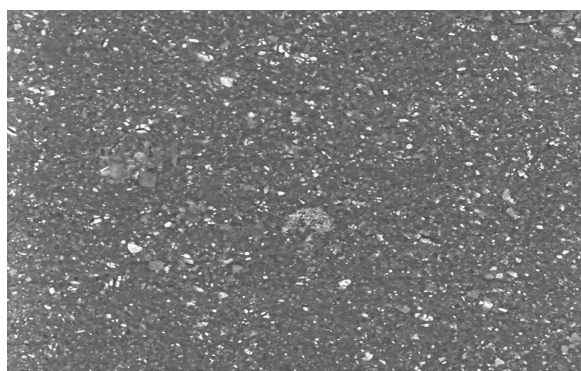


Рис. 1. Сегменты маслосъемного кольца



TM-1000\_2101 2012.01.19 L D3.6 x60 1 mm

Рис. 2. Фотография рабочей поверхности маслосъемного кольца (увеличение в 60 раз)



TM-1000\_2104 2012.01.19 L D3.6 x1.0k 100 um

Рис. 3. Фотография рабочей поверхности маслосъемного кольца (увеличение в 1000 раз)

На представленной фотографии рис. 2 четко определены границы рабочей поверхности маслосъемного кольца, на которой распределены белые вкрапления частиц. Известно, что добавка «ФОРУМ» состоит из мельчайших частиц политетрафторэтилена, размером до 1,5 мкм, которые могут заполнять неровности и закрепляться механическими связями на поверхности трения за счет повышенной способности связываться с поверхностями металла или резины, при этом такие покрытия обладают низкой стойкостью и подвержены вымыванию из зоны трения [5].

На рис. 3 представлена фотография с увеличением в 1000 раз, где на поверхности рабочей кромки маслосъемного кольца видны частицы ультрадисперсного политетрафторэтилена, равномерно распределенные по поверхности без видимых следов процесса вымывания.

На основании полученных данных можно утверждать, что в процессе работы ДВС в зоне трения клапан – маслосъемное кольцо на уплотнительной кромке наблюдается процесс закрепления ультрадисперсных частиц фторопласта, что способствует устранению дефектов поверхности, увеличению герметичности и тем самым резкому увеличению долговечности данного сопряжения. Нахождение ультрадисперсных частиц в течение длительного времени в зоне трения вызвано как конструктивными условиями данного узла, так отсутствием инерционных сил при возвратно-поступательном движении клапанов, вызывающих вымывание.

#### Литература

1. Справочник по триботехнике: в 3 т. Т. 2: Смазочные материалы, техника смазки, опоры скольжения и качения / под общ. ред. М. Хербы, А.В. Чичинадзе. – М.: Машиностроение, 1990. – 416 с.
2. Справочник / под ред. А.В. Школьниковой. Изд. 2-е перераб. и доп. – М.: Техинфо, 1999. – 596 с.
3. Балабанов В.И. Безразборное восстановление трущихся соединений автомобиля. Методы и средства. – М.: Астрель, 2003. – 53 с.
4. Рогов В.Е. Антифрикционные присадки, повышающие срок службы машин и механизмов // Приоритеты и особенности развития Байкальского региона: материалы V междунар. науч.-практ. конф. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ, 2011. – С. 172-174.
5. Исакова Е.П. Использование антифрикционных препаратов в промышленности // Вестник машиностроения. – 2008. – №12. – С. 34-35.

Рогов Виталий Евдокимович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, лаборатория химии полимеров, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

Раднатаров Виктор Цырен-Доржиевич, кандидат технических наук, доцент, кафедра «Автомобили и автомобильное хозяйство», Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, 670013, Улан-Удэ, Ключевская, 40-а

Rogov Vitaly Evdokimovich, candidate of technical sciences, Laboratory of Chemistry of Polymers, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047 Ulan-Ude, Sakhyanova St., 6

Radnatarov Victor Tsyren-Dorzhiyevich, candidate of technical sciences, Assistant Professor, Chair of Automobiles and Automobile Equipment, East-Siberian State University of Technologies and Management, 670013, Ulan-Ude, Kluchevskaya St., 40-a

УДК 547.592

© М.Р. Луцкая, Б.Ч. Холхоев, В.Ф. Бурдуковский

### СИНТЕЗ 4,4'-ОКСА-БИС-(ЦИАНОБЕНЗОЛА) ДЕГИДРАТАЦИЕЙ 4,4'-ДИКАРБОКСАМИДОДИФЕНИЛОКСИДА ХЛОРИСТЫМ ТИОНИЛОМ

*Работа выполнена при поддержке гранта Бурятского государственного университета*

*4,4'-окса-бис-(цианобензол) синтезирован дегидратацией 4,4'-дикарбоксамидодифенилоксида хлористым тиониллом в растворе ДМФА при 40°C в течение 4 ч. Последний получен низкотемпературной конденсацией дихлорангириды 4,4'-дикарбоксидифенилоксида с 28% водным раствором аммиака.*

Ключевые слова: 4,4'-окси-бис-(цианобензол), хлористый тионил, 4,4'-дикарбоксамидодифенилоксид.

M.R. Lutckaya, B.Ch. Kholkhoev, V.F. Burdukovsky

### SYNTHESIS OF 4,4'-OXA-BIS-(CYANOBENZENE) BY DEHYDRATION OF 4,4'- DICARBOXAMIDODIPHENYLOXIDE USING THIONYL CHLORIDE

*4,4'-oxa-bis-(cyanobenzene) was synthesized by dehydration of 4,4'-dicarboxamidodiphenyloxiide using thionyl chloride in DMFA solution at 40°C within 4 hours. The latter was obtained by the low-temperature condensation of 4,4'-dicarboxydiphenyloxiide dichloride with aqueous 28% ammonia solution.*

Keywords: 4,4'-oxa-bis-(cyanobenzene), thionyl chloride, 4,4'-dicarboxamidodiphenyloxiide.

В основе структуры нитрилов лежит тройная связь  $C\equiv N$ , относящаяся к числу классических функциональных групп в органической химии. Большое значение тройной связи связано с легкостью ее введения в молекулу и с ее исключительно высокой реакционной способностью, обусловленной уникальным сочетанием ненасыщенности, поляризуемости и невысокой чувствительности к стерическим факторам. Высокая реакционная способность нитрилов и большой ассортимент возможных продуктов их взаимодействия с нуклеофильными реагентами предопределили использование их бифункциональных производных в синтезе различных полигетероариленов [1-5].

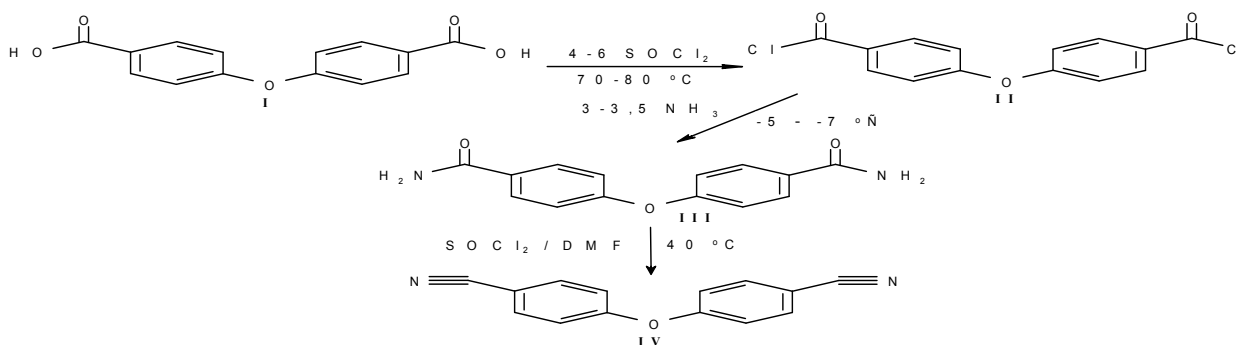
Классическими методами синтеза алифатических и ароматических нитрилов являются реакции нуклеофильного замещения алкил- или арилгалогенидов цианид-ионом [6]. В случае алкилгалогенидов обычно используют цианиды щелочных металлов, а реакцию проводят в водно-спиртовой среде при комнатной или повышенной температуре часто с использованием катализаторов межфазного переноса или цианид-ион в виде комплекса с 18-краун-6. Неактивированные арилгалогениды в обычных условиях не реагируют с цианидами металлов, однако замещение удается осуществить при нагревании галогенида с цианидом меди при высокой температуре ( $>200^\circ\text{C}$ ) в присутствии пиридина [7]. Применение этих методов ограничено из-за использования весьма жестких условий. Кроме того, к недостаткам указанных методов можно отнести и то, что вследствие амбидентного характера цианид-иона часто в небольшом количестве образуется и соответствующий изоцианид, который может стать при определенных условиях основным продуктом реакции.

Другой распространенный метод синтеза ароматических нитрилов состоит в отщеплении воды от первичных карбоксамидов [7]. Классический вариант этого метода заключается в нагревании амида с такими реагентами, как пентаоксид фосфора или хлорангидриды кислот (например, пентахлорид фосфора, фосфорилхлорид, фосген и др.). Выходы продуктов таких реакций, как правило, достаточно высоки, однако они могут быть загрязнены побочными продуктами или исходными водоотнимающими реагентами. На наш взгляд, наиболее сбалансированным подходом является использование в



качестве дегидратирующего агента тионил хлорида, поскольку побочными продуктами такой реакции будут легко удаляемые летучие вещества ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ). Кроме того использование амидного растворителя (например, ДМФА) позволит увеличить выход целевого продукта, поскольку указанный растворитель является акцептором хлороводорода, тем самым равновесие реакции будет смещаться в сторону продуктов.

В работе определены условия реакции дегидратации 4,4'-дикарбоксамидодифенилоксида хлористым тионилем в растворе ДМФА, позволяющие с высоким выходом получить 4,4'-окса-бис-(цианобензол). Синтез указанного динитрила осуществлен в соответствии со схемой:



Дихлорангидрид 4,4'-дикарбоксибифенилоксида (II) получали по известным методикам, действием 2-3 кратного избытка хлористого тионила в присутствии нескольких капель ДМФА как катализатора. Смесь нагревали при 70-80°C до полной гомогенизации и выдерживали дополнительно 2 ч. Затем избыток хлористого тионила отгоняли. После перекристаллизации из октана выход светложелтого продукта II, с  $T_{\text{пл}} = 85.0-86.3^\circ\text{C}$  (лит.  $T_{\text{пл}} = 83-85^\circ\text{C}$ ), составил 76.2%.

Диамид (III), как промежуточное соединение в синтезе динитрила, получали низкотемпературной конденсацией дихлорангидрида с концентрированным водным раствором аммиака. При этом в предварительно охлажденный до  $-5 \div -7^\circ\text{C}$  раствор аммиака небольшими порциями при тщательном перемешивании добавляли твердый дихлорангидрид, так чтобы температура не поднималась выше  $-5^\circ\text{C}$ . Полученное в результате вещество III представляло собой белый порошок с температурой плавления  $278.8-280.1^\circ\text{C}$  (выход 98.9%).

Отсутствие в литературе конкретных методик синтеза ароматических динитрилов дегидратацией дикарбоксамидов предопределило поиск наиболее оптимальных условий синтеза указанных соединений. Проведенные нами исследования подтвердили предположение о высокой эффективности сочетания хлористого тионила с ДМФА. Влияние различных параметров на выход целевого продукта IV показано на рис. 1-3. Влияние температуры синтеза на выход динитрила исследовали в диапазоне 20-60°C, при этом оказалось, что наибольший выход достигается при 40°C (рис. 1).

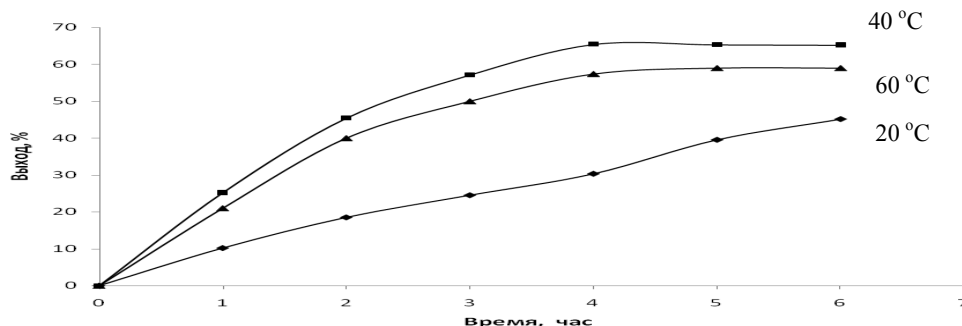


Рис. 1. Влияние температуры и продолжительности реакции на выход динитрила

На выход целевого продукта большое влияние оказывает мольное соотношение исходных реагентов, как видно из рис. 2 использование, как недостатка, так и эквивалентного количества хлористого тионила приводит лишь к небольшим выходам динитрила, тогда как небольшой избыток дегидратирующего агента приводит к значительному увеличению выхода продукта реакции.

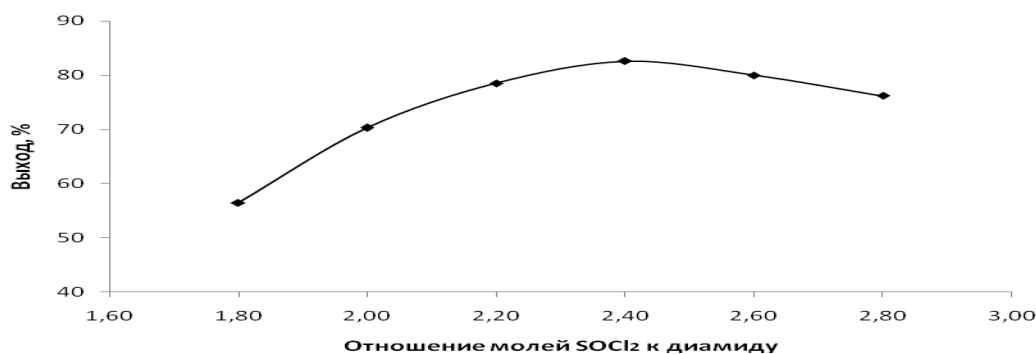
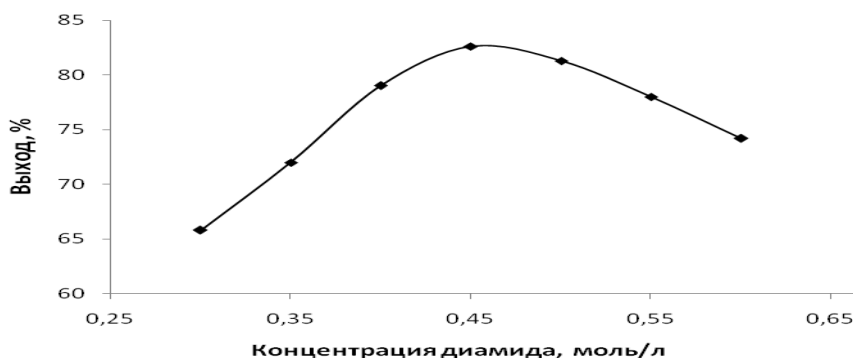
Рис. 2. Влияние отношения молей SOCl<sub>2</sub> к диамиду на выход динитрила

Рис. 3. Влияние концентрации диамида в ДМФА на выход динитрила

Дальнейшие исследования показали, что для получения динитрила с наибольшим выходом необходима концентрация исходных веществ равная 0.45-0.47 моль/л в ДМФА (рис. 3).

Таким образом, в ходе данной работы осуществлен трехступенчатый синтез ароматического динитрила 4,4'-окса-бис-(цианобензола) с выходом 82.6%. Установлено, что дегидратация диамидов значительно эффективней осуществляется в ДМФА, который выступает одновременно реакционной средой и акцептором выделяющегося хлороводорода. В качестве хлорирующего агента удобно использовать незначительный избыток хлористого тионила при 40°C в течение 4 ч.

#### Литература

1. Ogata N., Saito K. Synthesis of functional polyamides by the Ritter reaction // J. of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. – 1975. – V.13. – P. 2611–2617.
2. Itoya K., Sawada H., Kakimoto M., Imai Y. New high-pressure synthesis of aliphatic poly(benzoxazoles) from a bis(o-aminophenol) and aliphatic dinitriles // Macromolecules. – 1995. – V.28. – P. 2611-2617.
3. Бурдуковский В.Ф., Могнонов Д.М. Ароматические полиамиды на основе динитрилов и бисфенолов // Изв. РАН. Серия химич. – 2009. – Т.58, №11. – С. 2323-2324.
4. Холхоев Б.Ч., Бурдуковский В.Ф., Могнонов Д.М. Синтез полиамидинов на основе 1,4-дицианобензола и 4,4'-диаминодифенилоксида в ионных жидкостях // Изв. РАН. Серия химич. – 2010. – Т.59, №11. – С. 2104-2105.
5. Очиров Б.Д., Бурдуковский В.Ф., Могнонов Д.М. Ациклические полиимиды на основе динитрилов и дикарбоновых кислот // Журн. приклад. химии. – 2010. – Т.83, №12. – С. 2072-2074.
6. Общая органическая химия. Т 3. Азотсодержащие соединения / под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. – М.: Химия, 1982. – 736 с.
7. Harrison I.T., Harrison S. Compendium of organic synthetic methods. V.1, Chapter 13. – NY, 1971. – P. 457-478.

Луцкая Марина Руслановна, магистрант, Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

Холхоев Бато Чингисович, аспирант, лаборатория химии полимеров, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8, holh\_bat@mail.ru

Бурдуковский Виталий Федорович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, лаборатория химии полимеров, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8, тел. 8(3012)434258.

Lutckaya Marina Ruslanovna, graduate student, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24a  
Kholkhoev Bato Chingisovich, postgraduate, Laboratory of Polymer Chemistry, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 8

Burdukovsky Vitaly Phydorovich, candidate of chemical sciences, senior researcher, Laboratory of Polymer Chemistry, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 8

УДК 546.92 © Л.П. Шаулина, И.Н. Соболева, Т.Г. Ермакова, Н.П. Кузнецова, Г.Ф. Прозорова

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ ХЛОРОКОМПЛЕКСА ПАЛЛАДИЯ (II) СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА

Изучено влияние различных факторов на скорость сорбционного извлечения тетрахлоридного комплекса палладия. Анализ кинетических кривых показал, что скорость сорбции лимитируется внутренней диффузией в области низких концентраций и носит смешано-диффузионный характер в области высоких.

Ключевые слова: сорбция, палладий, кинетика, диффузия.

L.P. Shaulina, I.N. Soboleva, T.G. Ermakova, N.P. Kuznetsova, G.F. Prozorova

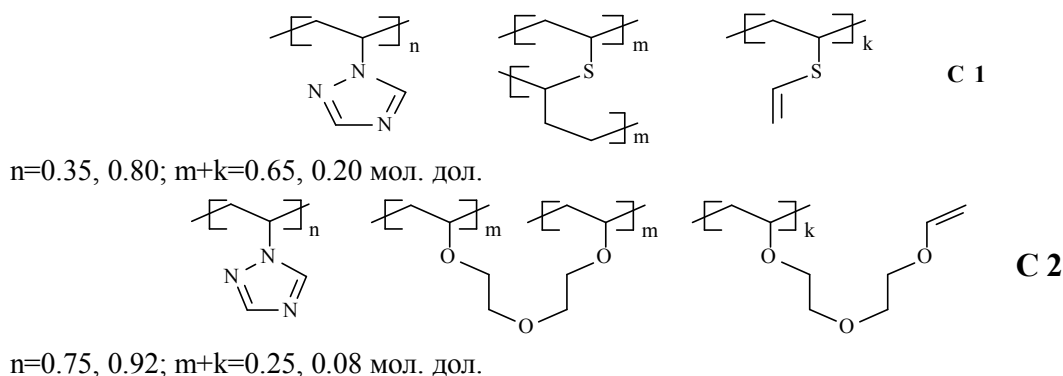
## THE INVESTIGATION OF PALLADIUM (II) CHLORO-COMPLEX SORPTION KINETIC BY SORBENTS ON THE BASIS OF 1-VINYLL-1,2,4-TRIAZOL

The influence of various factors on the rate of palladium chloro-complex sorption has been studied. Analysis of the kinetic curves showed that the rate of sorption is limited by the internal diffusion for the low concentration and has mix diffusion for the high concentration.

Keywords: sorption, palladium, kinetics, diffusion.

Комплексообразующие сорбенты прочно вошли как в технологию разделения и выделения благородных металлов из растворов сложного состава, так и химию аналитических определений. Информация о составе и строении комплексов металлов с полимерными лигандами, в роли которых выступают сорбенты, значительно расширяет аналитическую химию элементов [1-3]. Изучение кинетических и емкостных характеристик показывает влияние сорбентов на процесс извлечения, а также возможности их модификации. Для ряда комплексообразующих сорбентов, содержащих в своей структуре донорные атомы азота, серы, кислорода установлены механизмы извлечения ионов металлов, структуры образующихся комплексов, факторы, влияющие на скорость сорбции и определяющие тип кинетики [4-9]. Для извлечения благородных металлов нами ранее были исследованы сополимеры 1-винил-1,2,4-триазола с различными сшивающими агентами [10, 11].

В задачу данной работы входило изучение кинетики сорбции хлорокомплекса палладия (II) ( $[PdCl_4]^{2-}$ ) сополимерами 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ) с дивинилсульфидом (ДВС) (С1) и дивиниловым эфиром диэтиленгликоля (ДВЭДЭГ) (С2):



Сополимеры С1 представляют собой твердые стекловидные сероватые частицы, измельчение которых возможно после предварительной обработки жидким азотом, сополимер С2 – белые легко рас-

тирающиеся порошки. Полученные сополимеры нерастворимы в кислотах (с концентрацией до 7 М), щелочах и органических растворителях, характеризуются смачиваемостью водой и хорошей набухаемостью.

Изучение процесса извлечения  $[PdCl_4]^{2-}$  и характеристик сорбции проводили в статических условиях. Кинетику сорбции исследовали с использованием метода ограниченного объема и прерывания сорбции [12, 13]. Концентрацию палладия контролировали атомно-абсорбционным методом. Исследованиями установлено, что извлечение  $[PdCl_4]^{2-}$  практически не зависит от природы и концентрации соляной и серной кислот в интервале 1-7 М, однако степень извлечения значительно снижается в азотной кислоте. В табл. 1 приведены значения сорбционной емкости сополимеров и коэффициентов распределения хлорокомплексов палладия.

Таблица 1

*Значения статической ёмкости (СЕ) и коэффициента распределения (D)  $[PdCl_4]^{2-}$  в 1М растворе HCl*

Сополимер	Характеристика сополимера				СЕ, мг·г <sup>-1</sup>	D, мл·г <sup>-1</sup>
	Состав	Соотношение со-мономеров	[S], %	[N], %		
С1	ВТ-ДВС	0.80:0.20	2.72	35.37	445	3·10 <sup>5</sup>
С2	ВТ-ДВЭДЭГ	0.92:0.08	-	38.47	320	2·10 <sup>5</sup>

Достаточно высокие значения сорбционных характеристик сополимеров С1 и С2 свидетельствуют о перспективности их использования в качестве сорбентов для извлечения палладия из кислотных растворов. Эффективность сорбента обусловлена не только содержанием активных донорных атомов, но и их пространственным расположением, плотностью упаковки макромолекул, а также природой сшивающего агента. Исследовано влияние структуры сополимера (соотношения компонентов, природы сшивающего агента) на скорость извлечения хлорокомплекса палладия (II) из 1М раствора HCl (табл. 2).

Более высокой скоростью извлечения палладиевого комплекса из растворов характеризуются сополимер С1 состава 0.80:0.20 и С2 состава 0.92:0.08, время установления равновесия и полусорбции, рассчитанное из кинетических кривых, составляет для них 15 и 8 мин, соответственно. Лимитирующая стадия сорбции определяется типом кинетики – диффузной или химической. Диффузная кинетика может иметь внешне- (диффузия в пленку) и внутридиффузный (диффузия в гель) характер [12]. Для выяснения типа кинетики изучено влияние времени перемешивания раствора на скорость сорбции  $[PdCl_4]^{2-}$  (рис. 1).

Характер зависимости (рис. 1) свидетельствует о том, что степень извлечения  $[PdCl_4]^{2-}$  зависит от временного фактора, что указывает на диффузную природу кинетики сорбции. Для определения характера диффузной кинетики исследовано влияние концентрации палладия на скорость извлечения. Изучали зависимости степени достижения равновесия F (рис. 2), кинетического коэффициента Вt (рис. 3) и  $-\ln(1-F)$  от времени перемешивания раствора.

Таблица 2

*Зависимость степени извлечения  $[PdCl_4]^{2-}$  от времени контакта фаз сополимерами различного состава*

Время, мин	Извлечение $[PdCl_4]^{2-}$ , %			
	С1 (ВТ:ДВС)		С2 (ВТ:ДВЭДЭГ)	
	0.35:0.65	0.80:0.20	0.75:0.25	0.92:0.08
15	71	99	42	99
30	73	99	57	100
60	74	100	61	99
120	75	100	72	100

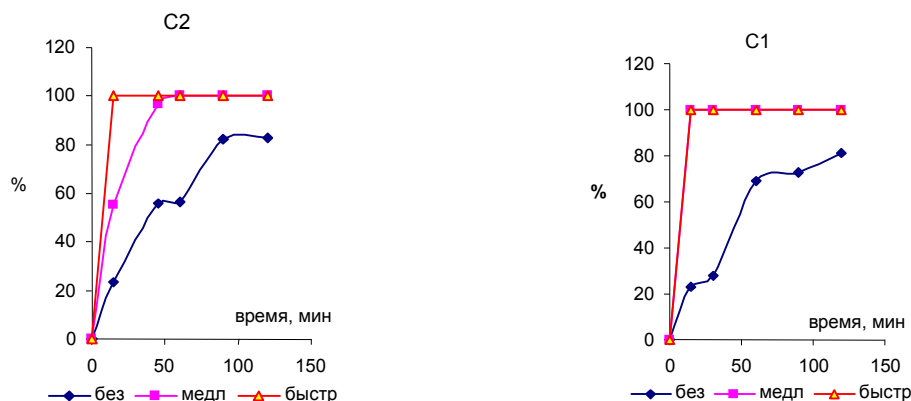


Рис. 1. Зависимость степени извлечения  $[PdCl_4]^{2-}$  в 1М растворе HCl от времени перемешивания раствора ( $m_{Pd}=2$  мг,  $m_c=10$  мг,  $V_{общ}=20$  мл)

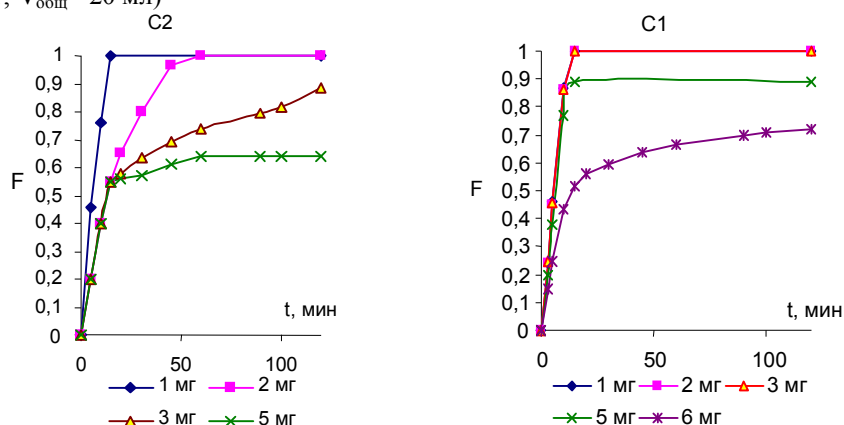


Рис. 2. Зависимость степени достижения равновесия F от времени перемешивания растворов с различной концентрацией палладия

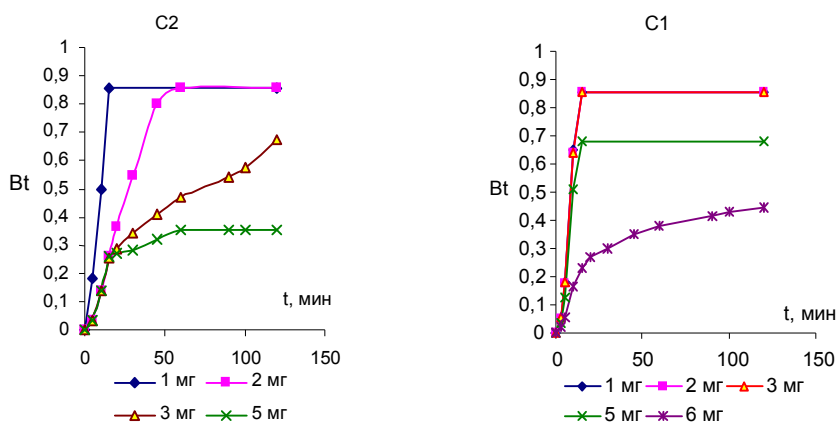


Рис. 3. Зависимость кинетического коэффициента Bt от времени перемешивания растворов с различной концентрацией палладия

Степень достижения равновесия (F) показывает, какая часть общего количества вещества сорбируется к данному времени:  $F = Q_n / Q_{max}$  (где  $Q_n$  – СЕ в момент времени t,  $Q_{max}$  – равновесная сорбция). Кинетические коэффициенты Bt определяли из зависимости  $Bt = f(t)$ , где  $Bt = (F/1,08)^2$ . Начальные участки анаморфоз кинетических кривых прямолинейны (рис. 2 и 3), что позволяет предположить внутридиффузионное лимитирование скорости сорбции в выбранном временном интервале. Анаморфозы кривых внешней диффузии в указанных координатах имеют менее выраженную линейную зависимость. При увеличении концентрации металла в растворе наблюдается отклонение от прямолинейности. Сложный характер кривых сорбционного процесса позволяет предполагать смешанно-диффузионный характер кинетики сорбции хлорокомплексов палладия из солянокислых растворов с доминированием внутридиффузионного механизма при малых концентрациях металла.

Надежным способом выявления скоростьлимитирующей стадии считается метод прерывания, при котором прерывали сорбцию (декантацией отделяли раствор от твердой фазы через 10 и 20 мин контакта), на промежуток времени 30 мин, по истечении которого возобновляли взаимодействие раствора с полимером. На рис. 4 представлены кривые метода прерывания сорбции.

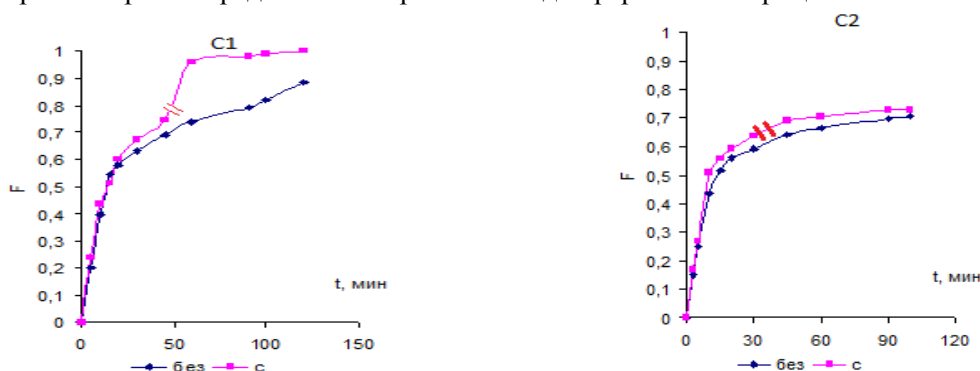


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции палладия при 20°C, опыты с прерыванием.

Для С2 наблюдается резкое увеличение скорости сорбции, что свидетельствует о внутренней диффузии. Наклон кривой для С1 существенно не меняется. С учетом предположения диффузного механизма сорбции изучено влияние температуры на кинетику процесса (рис. 5).

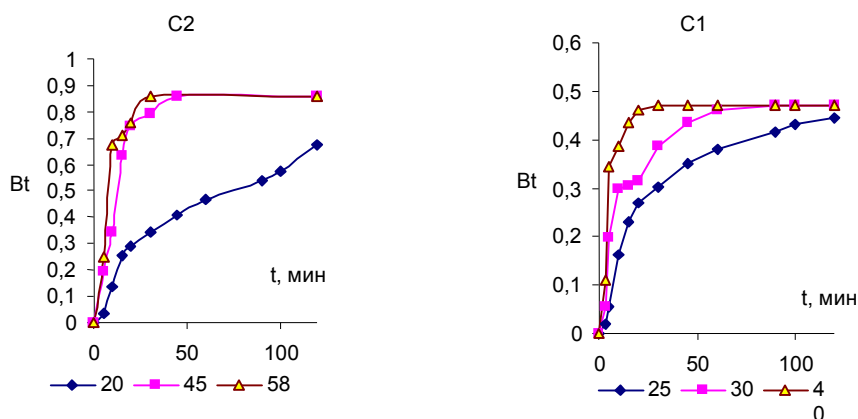


Рис. 5. Зависимость кинетического коэффициента  $Bt$  от времени перемешивания растворов различной температуры

Как видно из кинетических кривых (рис. 5) при увеличении температуры раствора равновесие достигается значительно быстрее. Это косвенно свидетельствует о наложении координационного взаимодействия на процесс ионного обмена, т.к. хемосорбция представляется более медленной стадией. С использованием полученных экспериментальных результатов рассчитаны коэффициенты диффузии по уравнению  $D_s = Bt^2 / \pi^2$ , где  $r$  – радиус зерна сорбента (0.025 и 0.04 мм для С1 и С2, соответственно [12]. Значения коэффициентов диффузии изменяются от  $n \cdot 10^{-7}$  до  $n \cdot 10^{-8}$   $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ . Величины кажущейся энергии активации рассчитаны на основании температурных зависимостей эффективных коэффициентов диффузии по уравнению Аррениуса  $D = D_0 \cdot e^{-E_a/RT}$ , где  $E_a$  – энергия активации. Найденные значения кажущейся энергии активации 16.5 и 29.5 кДж/моль характерны для диффузионных процессов, что согласуется и с литературными данными [7, 14, 15].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что сополимеры 1-винил-1,2,4-триазола с дивинилсульфидом и дивиниловым эфиром диэтиленгликоля являются перспективными в качестве сорбентов для извлечения палладия из кислотных растворов, при этом природа сшивающего агента оказывает влияние на процесс сорбции. Вследствие того, что кинетика ионного обмена, усложненного образованием комплексных соединений в фазе сорбента, остается мало изученной областью, полученные новые данные позволяют расширить область представлений о механизмах взаимодействия сорбента и палладиевого комплекса.

#### Литература

1. Аналитическая химия металлов платиновой группы / сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. – М.: Едиториал, 2003. – 592 с.
2. Лосев В.Н. Кремнеземы, химически модифицированные серосодержащими группами, для концентрирования, разделения и определения благородных металлов: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Томск, 2007. – 42 с.
3. Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В. Сорбционное концентрирование в комбинированных методах определения благородных металлов // Журн. аналитич. химии. – 2007. – Т.62, №7. – С. 679-695.
4. Симанова С.А., Бурмистрова Н.М., Афонин М.В. Химические превращения соединений палладия в сорбционных процессах // Журн. Рос. хим об-ва им. Д.И.Менделеева. – 2006. – Т.1, №4. – С. 19-25.
5. Hübicki Z., Leszczynska M., Lodyga B., Lodyga A. Palladium (II) removal from chloride and chloridate solutions by chelating ion-exchangers containing N-donor atoms // Minerals Engineering. – 2006. – V.19. – P. 1341-1347.
6. Godlewska-Zylkiewicz B., Lesniewska B., Wawreniuk I. Assessment of ion imprinted polymers based on Pd(II) chelate complexes for preconcentration and FAAS determination of palladium // Talanta. – 2010. – V.83. – P. 596-604.
7. Блохин А.А., Абовский Н.Д., Мурашкин Ю.В. Ионообменное извлечение палладия (II) из хлоридных растворов сложного состава // Журн. приклад. химии. – 2007. – Т.80, Вып.7. – С. 1089-1093.
8. Блохин А.А., Абовский Н.Д., Мурашкин Ю.В. Сорбция палладия (II) полиметиленамоносльфидом из кислых нитратно-нитритных растворов, моделирующих состав рафинатов пурекс-процесса // Журн. приклад. химии. – 2005. – Т.78, Вып.11. – С. 1833-1837.
9. Rupal Shah, Surekha Devi. Preconcentration and separation of palladium (II) and platinum (IV) on a dithizone anchored poly(vinylpyridine)-based chelating resin // Anal. Chim. Acta. – 1997. – V.341. – P. 217-224.
10. Шаулина Л.П., Голентовская И.П., Ермакова Т.Г., Кузнецова Н.П. Сорбционные свойства сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола с дивинилсульфидом по отношению к благородным металлам и ртути // Разделение и концентрирование в аналитической химии: материалы междунар. симпозиума. – Краснодар, 2005. – С. 205.
11. Шаулина Л.П., Ермакова Т.Г., Кузнецова Н.П. и др. Сорбционное концентрирование благородных металлов комплексообразующими полимерами на основе 1-винил-1,2,4-триазола // Вестник Бурятского государственного университета. – 2010. – Вып.3. – С. 99-102.
12. Полянский Н.Г. Методы исследования ионитов. – М.: Химия, 1976. – 208 с.
13. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. – М.: Химия, 1980. – 336 с.
14. Абовский Н.Д., Блохин А.А., Мурашкин Ю.В. Кинетика сорбции платины (II) и платины (IV) на комплексообразующем ионите с тиомочевинными функциональными группами и на сильноосновном анионите из солянокислых растворов // Журн. приклад. химии. – 2007. – Т.80, Вып.7. – С. 1094-1098.
15. Копылова В.Д., Бычковская Г.И. Зверев О.М. Кинетика сорбционных процессов на волокнистых хемосорбентах ВИОН // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т.7, Вып.4. – С. 610-614.

Шаулина Людмила Павловна, кандидат химических наук, доцент, кафедра аналитической химии, Иркутский государственный университет, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 126, dekanat@chem.isu.ru

Ермакова Тамара Георгиевна, старший научный сотрудник, лаборатория функциональных синтетических и природных полимеров, Институт химии СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1

Кузнецова Надежда Петровна, старший научный сотрудник, лаборатория функциональных синтетических и природных полимеров, Иркутский институт химии СО РАН

Соболева Ирина Николаевна, магистрант, химический факультет, Иркутский государственный университет

Прозорова Галина Федоровна, доктор химических наук, зав. лабораторией функциональных синтетических и природных полимеров, Иркутский институт химии СО РАН

Shaulina Ludmila Pavlovna, candidate of chemical sciences, Associate Professor, Department of Analytical Chemistry, Irkutsk State University, 664033, Irkutsk, Lermontova St., 126

Ermakova Tamara Georgievna, candidate of chemical sciences, senior researcher, Laboratory of Functional Synthetic and Natural Polymers, Institute of Chemistry SB RAS, 664033, Irkutsk, Favorsky St., 1

Kuznetsova Nadezda Petrovna, candidate of chemical sciences, senior researcher, Laboratory of Functional Synthetic and Natural Polymers, Institute of Chemistry SB RAS, 664033, Irkutsk, Favorsky St., 1

Soboleva Irina Nikolaevna, graduate student, Department of Chemistry, Irkutsk State University, 664033, Irkutsk, Lermontova St., 126

Prozorova Galina Fyodorovna, Doctor of Chemistry, Head of Laboratory Functional Synthetic and Natural Polymers, Institute of Chemistry SB RAS, 664033, Irkutsk, Favorsky St., 1

## ФОТОГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ КРАСИТЕЛЕЙ

*Показана перспективность применения метода фотогальванохимического окисления для глубокой очистки сточных вод красильных производств на примере кислотного красителя Acid Yellow 3.*

Ключевые слова: красители, гальванокоагуляция, сточные воды.

M.R. Sizykh, A.A. Batoeva

## PHOTOGALVANOCHEMICAL WASTE WATER TREATMENT FOR DYES

*Photogalvanochemical oxidation of Acid Yellow 3 was shown to be effective for treatment of waste water from dyeing industry.*

Keywords: dye, galvanocoagulation, waste water.

Наиболее широкое распространение для очистки сточных вод от красителей получили коагуляционные методы. Однако при применении коагулянтов дополнительно повышается солесодержание сточных вод, что снижает возможность их многократного использования, возникает проблема рационального использования и захоронения осадков. Кроме того, необходимо отметить, что коагуляционные методы малоэффективны для глубокой очистки сточных вод. В связи с этим особого внимания заслуживают комбинированные процессы с использованием методов, базирующихся на гальванокоагуляции. Достаточно ёмкое определение метода гальванокоагуляции дано авторами [1] – это использование работы короткозамкнутого гальванического элемента для введения в воду катионов металлов без эквивалентного введения анионов и осуществления окислительно-восстановительных процессов с целью очистки воды без применения внешнего источника тока. Ранее показана высокая эффективность применения комбинированного метода, сочетающего гальванохимическое окисление и ультрафиолетовое облучение для обезвреживания стойких органических соединений [2].

Цель данной работы – изучить возможность применения гальванохимического метода очистки для удаления красителей из сточных вод на примере кислотного красителя Acid Yellow 3.

### Экспериментальная часть

В качестве объекта исследований был использован водный раствор красителя Acid Yellow 3 (хинолиновый) с концентрацией 20 мг/л, рН 6.3. Эксперименты по химической коагуляционной обработке проводили методом пробной коагуляции. Гальванокоагуляционную обработку (ГК) и гальванохимическое окисление (ГХО) проводили по методике, описанной в [2].

Концентрацию красителя определяли фотометрическим методом на характеристической длине волны 412 нм на приборе UV-VIS Agilent 8453. Ранее исследователями было достоверно установлено, что о степени полной деструкции красителя можно судить по изменению интенсивности поглощения раствора в коротковолновой области [3]. В данной работе степень полной деструкции красителя Acid Yellow 3 определяли по изменению интенсивности поглощения при длине волны 316 нм.

Проведенные эксперименты позволили установить, что эффект обесцвечивания раствора красителя, в пересчете на единицу введенного железа при гальванокоагуляции выше, чем при химическом коагулировании (рис. 1). Это можно объяснить различиями механизмов химического и электрохимического коагулирования. Одно из принципиальных отличий гальванокоагуляции от химической коагуляции заключается в получении в процессе электролиза реакционноспособных промежуточных гидроксокомплексов, образующих при дальнейшем гидролизе гидроксиды неупорядоченного строения, структурные особенности которых обеспечивают их повышенную сорбционную способность. Кроме того, при гальванохимическом коагулировании могут изменяться также свойства удаляемых компонентов, реакционная способность которых усиливается за счет их частичного анодного окисления [4].



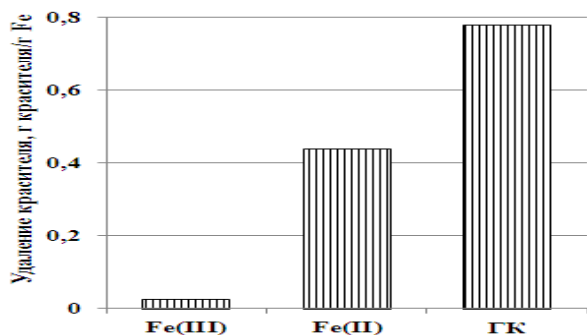


Рис. 1. Сравнение эффективности удаления красителя Acid Yellow 3 коагуляционными методами.

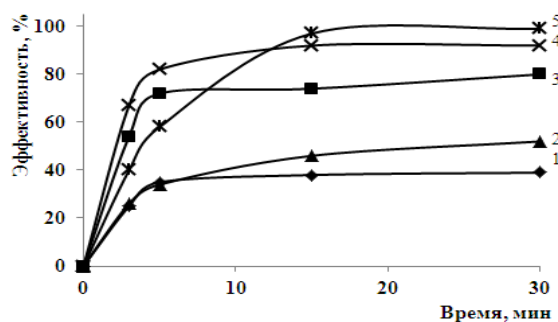


Рис. 2. Обесцвечивание раствора Acid Yellow 3 (1,3,4) и его минерализация (2,5) при ГК (1), ГХО (2,3) и ГХО+УФ (4,5). Концентрация ПВ = 100 мг/л.

Несмотря на высокую удельную эффективность удаления красителя, степень обесцвечивания раствора при гальванокоагуляционной обработке составляет всего 40%. При добавлении перексид водорода (ПВ) в процессе гальванокоагуляции реализуются условия для каталитического окисления органических примесей реагентом Фентона ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ ) [5]. Одновременно за счет окисления кислородом воздуха Fe(II) происходит образование активных коагулянтов в форме гидроксосоединений Fe(III), тем самым создаются условия для сорбционного удаления из обрабатываемой воды продуктов неполного разложения органических соединений. Процессы обработки окрашенных сточных вод, базирующиеся на реакции Фентона, принято рассматривать как перексокоагуляцию, включающую не только окислительную деструкцию, но и коагуляционную составляющую [6, 7].

Эффективность обесцвечивания раствора красителя после гальванохимического окисления возрастает практически в 2 раза (рис. 2, кривые 1 и 3). Однако полного обесцвечивания растворов в данных условиях не происходит, возможно, за счет образования промежуточных окрашенных комплексных соединений. Интенсифицировать окислительный процесс позволяет дополнительное УФ – облучение (рис. 2, кривые 4 и 5). При этом в комбинированной системе наблюдается практически полное обесцвечивание раствора и высокая степень минерализации.

#### Литература

1. Будыкина Т.А., Яковлев С.В., Ханин А.Б. Гальванохимическая обработка для очистки сточных вод кожевенных заводов от сульфидов // Водоснабжение и санитарная техника. – 2002. – №8. – С. 28-31.
2. Батоева А.А., Рязанцев А.А., Хандархаева М.С., Асеев Д.Г. Гальванохимическое окисление фенолов // Журн. приклад. химии. – 2007. – Т.80, Вып.8. – С. 1326-1329.
3. Kang N., Lee D.S. Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols // Chemosphere. – 2002. – V.47, №9. – P. 915-924.
4. Коваленко Ю.А., Отлетов В.В. Различия механизмов химического и электрохимического коагулирования // Химия и технология воды. – 1987. – Т.9, №3. – С. 231-235.
5. Рязанцев А.А., Батоева А.А., Жалсанова Д.Б. Способ очистки сточных вод от органических примесей // Патент №2135419. Оpubл. 27.08.1999, БИ №24.
6. Brillas E., Casado J. Aniline degradation by Electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment // Chemosphere. – 2002. – V.47. – P. 241-248.
7. Kang S.-F., Liao C.-H., Chen M.-C. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process // Chemosphere. – 2002. – V.46. – P. 923-928.

Сизых Марина Романовна, кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник, лаборатория инженерной экологии, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, т. 3012-433068, marisyz1@binm.bsnet.ru

Батоева Агния Александровна, кандидат технических наук, доцент, зав. лабораторией инженерной экологии, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, т.(факс)3012-433068, abat@binm.bsnet.ru

Sizykh Marina Romanovna, candidate of technical sciences, Associate Professor, senior researcher, Laboratory of Engineering Ecology, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 8

Batoyeva Agniya Alexandrovna, candidate of engineering, Head of Laboratory of Engineering Ecology, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 8

УДК 544.4+ 574.2

© Э.Ц. Дашинамжилова

## ТОКСИЧНОСТЬ ФЕНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ Fe-МОНТМОРИЛЛОНИТА

*Исследована токсичность водных растворов фенола после окисления пероксидом водорода в присутствии Fe-содержащих монтмориллонитов. Методом биотестирования показано, что раствор фенола после его окисления не оказывают токсического действия на культуры рачков *Daphnia magna* Straus.*

Ключевые слова: фенол, токсичность, каталитическое окисление, пероксид водорода, Fe-содержащие монтмориллониты

E.Ts. Dashinamzhilova

## THE TOXICITY OF PHENOL SOLUTIONS AFTER TREATMENT WITH WET PEROXIDE OXIDATION IN THE PRESENCE OF Fe-MONTMORILLONITE

*The toxicity of aqueous solutions of phenol after the wet peroxide oxidation in the presence of Fe-containing montmorillonite is investigated. It is shown by biological testing, that oxidized phenol solution does not have a toxic effect on the cultures of *Daphnia magna* Straus.*

Keywords: phenol, toxicity, catalytic oxidation, wet peroxide, Fe-containing montmorillonite

Одной из актуальных проблем охраны окружающей среды является обезвреживание сточных вод (СВ) от растворенных органических загрязнителей, в частности фенола, который является высокотоксичным соединением, оказывающим крайне неблагоприятное воздействие на живые организмы не только своей токсичностью, но и значительным изменением режима биогенных элементов и растворенных газов (кислорода, углекислого газа). Значительное количество фенола сбрасывается в водоемы со СВ нефте- и коксохимических, целлюлозно-бумажных, сланце-перерабатывающих, угольных предприятий, процессов получения и переработки фенолов. Несмотря на большое число отечественных и зарубежных разработок по очистке производственных СВ от фенолов, данную проблему нельзя считать решенной. Многие эффективные способы глубокой очистки сопряжены с большими экономическими и ресурсными затратами, использованием дефицитных реагентов с последующей их регенерацией, утилизацией или захоронением отходов. Поэтому поиск новых эффективных способов очистки промышленных СВ является настоящей потребностью сегодняшнего дня. В последние годы для очистки стоков, загрязненных органическими соединениями, применяется окислительная деструкция в присутствии твердых катализаторов, среди которых перспективными являются материалы, содержащие ионы железа, закрепленные на различных носителях (цеолит, угли, алюмосиликаты, глины) [1-2]. Гетерогенное каталитическое окисление органических соединений в водных растворах позволяет избежать вторичного загрязнения СВ ионами железа и провести деструкцию с образованием нетоксичных продуктов [3].

Цель данной работы – изучение токсичности водных растворов фенола после их обработки пероксидом водорода в присутствии Fe-содержащего монтмориллонита.

### Экспериментальная часть

Окислительную деструкцию фенола проводили в водном растворе при условиях:  $[C_6H_5OH]=1 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>;  $[H_2O_2]=1,4 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>; [катализатор]=1 г/л; pH=5.6; t=50°С в термостатированном реакторе, с перемешиванием на магнитной мешалке. Определение концентрации фенола определяли по спектрам поглощения реакционной смеси в процессе окисления фенола. Спектры поглощения фенола записывали на спектрофотометре UV-VIS Agilent-8453. В качестве катализатора применяли Fe-содержащий монтмориллонит (Fe-Mт), полученный по методу [4]. Содержание железа в катализаторе составляло: 86 мг/г. Токсикологические исследования проводили согласно [5]. Токсичность водных растворов фенола определяли до и после реакции каталитического окисления при концентрациях, составляющих 2.5; 5; 10; 25; 50; 100% от исходной концентрации фенола. Синхронизированные культуры ветвистоусых рачков *Daphnia magna* Straus в возрасте 6-24 ч (по 10 особей) помещали в исследуемые растворы фенола. Острое токсическое действие исследуемой воды на культуры дафний определяли по их летальности за определенный период экспозиции.

### Результаты и их обсуждение

Согласно полученным экспериментальным данным содержание фенола уменьшается от  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л до 0 в течение 90 мин при обработке раствора фенола, что соответствует увеличению конвер-

сии фенола до 100% (рис). Окислительная деструкция фенола пероксидом водорода протекает через образование промежуточных продуктов, таких как гидрохинон, п-бензохинон, дикарбоновые и карбоновые кислоты, которые при полной деструкции окисляются до углекислого газа и воды [3]:  $C_6H_5OH + 14 H_2O_2 = 6 CO_2 + 17 H_2O$ . Образующиеся промежуточные продукты окисления фенола могут обладать большей токсичностью, чем исходный фенол. Для подтверждения полной деструкции фенола до углекислого газа и воды нами применен метод биотестирования с использованием культур дафний по методике [5]. После проведения окислительной деструкции реакционный раствор отделили от катализатора, разбавляли культивационной водой, доводили pH до 7.0. Затем в реакционный раствор помещали особи дафний. В соответствии с [5] критерием острой токсичности служит гибель 50 и более процентов дафний за 48 ч в исследуемой воде при условии, что в контроле гибель не превышает 10%. В экспериментах по определению острого токсического действия устанавливают: среднюю летальную кратность разбавления вод (ЛКР<sub>50-96</sub>), вызывающую гибель 50% тест-объектов за 96 ч экспозицию; безвредную кратность разбавления вод (БКР<sub>10-96</sub>), вызывающую гибель 10% тест-объектов за 96 ч экспозицию. Для определения острой токсичности исследуемых вод рассчитывается процент погибших в тестируемой воде дафний (А, %) по сравнению с контролем:  $A = (X_k - X_t) / X_k \cdot 100\%$ , где  $X_k$  – количество выживших дафний в контроле;  $X_t$  – количество выживших дафний в тестируемой воде. При  $A \leq 10\%$  тестируемая вода не оказывает острого токсического действия (безвредная кратность разбавления). При  $A \geq 50\%$  тестируемая вода оказывает острое токсическое действие (средняя летальная кратность разбавления) [5].

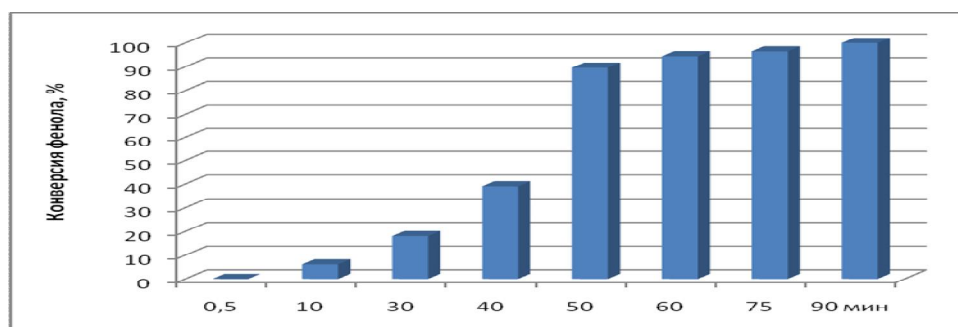


Рис. Зависимость конверсии фенола от времени

Результаты экспериментов по определению токсичности исходного раствора фенола и раствора фенола после окислительной деструкции в присутствии катализатора Fe-Mт, проведенных с трехкратной повторностью, показали, что разведение исходного раствора фенола в 4 раза через 96 ч приводит к полной гибели дафний (рис.). Раствор, разведенный в 20 раз, также оказывает токсическое действие на дафний. За 96 ч вымирает 50% дафний. Исходный раствор фенола не оказывает токсического действия при его разбавлении в 40 раз. Количество погибших дафний в обработанной воде за 96 ч экспозиции по сравнению с контролем составило 10%, что свидетельствует о том, что раствор фенола после его обработки пероксидом водорода в присутствии катализатора Fe-Mт не оказывает острого токсического действия на культуры рачков *Daphnia magna Straus*.

#### Литература

1. Pestunova O.P., Ogorodnikova O.L., Parmon V.N. Studies on the Phenol Wet Peroxide Oxidation in the Presence of Solid Catalysts // Chemistry for Sustainable Development. – 2003. – V.1. – P. 227-232.
2. Timofeeva M.N., Khankhasaeva S.Ts., Chesalov Yu.A. and oth. Synthesis of Fe, Al-pillared clays starting from the Al,Fe-polymeric precursor: Effect of synthesis parameters on textural and catalytic properties // Appl. Catal. B: Environ. – 2009. – V.88. – №1-2. – P. 127-134.
3. Соложенко Е.Г., Соболева Н.М., Гончарук В.В. Применение каталитической системы  $H_2O_2-Fe^{2+}(Fe^{3+})$  при очистке воды от органических соединений // Химия и технология воды. – 2004. – Т.26, №3. – С. 219–243.
4. Ханхасаева С.Ц., Бадмаева С.В., Дашинамжилова Э.Ц. и др. Адсорбция анионных красителей на монтмориллоните, модифицированном полигидроксикомплексами алюминия и железа // Химия в интересах устойчивого развития. – 2006. – №3. – С. 311-318.
5. Жмур Н.С. Биологические методы контроля. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний. Федеральный реестр ФР.1.39.2001.00283. – М.: Акварос, 2001. – 48 с.

Дашинамжилова Эльвира Цыреторовна, кандидат химических наук, вед. инженер, лаборатория инженерной экологии, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, т. +7(301)2433068, edash@binm.bscnet.ru

Dashinamzhilova Elvira Tsyretorovna, candidate of chemical sciences, leading engineer, Laboratory of Engineering Ecology, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6

УДК 550.42 (571.54)

© Л.В. Замана

## НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ТЕРМАЛЬНЫМ ВОДАМ РАЙОНА БАУНТОВСКОГО ИСТОЧНИКА (СЕВЕРНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ) И ДИНАМИКА ЕГО ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

*Приведены последние данные по гидрогеохимии Баунтовского источника и впервые опробованного расположенного вблизи него выхода азотных терм, в том числе по изотопному составу воды и форм серы.*

*Ключевые слова: азотные термы, химический состав, изотопы воды и форм серы.*

L.V. Zamana

## NEW DATA ON THERMAL WATERS OF BAUNT SPRING AREA (NORTH TRANSBAIKALIA) AND DINAMICS OF ITS HYDROGEOCHEMICAL INDEXES

*Recent data on hydrogeochemistry of Baunt hot spring and first tested nearby nitrogen therms were presented, including isotopic composition of water and forms of sulfur.*

*Keywords: nitrogen thermal waters, chemical composition, isotopes of water and sulfur forms.*

Проявления термальных вод в силу их лечебного использования местным населением с давних пор хорошо известны, многие неоднократно исследовались. Несколько термальных источников было выявлено в 60-70-е годы прошлого столетия при проведении среднемасштабных геологических и гидрогеологических съемок. Находки новых проявлений терм крайне редки. Из последних можно указать источник Змеиный (БАМ) в бассейне р. Верхней Ангары.

Летом 2011 г. нами впервые опробован не описанный в литературе выход термальной воды, которому дано название *Баунтовский грязевый* ввиду наличия на нем сероводородной грязи и самостоятельного использования отдыхающими для грязевых ванн. Источник расположен примерно в 1 км к северо-востоку от известного Баунтовского источника и представляет собой площадную разгрузку под северным склоном хр. Большой Хаптон на правобережной надпойменной террасе р. Верхняя Ципа. Координаты его местоположения 55°07.741' с.ш., 112°54.971' в.д., а.о. 1085 м. Малодебитные выходы термальной воды сосредоточены преимущественно в юго-западной части песчаной поляны общей протяженностью до 150 м (рис.) и шириной 50-60 м, покрытой тонким слоем воды с многочисленными бурями бактериальными матами. Местами в понижениях образовалась илистая темно-серая грязь, как и вода в выходах, с запахом сероводорода. Выход приурочен, очевидно, к тому же разлому, что и собственно Баунтовский источник, используемый в качестве гидроминеральной базы бальнеолечебницы. Суммарный дебит разгрузки ориентировочно 2-3 л/с, максимальная зафиксированная температура в одном из выходов 53.2°C. Химический состав терм этого источника характеризует проба АТ-11-07-4 (табл.). Значения pH и Eh по всем пробам приведены по данным полевых измерений портативным потенциометром pH-Meter CG 837. Для выявления устойчивости физико-химических характеристик во времени опробованы также три выхода самого Баунтовского источника (пробы АТ-11-07-3).

Химико-аналитические определения проведены в сертифицированной лаборатории ИПРЭК СО РАН с использованием общепринятых методик. Сульфат-ион определялся турбидиметрически в виде сульфата бария, гидросульфид – йодометрическим методом. Осадки для изотопного анализа сульфидной серы получены осаждением с ацетатом кадмия, сульфатной – с хлоридом бария. Изотопные определения выполнены в Аналитическом центре Дальневосточного геологического института ДВО РАН на установке Finnigan-MAT 252. Изотопный состав серы рассчитан относительно метеоритного стандарта, воды – по отношению к SMOW. Погрешность анализа  $1\sigma$  по кислороду  $\pm 0,15\%$  и по водороду  $\pm 1,2\%$ .

Вода грязевого источника имеет такой же гидрокарбонатный натриевый состав, что и во всех выходах собственно Баунтовского источника, хотя по ряду показателей имеются некоторые отличия (табл.). Из них заметны более высокие концентрации гидросульфида, сульфат-иона и натрия, тогда как перманганатная окисляемость в ряду четырех опробованных выходов терм оказалась наиболее низкой.

По результатам трехразового опробования основного выхода Баунтовского источника отчетливо проявлено устойчивое повышение общей минерализации и концентраций  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и натрия, тогда как по другим компонентам такой тенденции не наблюдается. При этом минерализация увеличилась на 19%, а содержания гидрокарбоната и хлорида – на 30 и 39%, что существенно превышает пределы возможных аналитических ошибок и свидетельствует о режимных вариациях состава, природа которых на имеющихся единичных данных пока не имеет убедительного объяснения. Можно лишь констатировать, что в отличие от Окусиканского очага разгрузки терм на Ангараканском перевале Северо-Муйского хребта, где по результатам трехлетних наблюдений в летний период концентрации гидрокарбоната снижались [1], в нашем случае картина обратная. В сероводородных термах часть гидрокарбоната образуется в процессе бактериального восстановления сульфатов. Поскольку содержание гидросульфида в июле 2011 г. не только не выросли, но даже несколько упали, нет оснований связывать рост содержания  $\text{HCO}_3^-$  с различной интенсивностью процессов сульфатредукции, широко проявленных на термальных источниках Байкальской рифтовой зоны (БРЗ) [2]. Скорее, имеет место вынос его с глубины, о чем можно судить по одновременному согласованному повышению концентрации хлора. Практически неизменный при этом уровень концентраций фтора можно объяснить контролем их производением растворимости флюорита, по которому термы Баунтовского источника насыщены [3]. Изменение соотношения между концентрациями гидрокарбоната и фтора привело к смене фторидно-гидрокарбонатного состава воды в 2009 г. на собственно гидрокарбонатный в 2011 г. при неизменном натриевом составе катионов (при наименовании химического типа воды принимается минимальное значение 20%-экв.).

По изотопному составу сульфидной и сульфатной серы получены практически одинаковые значения по обоим срокам опробования, подтверждающие сделанный ранее вывод о бактериальной природе  $\text{HS}^-$  в азотных термах БРЗ [4], поскольку сульфатная сера существенно тяжелее. Такое фракционирование изотопов серы, как показано многочисленными исследованиями, происходит только при сульфатредукции. Интенсивность ее на источнике такова, что эти формы серы находятся примерно в равных соотношениях.

По изотопному составу отмечено аналитически достоверное утяжеление воды по кислороду в сравнении с данными опробования 2009 г. Напрашивается связь обогащения воды тяжелым изотопом с ростом концентраций гидрокарбоната, но при взаимодействии воды с углекислым газом или с карбонатными породами, в ходе которого образуется  $\text{HCO}_3^-$ , вода по кислороду становится более легкой [5]. По данным Ломоносова [6], вода Баунтовского источника в пробе от 15.VII.1969 г. характеризовалась значениями  $\delta D -113 \text{‰}$  и  $\delta^{18}\text{O} -13.2 \text{‰}$ , т.е., в сравнении с данными 2011 г. была тяжелее по обоим элементам. Причиной таких изменений может быть фракционирование в результате испарения воды непосредственно на месте выхода источника, величина которого варьирует в зависимости от погодных условий. Такие объяснения в литературе встречаются. Все же чаще принято считать утяжеление изотопного состава воды следствием обмена с вмещающими породами.

Баунтовский источник, как и другие проявления терм в бассейне р. Ципа, отличается более тяжелым изотопным составом воды в сравнении с большинством термальных источников Байкальской рифтовой зоны (БРЗ). При этом изотопный состав их часто оказывается легче, чем современных атмосферных осадков, за счет инфильтрации которых, по общепринятой точке зрения, термы формируются. Из терм Баунтовской группы только вода Могойского источника оказалась легче ( $\delta^{18}\text{O} -17.8 \text{‰}$  и  $\delta D -135.3 \text{‰}$  по [7]), чем региональной дрены р. Верхней Ципы (табл.). Поскольку при геохимических взаимодействиях с вмещающими алюмосиликатными породами в результате изотопного обмена вода, как принято считать, должна утяжеляться, более легкий по отношению к атмосферным водам изотопный состав в таких случаях обычно объясняется питанием гидротерм ледниковыми водами в период таяния ледников [2, 8]. В верхнем плейстоцене они покрывали горные сооружения значительной части территории БРЗ. Возраст терм большинством исследователей оценивается не менее десятков тысяч лет.



Рис. Выход термального источника Баунтовский грязевый

Таблица.

Физико-химические характеристики Баунтовских термальных источников

Показатели	Номера проб							
	АТ-11-07-3-1	АТ-09-3-2	АТ-11-07-3-2	АТ-09-3-3	АТ-10-13	АТ-11-07-3-3	АТ-11-07-4*	ЦП-11-07-1**
T, °C	36,1	46.2	47.2	52.0	-	53.1	53.2	19.1
Eh, mv	-325	-192	-290	-260	-251	-338	-253	170
pH	9.29	8.92	8.91	8.93	8.93	8.82	9.38	7.68
HS <sup>-</sup> , мг/л	7.94	8.1	7.4	7.8	7.7	7.3	9.7	нет
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	15.0	12.0	9,0	12.0	12.0	13.5	13.5	-“-
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	173.9	146.5	161,7	140.4	148.6	183.0	167.8	30.5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	33.1	21.0	33.8	25.0	20.5	27.5	39.2	2.0
Cl <sup>-</sup>	31.4	20.9	26.2	22.1	24.1	30.7	28.1	1.5
F <sup>-</sup>	20.8	22.5	19.9	20.5	20.8	20.8	20.8	0.30
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.068	1.03	0.086	1.78	0.7	0.82	0.78	0.62
Ca <sup>2+</sup>	3.1	3.02	3.4	3.22	2.2	3.0	2.3	6.8
Mg <sup>2+</sup>	0.03	0.11	0.01	0.13	0.14	0.03	0.01	1.37
Na <sup>+</sup>	115.6	102.5	116.0	100.4	108.5	111.9	127.1	1.2
K <sup>+</sup>	1.38	2.71	1.35	2.93	1.32	1.42	1.25	0.09
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.78	0.14	0.56	1.00	0.14	1.80	0.65	0.20
Σ ионов	403.0	340.5	379.4	337.4	346.7	401.7	408.9	44.6
Sr	0.07	-	0.07	-	0.06	0.07	0.09	0.04
Si	34.3	35.2	35.4	32.5	33.0	32.6	31.7	1.81
ПО*	12.4	6.4	11.2	9.6	9.2	15.3	7.5	3.0
P	0.065	0.062	0.065	0.068	0.062	0.075	0.062	0.088
Al, мкг/л	50,0	44.9	48.9	42.4	48.4	49.6	50.0	50.3
Fe	40.0	22.4	43.8	27.8	48.4	43.8	53.8	73.6
Mn	2,01	4.4	2.56	3.4	2.2	2.02	2.21	3.05
Cr	0.13	0.17	<0.07	0.48	0.17	<0.07	0.13	<0.07
Cu	0.95	15.5	0.90	11.1	4.79	0.96	1.79	4.84
Pb	<0.18	1.05	0.28	0.81	2.46	0.38	2.0	<0.18
Zn	1,25	2.47	1.06	1.11	3.7	1.25	1.32	2.5
Ni	<0.36	2.04	<0.36	1.43	7.2	<0.36	<0.36	0.45
Co	<0.3	<0.3	<0.3	0.17	<0.3	<0.3	<0.3	0.47
As	<0.52	-	<0.52	0.08	<0.52	<0.52	<0.52	<0.52
Ag	<0.1	0.15	<0.1	0.11	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
δ <sup>18</sup> O <sub>2</sub> , ‰	-	-	-	-16.1	-	-15.9	-15.7	-17.7
δD, ‰	-	-	-	-123.7	-	-118.3	-116.5	-131.7
δ <sup>34</sup> S <sup>2-</sup> , ‰	-	-	-	2.6	-	2.1	-	-
δ <sup>34</sup> S <sup>6+</sup> , ‰	-	-	-	36.2	-	34.9	-	-

ПО – перманганатная окисляемость, мгO<sub>2</sub>/л. Даты отбора проб: АТ-09-11 – 17 ноября 2009 г.; АТ-10-13 – 9 декабря 2010 г.; АТ-11-07 и ЦП-11-07 – 6 июля 2011 г. \*Баунтовский грязевый, \*\*р. Верхняя Ципа. Прочерк – нет определений. Пробы по разным выходам и реки разделены двойными линиями.

Другой подход заключается в признании возможности перехода тяжелых изотопов воды в образующиеся в результате геохимических взаимодействий в системе вода–порода вторичные гидрогенные минералы (монтмориллониты, цеолиты и др.). Как показал впервые выполненный нами анализ корреляционный взаимосвязей гидроизотопных характеристик и растворенной кремнекислоты, с увеличением концентраций последней термы в общем случае становятся более легкими и по кислороду, и по водороду [9]. Кремний используется в различных эмпирических уравнениях для оценки температур глубинных резервуаров, а через геотермический градиент – глубин формирования терм, т.е., выступает как показатель взаимодействия воды с вмещающими породами. Выявленная корреляционная зависимость свидетельствует о направленном изменении их изотопного состава по мере развития системы вода–порода с более интенсивным в сравнении с легкими изотопами переходом дейтерия и кислорода-18 в минеральные новообразования.

#### Выводы

Впервые исследован выход термальной воды, который по своим физико-химическим и изотопным характеристикам аналогичен расположенному вблизи Баунтовскому источнику. Последний, используемый в качестве гидроминеральной базы действующей бальнеолечебницы, характеризуется устойчивым уровнем основных бальнеологических показателей – температуры воды и концентраций кремнекислоты и сероводорода. Изученные изотопные характеристики воды и форм серы не расходятся с ранее полученными данными и выполненными интерпретациями формирования азотных терм. Выявленные изменения содержания ряда компонентов химического состава и минерализации гидротерм нельзя объяснить разбавлением их в приповерхностных условиях, поскольку температура воды оставалась стабильной. По-видимому, гидрохимический режим источника во многом определяется динамикой поступления растворенных компонентов с глубин ниже зоны гипергенеза.

#### Литература

1. Пиннекер Е.В., Шабынин Л.Л., Ясько В.Г. и др. Геология и сейсмичность зоны БАМ // Гидрогеология. – Новосибирск: Наука, 1984. – 167 с.
2. Намсараев Б.Б., Бархутова Д.Д., Хахинов В.В. и др. Геохимическая деятельность микроорганизмов гидротерм Байкальской рифтовой зоны. – Новосибирск: Гео, 2011. – 202 с.
3. Замана Л.В., Аскарлов Ш.А. Фтор в азотных термах Баунтовской группы (Северное Забайкалье) // Вестник Бурятского государственного университета. – 2010. – №3. – С. 8-12.
4. Замана Л.В., Аскарлов Ш.А., Борзенко С.В. и др. Изотопы сульфидной и сульфатной серы в азотных термах Баунтовской группы (Байкальская рифтовая зона) // Докл. РАН. – 2010. – Т.435, №3. – С. 369-371.
5. Ферронский В.И., Поляков В.А. Изотопия гидросферы Земли. – М.: Научный мир, 2009. – 632 с.
6. Ломоносов И.С. Геохимия и формирование современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны. – Новосибирск: Наука, 1974. – 168 с.
7. Замана Л.В. Дейтерий и кислород-18 воды азотных терм Баунтовской группы (Байкальская рифтовая зона) // Вестник Бурятского государственного университета. – 2011. – №3. – С. 87-90.
8. Поляк Г.Б., Дубинина Е.О., Лаврушин В.Ю., Чешко А.Л. Изотопный состав воды гидротерм Чукотки // Литология и полезные ископаемые. – 2008. – Т.43, №5. – С. 480-504.
9. Замана Л.В. Изотопный состав водорода и кислорода азотных гидротерм Байкальской рифтовой зоны с позиций взаимодействия в системе вода–порода // Докл. РАН. – 2012. – Т.442, №1. – С. 102-106.

Замана Леонид Васильевич, кандидат геолого-минералогических наук, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, 372014, Чита, ул. Недорезова, 16а, v.zamana@mail.ru

Zamana Leonid Vasilievich, candidate of geologo-mineralogical sciences, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, 372014, Chita, Nedorezova st., 16a

## ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОДОВО-СОЛЕННЫХ ОЗЕР ЗАБАЙКАЛЬЯ В ЗИМНИЙ ПЕРИОД

*Представлены результаты гидрохимического исследования вод содово-соленых озер Забайкалья, характеризующихся высокой минерализацией и щелочными значениями среды.*

Ключевые слова: минеральные озера, гидрохимия

I.D. Ulzetueva, V.V. Khakhinov

## HYDROCHEMICAL INVESTIGATIONS OF SODA-SALINE LAKES OF TRANSBAIKALIA IN WINTER PERIOD

*Results of hydrochemical studies of soda-saline lakes of Transbaikalia, characterized by high mineralization and pH are presented.*

Keywords: mineral lakes, hydrochemistry

Байкальский регион представляет обширную зону распространения соленых озер, образующих целые комплексы связанных между собой водоемов. Это уникальные водные экосистемы, характерной особенностью которых является щелочные условия и высокая концентрация солей. До настоящего времени соленые озера остаются малоизученными, со спорными мнениями об их происхождении [1-2].

Целью работы являлось изучение гидрохимических характеристик некоторых соленых озер Бурятии: Нухэ-Нур, Алгинское и Белое (Оронгойское). Исследованные озера являются мелководными водоемами с относительно небольшой площадью. По значению минерализации озера Нухэ-Нур, Алгинское и Белое являются солеными, щелочными (содержание солей 1-35 г/дм<sup>3</sup> [1]).

Озеро *Нухэ-Нур* (площадь около 2-2.5 км<sup>2</sup>) располагается в надпойменном понижении на степном участке Баргузинской долины, по правому берегу реки Баргузин (54°01'912" с.ш., 110°16'776" в.д.). Поверхностного стока не имеет. Средняя глубина озера составляет 0.6 м.

Озеро *Алгинское* расположено в нижнем бассейне р. Баргузин в 3 км к северу от с. Алга, у восточного склона горы Кладовой. (53°37'48" с.ш. 109°57'18" в.д.) с площадью 1,04 км<sup>2</sup>, глубина – 1,3 м.

Озеро *Белое (Оронгойское)* расположено на левом берегу р. Оронгой, в 3 км от с. Оронгой Иволгинского района. Его котловина сложена отложениями третичного периода. Почва вокруг озера солончаковая, покрыта выцветами солей, солевой режим устойчивый.

Результаты исследований физико-химических параметров и гидрохимическая характеристика исследованных водоемов приведены в табл. 1-4.

Озеро *Нухэ-Нур*. Температура воды под толщей льда в 1.3 м равна -1,3°С. Определена высокая минерализация и содержание кислорода. Среди катионов преобладают ионы натрия и калия, превышая содержание ионов магния и кальция. Среди анионов доминирующее место занимает гидрокарбонат-ион, также обнаружено большое доля карбонат-ионов, превышая содержание хлоридов и сульфатов. Определены, в достаточно большом количестве, ионы аммония, нитратов и нитритов. Также обнаружены в воде озера фосфаты и фториды, ионы кремния (табл. 2). Анализ микроэлементного состава показал наличие следующих элементов, значения которых превышало 0,1 мг/дм<sup>3</sup>: бор, алюминий, железо, стронций, вольфрам (табл. 3).

Озеро *Алгинское*. На момент отбора проб, температура воды имела значение равное -0,1°С. Была зафиксирована высокая минерализация в сравнении с ранее исследованиями [2]. Кислорода зафиксировано меньше, чем в других озерах (табл. 1). По данным гидрохимического исследования видно, что доминирующее место среди катионов имеют ионы натрия и калия. Среди анионов доминирующее место занимают сульфаты больше, чем карбонаты, гидрокарбонаты и хлориды. Меньше, чем в других озерах ионов аммония, нитратов, нитритов, фосфатов (табл. 2). Микроэлементным анализом были обнаружены следующие элементы, значения которых превышало 0,1 мг/дм<sup>3</sup>: кремний, бор, алюминий, стронций (табл. 3).

Озеро *Белое (Оронгойское)*. Температура воды на момент отбора проб была 0.4°С. Показатель жесткости имеет самое высокое значение, что указывает на высокие концентрации ионов кальция и магния (табл. 1). Среди катионов, как и в других озерах, преобладают ионы натрия и калия.



Доминирующее место среди анионов занимают хлориды, немного меньше содержание сульфатов, что в три раза больше гидрокарбонатов и на порядок – карбонатов. Обнаружено высокое содержание аммония, нитратов, нитритов и фосфатов (табл. 2). Элементный анализ показал содержание следующих микроэлементов, превышавших 0,1 мг/дм<sup>3</sup>: стронция, кремния, лития, бора (табл. 3).

Из результатов анализа физико-химических параметров (табл. 1) видно, что температура воды северных озер (Нухэ-Нур и Алгинское) в зимний период, достигают отрицательных значений, что связано с высокими показаниями минерализации. Значения рН показали, что воды озер Нухэ-Нур и Белого являются щелочными, вода Алгинского озера – слабощелочной. Значение содержания кислорода в Алгинском озере было ниже, чем в остальных озерах, это можно объяснить тем, что данное озеро, на момент отбора проб, было практически полностью промерзшим. Значения общей жесткости во всех озерах различаются, самой жесткой является вода озера Белое.

По данным ионного состава (табл. 2) видно, что во всех изучаемых озерах среди катионов преобладают ионы натрия, что характерно для высоко минерализованных вод. В отличие от катионов, в анионном составе доминирующие ионы во всех озерах отличаются друг от друга: в Нухэ-Нуре – гидрокарбонат-ион; в Алгинском – сульфат-ион; в Белом – хлорид-ион. В Белом озере, в отличие от других, было зафиксировано большое содержание кальция и магния, что обуславливает высокие значения жесткости. Наибольшее количество нитритов, нитратов и кремниевой кислоты было обнаружено в озере Нухэ-Нур; фосфатов ионов аммония – в Белом озере.

Результаты элементного анализа (табл. 3) показали значительное содержание кремния, бора и стронция во всех изучаемых озерах. Большое содержание фосфора обнаружено в озере Нухэ-Нур и Алгинском озере. В озере Нухэ-Нур, по сравнению с другими озерами, обнаружено большое содержание урана, вольфрама, молибдена, циркония и астата; в Алгинском озере – железа и кремния; в белом озере – лития и стронция.

Таблица 1

*Физико-химические параметры исследованных водоемов (отбор проб проводился в марте 2011 г.)*

Озеро	Т°С	рН	О <sub>2</sub> мг/дм <sup>3</sup>	Ж. мг-экв/дм <sup>3</sup>	М. г/дм <sup>3</sup>
Нухэ-Нур	-1.3	9.84	7.05	6.5	24.206
Алгинское	-0.1	7.47	3.76	32.5	12.883
Белое (Оронгойское)	0.4	9.08	7.45	52.75	12.667

Таблица 2

*Ионный состав соленых озер (мг/дм<sup>3</sup>)*

Ионы	Нухэ-Нур	Алгинское	Белое
K <sup>+</sup> +Na <sup>+</sup>	12251.43	986.31	1111.94
Mg <sup>2+</sup>	60.8	200.6	624.7
Ca <sup>2+</sup>	30.06	330.66	27.55
Cl <sup>-</sup>	8695	3142	7146
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1922.2	9686.4	7053.8
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	14152	1769	2416
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	10860	2220	798
F <sup>-</sup>	10.3	5.5	1.9
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.061	0.042	0.020
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	84.20	7.78	12.51
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	12.17	2.93	17.64
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	5.07	0.74	10.41
SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	8.076	3.395	0.613

Таблица 3

*Результаты элементного анализа (мкг/дм<sup>3</sup>)*

Элемент	Нухэ-Нур	Алгинское	Белое
Li	6.7	10.9	298
B	497	160	351

Al	108	227	65
Si	1392	9112	1197
P	38953	43175	40
Ti	21	13	1.5
V	6.6	13.7	1.9
Mn	59	35	2.7
Fe	276	876	37
As	42,0	5.6	4.7
Rb	4.65	4.05	2.37
Sr	209	309	4648
Zr	40,0	0.57	0.47
Mo	27,0	1.9	3.3
W	108	27,0	0.3
U	95,0	0.6	3.9

На основании результатов катионно-анионного анализа вод изучаемых озер была проведена типизация данных вод в зимний период (табл. 4). Классификация соляных озер основана на химическом составе рапы. Как видно, для озера Нухэ-Нур характерен гидрокарбонатный натриевый тип воды, для Алгинского озера – сульфатный натриевый тип, для Белого озера – хлоридный натриевый тип воды. Отличительным свойством выделенных типов вод является то, что переход состава воды из одного химического типа в другой не может быть осуществлен не иначе, как путем взаимодействия с веществом окружающей среды. Метаморфизация в прямом направлении приводит к постепенной потере менее устойчивых в растворе компонентов и переходу химических типов в направлении от гидрокарбонатного к сульфатному, затем к хлоридному. Метаморфизация в обратном направлении приводит к смене вод хлоридного типа водами сульфатными и гидрокарбонатными. Развитию прямой метаморфизации способствует увеличение аридности климата и возрастание подвижности иона кальция; обратному процессу помогает влажный климат, способствующий снижению степени минерализации и возрастанию гидрокарбонатности воды.

Таблица 4

Типизация вод соленых озер

Озеро	Формула Курлова	Название воды по ионному составу	Тип и подтип воды
Нухэ-Нур	$\frac{\text{HCO}_3^- (40)\text{CO}_3^{2-} (31)\text{Cl}^- (25)}{\text{E}^+ + \text{Na}^+ (99)}$	Хлориднокарбонатно-гидрокарбонатная натриевая	Гидрокарбонатная (содовая) натриевая
Алгинское	$\frac{\text{SO}_4^{2-} (58)\text{Cl}^- (19)}{\text{E}^+ + \text{Na}^+ (65)}$	Хлоридносульфатная натриевая	Сульфатная натриевая
Белое	$\frac{\text{Cl}^- (41)\text{SO}_4^{2-} (40.5)}{\text{E}^+ + \text{Na}^+ (63)\text{Mg}^{2+} (35.4)}$	Сульфатнохлоридная магниевонатриевая	Хлоридная (галитная) натриевая

Литература

1. Солоноватые и соленые озера Забайкалья: гидрохимия, биология / отв. ред Б.Б. Намсараев. – Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2009. – С. 26-31.
2. Власов Н.А., Филиппова Г.Р. Физико-химическая характеристика минеральных озер Юго-Восточного Забайкалья // Геохимия и гидрохимия природных вод Восточной Сибири. – Иркутск, 1973. – С. 3-57.

Ульзетугева Ирина Дабаяевна, кандидат географических наук, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

Хахинов Вячеслав Викторович, доктор химических наук, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, khakhinov@mail.ru

Ul'zetueva Irina Dabaevna, candidate of geographic sciences, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6.

## УСЛОВИЯ СРЕДЫ ОБИТАНИЯ И РАСПРОСТРАНЕНИЕ АЛКАЛОФИЛЬНЫХ БАКТЕРИЙ-ДЕСТРУКТОРОВ В МИНЕРАЛЬНЫХ ОЗЁРАХ ЗАБАЙКАЛЬЯ И МОНГОЛЬСКОГО ПЛАТО

*Установлено, что доминирующими ионами в воде исследуемых озёр Забайкалья и Монгольского плато являются ионы натрия и хлора. Среди групп бактерий-деструкторов наиболее многочисленными были протеолитические бактерии. Оптимальные значения pH для накопительных культур групп бактерий-деструкторов совпадали со значениями pH в природных образцах изучаемых озёр.*

Ключевые слова: содово-солёные озера, гидрохимия, бактерии-деструкторы

V.A. Suvorova, E.Yu. Abidueva

## THE ENVIRONMENTAL CONDITIONS AND DISTRIBUTION OF ALKALIPHILIC BACTERIA-DESTRUCTORS IN MINERAL LAKES OF TRANSBAIKALIA AND MONGOLIA PLATEAU

*Dominant ions in the lakes of Transbaikalia and Mongolian plateau are found to be sodium and chlorine ions. Among bacteria-destructors the most numerous are proteolytic bacteria. The optimum pH values for the cumulative cultures bacteria-destructors coincide with the values of pH in the natural samples of the lakes under vestigation.*

Keywords: soda-saline lakes, hydrochemistry, bacteria-destructors

Монгольское плато расположено на востоке Центральной Азии и занимает площадь около 2,6 млн км<sup>2</sup>. Только на китайской части Монгольского плато расположено более 220 минеральных озёр [1]. На обширной территории Забайкалья насчитывается около 19000 озёр с водным зеркалом свыше 0,1 км<sup>2</sup> [2]. Минеральные озера представляют собой особый тип экосистем, широко распространенных в аридных условиях. Формированию этих озёр благоприятствует мелкосопочный рельеф с большим количеством депрессий и жаркий засушливый климат, способствующий испарительному концентрированию поверхностных вод [3].

Цель данной работы – изучение гидрохимических показателей и оценка численности бактерий-деструкторов в исследуемых озёрах Забайкалья и Монгольского плато.

### Методы исследования

Пробы воды и донных осадков для исследований отбирали в стерильную посуду. Кислотность среды (pH) измеряли pH-метром рНер2 (Португалия), значения общей минерализации – тестер-кондуктометром TDS-4 (Сингапур). Гидрохимические исследования проводили стандартными методами [4]. Определение численности бактерий проводили методом предельных разведений в жидкой среде следующего состава (г/л): KN<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – 0,2; MgCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O – 0,1; NH<sub>4</sub>Cl – 0,5; KCl – 0,2; дрожжевой экстракт – 0,05; NaCl – 1,5%. В среду вносили по 1,5% соответствующих субстратов: для целлюлолитиков – фильтровальная бумага, протеолитиков – пептон, амилитиков – крахмал. Для оценки влияния экологических условий на рост различных групп бактерий-деструкторов посева проб проводили на градиент значений pH (от 6,0 до 10,0) [5]. Рост бактерий фиксировали по увеличению оптической плотности на фотоэлектроколориметре КФК-20 при длине волны 540 нм.

### Результаты и обсуждение

Исследования проводились в пяти содово-солёных озёрах Забайкалья, Монголии и Внутренней Монголии (Китай) с ноября 2010 по апрель 2011 гг. Исследования физико-химических параметров воды и донных осадков содово-солёных озёр дают представление о среде обитания микроорганизмов. В данных водоемах были определены температура воды, значения pH и минерализации (табл. 1).

Таблица 1

*Морфометрические и физико-химические показатели исследуемых озёр*

Озеро	Дата отбора проб	Местоположение	Т°С	М, г/л	рН
Бус нуур	20.07.10	Тов аймаг, Монголия	24	5,80	8,50
Горбунка	15.08.10	Агинский район, Забайкальский край	22	7,80	8,69
Луу нуур	17.08.10	Внутренняя Монголия, Китай	18	1,18	8,94
Ножей	15.08.10	Агинский район, Забайкальский край	25	5,20	9,23
Эжийн нуур	15.08.10	Внутренняя Монголия, Китай	19	9,04	7,30

Значения общей суммы солей в озерах варьировали от 1,18 г/л (оз. Луу нуур) до 9,04 г/л (оз. Эжийн нуур), кислотности среды – находились в щелочной области и варьировали от 7,30 (оз. Эжийн нуур) до 9,23 (оз. Ножей) (табл. 1). По результатам сравнительного анализа анионного состава исследуемые озера отнесены к содово-солевым, так как в них зарегистрировано большое содержание ионов хлора: от 494,0 мг/дм<sup>3</sup> (оз. Луу нуур) до 32955,6 мг/дм<sup>3</sup> (оз. Эжийн нуур) (табл. 2). Присутствует также сульфат, ионы карбоната и гидрокарбоната. По катионному составу преобладали ионы натрия, его концентрация варьировала от 408 мг/дм<sup>3</sup> (оз. Луу нуур) до 25000 мг/дм<sup>3</sup> (оз. Эжийн нуур). Содержание остальных катионов было значительно ниже содержания ионов натрия.

Таблица 2

*Катионно-анионный состав вод исследуемых озёр, мг/дм<sup>3</sup>*

Озера	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
Бус нуур	195	2070	240	732	43,2	305,0	5100	1265,2
Горбунка	279	13200	40	1512	76,8	268,5	1800	17893,6
Луу нуур	24	408	16	38,5	12,0	200,1	30	494,0
Ножей	72	717	20	108	52,8	366,0	60	783,2
Эжийн нуур	2700	25000	3000	2400	2,4	414,8	28800	32955,6

Наличие органических и минеральных веществ в воде и донных отложениях озёр благоприятствует широкому распространению различных физиологических групп микроорганизмов. В воде и донных отложениях озёр определена численность аэробных и анаэробных бактерий-деструкторов, участвующих в разложении органического вещества (табл. 3).

Таблица 3

*Максимальная численность бактерий-деструкторов в исследуемых озерах, кл/мл*

Озеро	Проба	протеолитики		целлюлолитики		амилолитики	
		аэробы	анаэробы	аэробы	анаэробы	аэробы	анаэробы
Луу нуур	Вода	10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>7</sup>
	Ил	10 <sup>6</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>7</sup>
Эжийн нуур	Вода	10 <sup>4</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>
	Ил	10 <sup>6</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>6</sup>
Буус нуур	Вода	10 <sup>7</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>
	Ил	10 <sup>6</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>
Горбунка	Вода	10 <sup>7</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>6</sup>
	Ил	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup>
Ножей	Вода	10 <sup>7</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>5</sup>

В ходе работы из проб исследуемых озёр были получены накопительные культуры гидролитиков. На накопительных культурах был поставлен эксперимент по влиянию рН на рост различных групп бактерий. В результате эксперимента выявлены оптимальные границы для роста культур (табл. 4).

Оптимальные значения рН для роста накопительных культур бактерий-деструкторов

Физиологические группы	Бус нуур		Горбунка		Луу нуур		Эжийн нуур	
	рН	опт. плот	рН	опт. плот	рН	опт. плот	рН	опт. плот
Протеолитики	8	1,136	9	1,189	9	1,477	7	1,215
Амилолитики	8	0,770	9	0,770	9	0,891	7	0,749
ЦРБ	8	0,074	9	0,060	9	0,079	7	0,088

Таким образом, изучение физико-химических параметров воды содово-соленых озер Забайкалья и Монгольского плато позволило выявить следующее: максимальное значение рН отмечено в озере Ножей, минимальное значение рН – в озере Эжийн нуур; максимальное значение минерализации отмечено в озере Эжийн нуур, минимальное значение минерализации в озере Луу нуур. По результатам сравнительного анализа анионного состава исследуемые озера отнесены к содово-соленным, так как в них зарегистрировано большое содержание ионов хлора и натрия. Содержание остальных ионов было ниже содержания доминирующих ионов.

Среди исследуемых групп бактерий-деструкторов наиболее многочисленными были протеолитические бактерии (до  $10^9$  кл/мл). Максимальные количества целлюлолитиков и амилолитиков не превышали  $10^6$  и  $10^7$  кл/мл, соответственно. Оптимальные значения рН для накопительных культур исследуемых физиологических групп бактерий-деструкторов совпадали со значениями рН в природных образцах изучаемых озер.

#### Литература

1. Zheng Xiyu Salt lakes on the Inner Mongolian Plateau of China // Chinese geographical science. Т.1. – Science Press, Beijing, 1991. – С. 83-94.
2. Ресурсы поверхностных вод СССР. Бассейн оз. Байкал. Т.16, Вып. 3. – Л.: Гидрометеиздат, 1973. – 400 с.
3. Солоноватые и соленые озера Забайкалья: гидрохимия, биология / отв. ред. Б.Б. Намсараев. – Улан-Удэ: изд-во Бурятского госуниверситета, 2009. – 340 с.
4. Резников А.А. Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. 3-е изд. – М.: Недра, 1970. – 323 с.
5. Справочник биохимика: пер. с англ. / Р. Досон, Д. Элиот, У. Элиот, К. Джонс. – М.: Мир, 1991. – 544 с.

Суворова Валентина Андреевна, магистрант, Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

Абидуева Елена Юрьевна, доктор биологических наук, старший научный сотрудник, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

Suvorova Valentina Andreevna, graduate, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24a

Abidueva Elena Yurievna, Doctor of Biology, senior researcher, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6.

УДК 551.42

© А.А. Раднагуруева, Е.В. Лаврентьева, Б.Б. Намсараев

## ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ СРЕДЫ ОБИТАНИЯ МИКРООРГАНИЗМОВ В ГИДРОТЕРМАХ ЗАБАЙКАЛЬЯ

Работа выполнена при поддержке Интеграционных проектов СО РАН №39 и 94.

Изучены гидрохимические, физико-химические условия и химический состав нативных проб термальных водных систем.

Ключевые слова: термальные источники, температура, рН, органическое вещество, белок.

A.A. Radnagurueva, E.V. Lavrentieva, B.B. Namsaraev

HYDROCHEMICAL AND PHYSICAL-CHEMICAL CONDITIONS OF MICROORGANISMS  
HABITAT IN HYDROTHERMS OF ZABAİKALIE

*Hydrochemical and physical-chemical conditions and chemical composition of native samples of thermal water systems are studied.*

Keywords: *hot springs, temperature, pH, organic matter, protein.*

Азотные слабоминерализованные щелочные термы представляют собой крупную группу минеральных вод. Большие области Центральной Азии, Индии, Восточной Сибири, Восточной Африки, Южной Африки, Южной Америки, запада США, Европы, западные и восточные районы Исландии относятся к провинции щелочных азотных термальных вод. Типичным примером азотных термальных вод могут служить воды гидротерм Байкальской рифтовой зоны (БРЗ), ставшие объектами нашего исследования. Физико-химические параметры щелочных термальных вод имеют ряд особенностей: щелочность обусловлена не ионами карбонатной системы, а силикатными и даже боратными ионами; в водах более активно мигрируют анионогенные элементы, тогда как катионогенные элементы часто образуют слаборастворимые соединения; окисление переменного валентных элементов происходит с большей скоростью [6]. Все эти факторы в сочетании с комбинированным воздействием высокого pH и температуры создают особые условия для существования экстремофильных микроорганизмов.

Гидрохимические данные свидетельствуют об инфильтрационном происхождении гидротерм БРЗ [2, 4, 6]. Гидротермы формируются в восстановительной обстановке вне зависимости от влияния магматических процессов, что отличает гидротермы региона от гидротерм областей активного вулканизма [5]. Даже по данным тех авторов, которые допускают существование в гидротермах БРЗ магматогенных вод, доля последних не превышает нескольких процентов [7].

Целью данной работы являлось изучение физико-химических условий и химического состава нативных проб на развитие микробного сообщества термальных водных систем Забайкалья.

**Объекты и методы исследования**

Распространение, структура микробного сообщества, а также активность различных групп микроорганизмов сообщества зависят от физико-химических условий среды обитания. В местах отбора исследованных водных экосистемах были определены температура, реакция среды (pH), окислительно-восстановительный потенциал (Eh), общая минерализация, изучен ионный состав воды. Фиксацию проб для химических и микробиологических определений проводили сразу после отбора проб. Содержание карбонатов, гидрокарбонатов, хлоридов, катионов кальция определяли титрованием [1].

Содержание органического углерода ( $C_{орг}$ ) в пробах определяли по методу Тюрина в модификации Никитина [1]. Определение содержания белка проводили по методу Лоури [7]. Оптическую плотность измеряли на фотоэлектроколориметре КФК-20 (Россия) и спектрофотометре СЕСІІ-1021 (Великобритания). Для определения содержания зольных элементов пробы сжигали в печи при температуре 550°C [1].

Объектами исследования являлись горячие источники Алла, Гарга, Горячинск, Гусиха, Сеюя, Умхэй, Уро, расположенные в Курумканском, Баргузинском и Прибайкальских районах республики Бурятия. Для исследования термальных источников были отобраны пробы воды, донных осадков и микробных матов в летне-осенний период с 2008 по 2010 гг.

**Результаты исследования и обсуждение**

Температура воды при выходе на поверхность термальных источников изменялась в широких пределах (табл. 1). Наиболее горячими на выходе были воды гидротерм Алла, Гарга, Гусиха и Уро. Значения pH варьировали от 8,20 до 9,77. Высокие значения pH зарегистрированы в воде гидротерм Сеюя, Умхэй и Горячинск. Слабощелочная реакция отмечена в источниках Гарга и Гусиха. Наибольшей минерализацией характеризуется источник Гарга. Несколько меньшую минерализацию имеет Горячинск, за ним, в порядке убывания минерализации, следуют имеющие близкую минерализацию источники Гусиха, Умхэй. По молярному соотношению наибольшей концентрацией главных ионов также обладает вода источника Гарга.

*Местоположение и физико-химическая характеристика гидротерм*

Источник	Местоположение	T, °С	pH	M, г/дм <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> S, мг/дм <sup>3</sup>
Алла	Курумканский район	70	8,9-9,5	0,15-0,36	16,5
Умхей	Курумканский район	39-40	9,64-9,68	0,210-0,415	31,0
Гарга	Курумканский район	74	8,5	0,67	<0,1
Сеюя	Курумканский район	50	9,30-9,77	0,29-0,30	1,8
Гусиха	Баргузинский район	72	8,2-8,3	0,47-0,48	<0,1
Уро	Баргузинский район	69,1	8,8-9,2	0,17-0,26	<0,1
Горячинск	Прибайкальский р-н	46-52,3	9,28-9,41	0,53	5,9

Характерной особенностью термальных источников является повышенное содержание кремнекислоты (до 120 мг/дм<sup>3</sup>) и фтора (до 40 мг/дм<sup>3</sup>). Большинство исследователей считает происхождение воды азотных терм инфильтрационным, объясняя все особенности химического, газового и микрокомпонентного составов выщелачиванием водовмещающих пород. Высокое содержание в источниках щелочных металлов, натрий из всех катионов часто дает определяющий вклад в формирование минерализации. Наибольшей концентрацией натрия характеризуется источник Гарга (287,2 мг/дм<sup>3</sup>). В целом высокие содержания натрия в пределах Баргузинской долины характерны для источников, разгружающихся в ее юго-восточной части, в пределах отрогов Икатского хребта. Количество кальция варьирует от 1,6 до 14 мг/дм<sup>3</sup>, максимальная концентрация обнаружена в источнике Гусиха.

Содержание сульфат-иона в водах изменяется в широких пределах и повышается с ростом минерализации вод. Абсолютное преобладание сульфата установлено в источниках, приуроченных к массивам пород гранитного ряда, и распространены они, в основном, в отрогах Икатского хребта. Концентрация гидрокарбоната колеблется от 73,2 до 130,5 мг/дм<sup>3</sup>. Собственно гидрокарбонатные воды немногочисленны. В большинстве случаев источники имеют смешанный гидрокарбонатно-сульфатный или сульфатно-гидрокарбонатный состав и характеризуются широкими пределами колебаний содержания сульфатов и гидрокарбонатов.

Важным фактором для функционирования микробного сообщества является количественный и качественный состав органического вещества. В природных образцах микробных матов и донных осадков исследованных источников было проведено определение углерода органического, белка, изотопного состава углерода органического вещества (ОВ) (табл. 2). Микробные маты термальных источников характеризовались высоким содержанием C<sub>орг</sub>, достигавшим 6,03%. Максимальное количество C<sub>орг</sub> отмечено в поверхностном мате источника Сеюя. Содержание органического углерода в донных отложениях исследованных гидротерм изменяется в пределах от 0,27 до 0,46%. Пониженные концентрации C<sub>орг</sub> выявлены в источниках, выходящих непосредственно из трещин в породах, при отсутствии в месте выхода почвенного слоя и заболоченностей. Так, наименьшее содержание органического вещества (0,27%) определено в микробном мате источника Гарга при температуре 61°С. Место отбора характеризуется отсутствием илового слоя. Циано-бактериальные обрастания образуются на травертиновом поле.

Содержание белка в микробных матах и донных осадках термальных источников варьировало от 1,1 до 4,36 мг/см<sup>3</sup>. Наибольшее количество белка определено в составе мата источников Умхей и Гарга. Наименьшее содержание белка отмечено в микробном мате источника Гарга (35°С) и в донных осадках источника Горячинск (1,1 мг/см<sup>3</sup>). Количество зольных элементов в матах в среднем составило 60,8-92,7%. Наименьшее количество золы отмечено в матах, развивающихся в источнике Гарга (60,8%), при температуре 35°С. Максимальное количество зольных элементов определено в мате гидротермы Умхей (92,7%). Исследованные донные осадки источников Умхей и Горячинск характеризовались высоким содержанием золы. Высокие значения зольности свидетельствуют о накоплении в донных осадках неорганических соединений.

Изотопный состав углерода органического вещества микробных матов и донных осадков щелочных гидротерм варьировал от -8,27‰ до -30,70‰. Максимальное и минимальное значение углерода органического вещества выявлено в термальных источниках Сеюя и Горячинск.

Таблица 2

*Характеристика проб*

Источник	Вид пробы	T, °C	pH	Зола, %	Белок, мг/см <sup>3</sup>	C <sub>орг</sub> , %	Содержание углерода ОВ, % на минеральную часть навески	<sup>13</sup> C ОВ, ‰
Горячинск	д.о.	52	9,3	98,7	1,1	0,3	4,41	-28,19
	д.ос.	46	9,28	н.о	2,74	0,42	20,83	-27,9
	мат	52,3	9,3	н.о	2,15	2,0	97,29	-30,70
Гарга	мат	61	8,5	85,6	3,44	0,27	н.о	-8,27
	мат	35	8,2	60,8	1,21	5,57	1362,85	-22,69
Сеюя	мат	50	9,77	н.о	2,96	6,03	2711,76	-27,73
Умхэй	мат	40	9,64	92,7	4,36	1,61	36,16	-22,89
	д.ос.	40	9,64	98,1	2,02	0,46	19,65	-25,44

н.о – не определено, д.о. – донные осадки

Таким образом, изучение химического состава нативных проб термальных источников показало, что исследованные гидротермы характеризовались достаточно высоким содержанием органического углерода. Сравнительный анализ содержания C<sub>орг</sub> в матах и донных осадках термальных источников показал, что процессы образования ОВ более интенсивно протекали в микробных матах. В микробных матах источников количество органического углерода достигало 0,27-6,03%, тогда как в донных осадках среднее содержание C<sub>орг</sub> составляло 0,3-0,46%.

Сравнительный анализ многолетних исследований показал, что основные факторы среды, такие как температура, pH и минерализация, остаются относительно постоянными в изученных гидротермах и являются благоприятными условиями для существования и развития экстремофильных микроорганизмов.

Литература

1. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. – М.: Наука, 1980. – 487 с.
2. Барабанов Л.Н., Дислер В.Н. Азотные термы СССР. – М.: Геоминвод, 1968. – 120 с.
3. Борисенко И.М., Замана Л.В. Минеральные воды Бурятской АССР. – Улан-Удэ: Бурят. кн. изд-во, 1978. – 162 с.
4. Голубев В.А. Тепловые и химические характеристики гидротермальных систем Байкальской рифтовой зоны // Сов. геология. – 1982. – №10. – С. 100-108.
5. Крайнов С.Р., Швеиц В.М. Основы геохимии подземных вод. – М.: Недра, 1980. – 365 с.
6. Ломоносов И.С. Геохимия и формирование современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны. – Новосибирск: Наука, 1974. – 325 с.
7. Методы общей бактериологии в 3 т. / под. ред. Ф. Герхардта и др. – М.: Мир, 1984. – 264 с.

Раднагуруева Арюна Арсалановна, аспирант, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, т. 8(3012)434902, aryuna\_rg@mail.ru

Лаврентьева Елена Владимировна, кандидат биологических наук, научный сотрудник, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, т. 8(3012)434902, lena\_l@mail.ru

Намсараев Баир Бадмабазарович, доктор биологических наук, зав. кафедрой экспериментальной биологии, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, tel.: 8(3012)434902, bair\_n@mail.ru

Radnagurueva Aryuna Arsalanovna, postgraduate, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6, tel.: 8(3012)434902, aryuna\_rg@mail.ru

Lavrentieva Elena Vladimirovna, candidate of biological sciences, researcher, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6, lena\_l@mail.ru

Namsaraev Bair Badmabazarovich, Doctor of Biology, Professor, Head of Experimental Biology, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24a, bair\_n@mail.ru



## БИОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЦЕЛЛЮЛОЗОРАЗЛАГАЮЩИХ БАКТЕРИЙ ГИДРОТЕРМ ХОЙТО-ГОЛ

*Выявлены физиолого-биохимические характеристики целлюлозоразлагающих бактерий из проб матов гидротерм Хойто-гол. Показано, что исследуемые микроорганизмы характеризуются неодинаковой способностью использовать различные соединения углерода для конструктивного и энергетического метаболизма.*

Ключевые слова: *целлюлозоразлагающие бактерии, колонии, физиолого-биохимические свойства*

E.S. Kashkak, E.V. Danilova

## BIOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF CELLULOSE-FERMENTING BACTERIA OF HYDROTHERMS KHOITO-GOL

*Physiological-biochemical characteristics of cellulose-fermenting bacteria from samples of mats of hydroterm Khoito-gol are revealed. It is shown that microorganisms are characterized by unequal ability to use various compounds of carbon for constructive and energetic metabolism.*

Keywords: *cellulose-fermenting bacteria, colonies, physiological-biochemical properties*

Целлюлоза является самым распространенным углеводным биополимером на Земле, основными продуцентами которого служат высшие растения и зеленые водоросли. Столь большое количество целлюлозы в природе обуславливает важную роль разлагающих ее микроорганизмов в процессах минерализации и в круговороте углерода [1]. Целлюлозоразлагающие бактерии (ЦРБ) находятся в начале трофической цепи. Они гидролизуют полимерный органический субстрат целлюлозу, образуя растворимые органические соединения, используемые далее аэробными и анаэробными бактериями-деструкторами [2].

Целью данной работы было изучение физиолого-биохимических особенностей целлюлозоразлагающих бактерий в микробных сообществах гидротермы Хойто-Гол.

### Объекты и методы исследования

Объектами исследования были три типа микробных матов гидротермы Хойто-Гол (Восточные Саяны): темно-зеленый, белый и черно-зеленый. Темно-зеленый и черно-зеленый маты состояли в основном из цианобактерий; белый мат был представлен бесцветными серными бактериями.

Минеральные источники Хойто-Гол расположены на конусе выхода реки Аршан (приток реки Хойто-Гол) в горной системе Восточных Саян. Хойто-Гол – это группа из пяти выходов термальных вод, температура которых варьирует от 30,5 до 34,4<sup>0</sup>С с суммарным дебитом до 13 л/с. Источники расположены по одной линии, вниз по течению одноименной реки и удалены друг от друга на 50-100 м. Тип минеральных вод – термальный углекисло-азотный, гидрокарбонатно-натриево-кальциевый. Минерализация воды составляет ~0,6 г/дм<sup>3</sup>. Характерной особенностью воды источников Хойто-Гол является присутствие сероводорода – до 7,0 мг/л [3]

Учет численности ЦРБ, использующих в качестве основного источника углерода целлюлозу, проводили методом предельных разведений на элективной среде Пфеннига следующего состава (г/л): КН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub> – 0,3; MgCl<sub>2</sub>·2Н<sub>2</sub>О – 0,3; NH<sub>4</sub>Cl – 0,3; СаCl<sub>2</sub> – 0,3; дрожжевой экстракт – 0,5. Рост ЦРБ учитывали визуально по разложению фильтровальной бумаги. Инкубировали при 30<sup>0</sup>С [4].

Выделение чистых культур, полученных путем последовательных посевов предельными разведениями производилось на среде с субстратом натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) в количестве 3 г/л и с последующим выделением колоний на агаризованной среде Пфеннига. Чистоту выделенных культур микроорганизмов проверяли визуальным и микроскопическим контролем. Микроскопический контроль проводился с препаратами фиксированных окрашенных клеток с иммерсионной системой и с препаратами живых клеток при помощи световых микроскопов PZO (Польша) и Axiostar plus (Karl Zeiss), снабженного фазово-контрастным устройством и фотодокументирующей системой.

Культуральные и физиолого-биохимические свойства данных культур исследовали по стандартным методикам. Тест на каталазу проводили на предметном стекле, помещая каплю биомассы в каплю 3% перекиси водорода. О наличии каталазы судили по образованию пузырьков газа [5].

**Результаты и обсуждение**

В исследуемых матах источника Хойто-Гол численность бактерий варьировала от 100 до 1000 кл/мл. Максимальный рост ЦРБ был отмечен в пробах Ц2 (белый мат) и Ц3 (черно-зеленый мат). Консорциум накопительных культур состоял из спорообразующих и неспорообразующих форм. В нем присутствовали морфологически различающиеся палочковидные клетки, часть из которых имела споры (рис. 1).

Клетки изолированных культур: Ц1 – кокки диаметром до 0,83 мкм, Ц2 и Ц3 – прямые палочки толщиной 0,5-0,7 мкм и длиной 0,8-1,5 мкм (рис. 2). Грамотрицательные, неспорообразующие подвижные. Все культуры каталазоположительные, аэробы. Колонии бактерий круглые с выпуклым профилем и ровным краем 1,0-1,2 мм в диаметре с мелкозернистой структурой. Цвета колоний были молочными, кремовыми с различной консистенцией (табл. 1). Исследуемые микроорганизмы характеризуются неодинаковой способностью использовать различные соединения углерода для конструктивного и энергетического метаболизма.

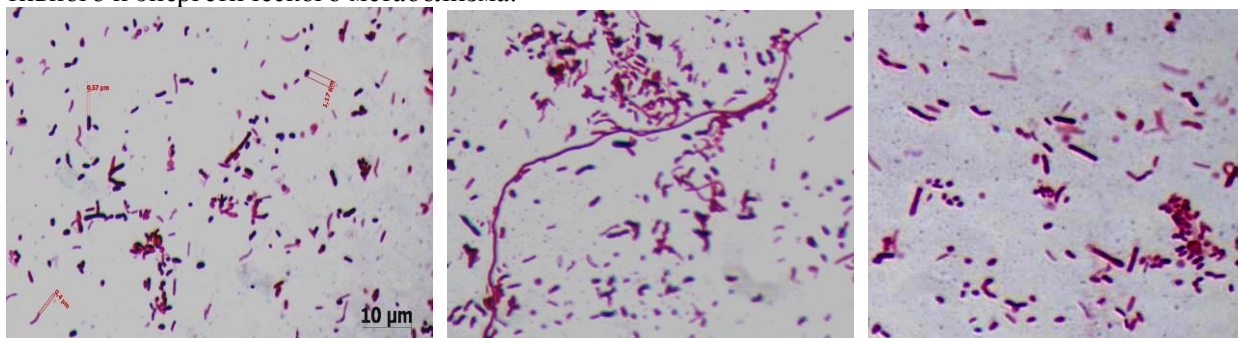


Рис. 1. Формы бактерий в целлюлозоразлагающем сообществе

Таблица 1

*Дифференцирующие свойства идентифицируемых бактерий*

Свойства	Ц 1	Ц2	Ц3
Описание пробы	темно-зеленый мат	белый мат	черно-зеленый мат
<b>Описание поверхностной колонии</b>			
Форма и поверхность	Круглая, гладкая	Круглая, гладкая	Круглая, гладкая
Размер, мм	1,0-1,2	1,0-1,2	1,0-1,2
Цвет	Молочный	С желтоватым оттенком	Молочный
Край, профиль	Гладкий, выпуклый	Гладкий, выпуклый	Гладкий, выпуклый
Блеск и прозрачность	Блестящая, непрозрачная	Блестящая, непрозрачная	Блестящая, непрозрачная
Поверхность	Гладкая	Гладкая	Гладкая
Структура	Мелкозернистая	Мелкозернистая	Мелкозернистая
Консистенция	Вязкая, слизистая	Плотная	Плотная
<b>Морфология клеток и цитология</b>			
Морфология	Кокки	Прямые палочки	Прямые палочки
Размеры, мкм	0,6-0,9	0,5-0,7 x 0,8-1,2	0,5-0,7 x 1,0-1,5
Окраска по Граму	-	-	-
Подвижность	+	+	+
Эндоспоры	-	-	-
Кислотоустойчивость	-	-	-
<b>Физиолого-биохимические свойства</b>			
Ксилоза	+	+	+
Глюкоза	+	+	+
Лактоза	-	+	+
Мальтоза	+	+	+
Рафиноза	-	-	+
Галактоза	+	+	+
Фруктоза	-	+	+
Сахароза	-	+	+
Рамноза	-	-	-

Целлобиоза	+	-	-
Этанол	-	+	+
Сорбит	-	-	-
Глицерин	-	-	+
Маннит	-	-	+
Дульцит	-	-	+
Цитрат	-	-	-
Лактат	-	-	-
Пируват	-	+	+
Ацетат	-	+	+
Сукцинат	-	+	+
Мочевина	-	-	-
L-цистеин	-	-	-
Казеинолитическая активность	-	-	-
Амилолитическая активность	-	+	+
Тест на каталазу	+	+	+

Культура Ц1 использовала узкий спектр полимерных углеводных субстратов и сахаров: глюкозу, целлобиозу, ксилозу, мальтозу, галактозу. Не использовала натриевые соли органических кислот, спирты, белковые субстраты. Культура Ц2 росла на среде с пептоном и ксилозой, глюкозой, лактозой, мальтозой, галактозой, фруктозой, сахарозой, этанолом, а также с натриевыми солями пировиноградной, уксусной и янтарной кислот. Организм не использовал рафинозу, рамнозу, целлобиозу, многоатомные спирты, натриевые соли лимонной и молочной кислот. Культура Ц3 использовала в качестве единственного источника углерода многие углеводы, спирты и соли органических кислот, кроме рамнозы, целлобиозы, сорбита, лактата и цитрата натрия. Все выделенные культуры не усваивали азот мочевины и цистеина.

Для определения внеклеточных ферментов использовали следующие высокомолекулярные соединения: крахмал и казеин. Крахмал подвергался гидролитическому расщеплению под действием амилаз. Амилолитическая активность была выявлена в культурах Ц2 и Ц3, диаметр светлой зоны у которых достигал 5 мм. В культуре Ц1 гидролитического расщепления крахмала не наблюдалось. Для выявления протеолиза казеина использовали молочный агар. Отличительной особенностью всех изолятов является отсутствие роста на гидролизате казеина.

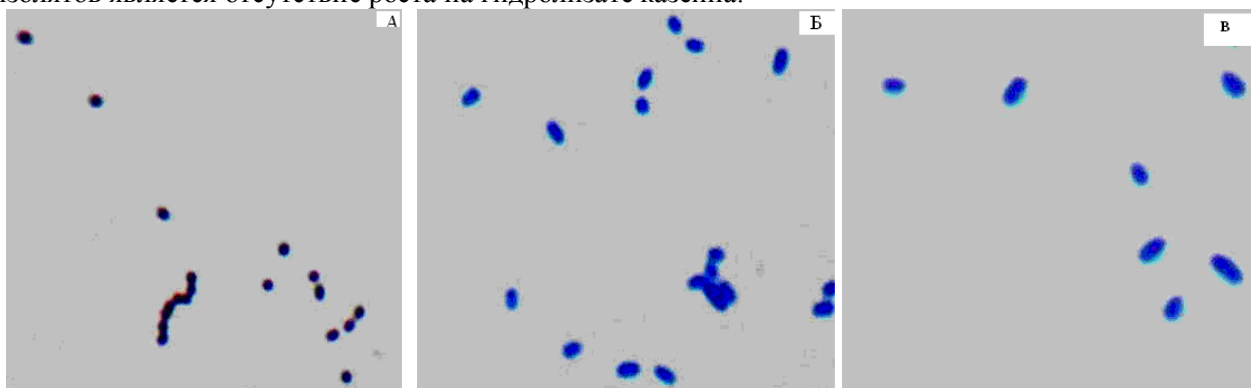


Рис. 2. Выделенные культуры микроорганизмов из проб матов Хойто-Гол: А – культура Ц1; Б – культура Ц2; В – культура Ц3.

Таким образом, определение физиолого-биохимических особенностей целлюлозоразлагающих бактерий в микробных сообществах гидротерм Хойто-Гол показало, что исследуемые микроорганизмы характеризуются неодинаковой способностью использовать различные соединения углерода для конструктивного и энергетического метаболизма.

#### Литература

1. Жилина Т.Н. и др. *Clostridium alkalicellum* sp.nov. – облигатно алкалофильный целлюлозолитик из содового озера Прибайкалья // Микробиология. – 2005. – Т.74, №5. – С. 642-653.
2. [http://www.inmi.ru/microbial\\_communities.psp](http://www.inmi.ru/microbial_communities.psp)

3. Геохимическая деятельность микроорганизмов гидротерм Байкальской рифтовой зоны / Б.Б. Намсараев, Д.Д. Бархутова, В.В. Хахинов и др. – Новосибирск: Гео, 2011. – 302 с.
4. Практикум по микробиологии / под ред. Н.С. Егорова. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 153 с.
5. Практикум по микробиологии / под ред. А.И. Нетрусова. – М.: Академия, 2005. – 608 с.
6. Методы общей бактериологии / под ред. Ф. Герхарда и др. – М.: Мир, 1984. – Т.2 – 327 с.

Кашкак Елена Сергеевна, аспирант, Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, kslslena@yandex.ru

Данилова Эржена Викторовна, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, т. 8(3012)434902

Kashkak Elena Sergeevna, postgraduate, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24a.

Danilova Erzhen Victorovna, candidate of biological sciences, senior researcher, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6

УДК 577.472(571.5)

© О.В. Шаргаева, Е.С. Кашкак, Д.Д. Бархутова

### ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТООБИТАНИЙ АЭРОБНЫХ ТЕРМОФИЛЬНЫХ БАКТЕРИЙ И ИХ ЧИСЛЕННОСТЬ

*Работа выполнена при поддержке интеграционных грантов СО РАН №56 и 94, РФФИ 10-04-01185а*

*В термальных источниках на территории Бурятии и Монголии изучены физико-химические параметры в местах отбора проб для микробиологических исследований. Они характеризуются высокими температурами, щелочными значениями рН и содержат сероводород в форме сульфидных ионов. В микробных матах и илах гидротерм определена численность термофильных аэробных органотрофных бактерий.*

Ключевые слова: *термальные источники, термофильные аэробные органотрофные бактерии.*

O.V. Shargaeva, E.S. Kashkak, D.D. Barkhutova

### THE HYDROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF AEROBIC THERMOPHYLLIC BACTERIA HABITATS AND THEIR AMOUNT

*In thermal springs of Buryatia and Mongolia physical and chemical parameters in places of sampling for microbiological researches have been studied. They are characterized by high temperatures, alkaline values of pH and contain hydrogen sulfide in the form of sulphidic ions. In microbial mats and sediments of hot springs the amounts of thermophillic aerobic organotrophic bacteria are defined.*

Keywords: *thermal springs, thermophillic aerobic organotrophic bacteria.*

Естественными местообитаниями термофильных микроорганизмов в условиях современной биосферы являются горячие источники, глубоководные гидротермы, высокотемпературная подземная биосфера, а также экосистемы, связанные с деятельностью человека (компосты, угольные отвалы, метантенки) [1]. В формировании минеральных вод гидротерм важное значение имеет циркуляция воды, поступающая с поверхности. Взаимодействие термальных вод приводит к выщелачиванию вмещающих пород и насыщению их сопутствующими газами и веществами [2]. Глубинные воды поступают в вышележащие горизонты, где в той или иной степени смешиваются с грунтовыми водами. Состав и температура термальных вод при выходе их на поверхность определяются при их смешивании с грунтовыми водами. Сочетание нескольких экстремальных факторов в условиях щелочных гидротерм обуславливает присутствие в микробных сообществах бактерий способных переносить как высокую температуру, так и высокие значения рН среды. Температура оказывает наибольшее влияние на видовое разнообразие микробных сообществ горячих источников [3]. Существуют различные классификации микроорганизмов по отношению к температуре [4].

Как правило, к термофилам относятся микроорганизмы, имеющие температурный оптимум развития при 55°C и выше. Одновременно с первичной продукцией в микробном сообществе идет деструкция органического вещества (ОВ), осуществляемая различными функциональными группами микроорганизмов. Деструкция обусловлена целой цепью превращений, организованной таким обра-

зом, что продукты одного этапа служат питательным субстратом для организмов, осуществляющих следующий этап [2]. На первых этапах разложения полимеров основная роль принадлежит аэробным бактериям, осуществляющим гидролиз [4]. Аэробные органотрофы функционируют в микробном сообществе, где наблюдается избыток  $O_2$  и синтезируется кислород. Их развитие лимитируется двумя факторами: доступным  $C_{орг}$  и притоком  $O_2$  [5]. При достаточно высокой концентрации доступной органики создается дефицит  $O_2$  и процесс аэробного разложения прямо зависит от его поступления. Аэробные органотрофы очень разнообразны и представляют группу, привлекающую больше всего внимания на уровне чистых культур [4].

Цель работы – изучение физико-химических условий среды обитания и определение численности термофильных бактерий в матах и илах горячих источниках Бурятии и Монголии.

#### Объекты и методы исследования

Гидрохимические и микробиологические исследования проведены в 4 горячих источниках Алла, Сея, Умхей, Кучигер (Курумканский район, Бурятия) и гидротерме Цэнхэр (Монголия). Пробы для проведения исследований были отобраны в летние периоды 2011 г.

Физико-химические показатели воды измеряли *in situ* с помощью портативных приборов: кислотность среды (рН) – потенциометрическим рН-метром рНер2 (Португалия), кислород определяли при помощи портативного оксиметра ОХ1. Для определения сульфидных ионов пробы были зафиксированы ацетатом кадмия. Концентрацию сульфида определяли в лабораторных условиях колориметрически с пара-фенилендиамином на спектрофотометре Сесил (Германия) [7].

Учет численности жизнеспособных клеток микроорганизмов проводили методом предельных разведений на элективных средах. Среда предварительно стерилизовали при  $120^{\circ}C$  в течение 20 мин. Культивирование термофильных бактерий проводили на жидкой модифицированной среде Пфеннига для бактерий *Meiothermus ruber* следующего состава (г/л):

$KH_2PO_4$	0,5
$NH_4Cl$	0,5
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0,5
KCl	0,5
NaCl	0,5
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0,05
$NaHCO_3$	0,5
Дрожжевой экстракт	0,1
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	1,0
Раствор микроэлементов по Пфеннигу	1 мл
Витамин $B_{12}$	1 мл

Аэробные микроорганизмы культивировали при температуре  $55^{\circ}C$  в пробирках, заполненных на одну треть средой, закрытых ватными пробками. Рост термофильных бактерий учитывали визуально по помутнению среды и образованию бактериальной пленки [5].

#### Результаты и обсуждения

Исследования физико-химических параметров воды и донных осадков горячих источников дают представление о среде обитания микроорганизмов. В данных источниках были определены температура воды, значения рН, содержание кислорода и сероводорода. Наиболее значимым показателем для гидротерм является температура воды. Температура при выходе на поверхность термальных источников изменялась в широких пределах (табл. 1).

Наиболее горячими на выходе были воды гидротерм Алла Т.5, Цэнхэр, Сея Т1. Значения рН варьировали от 8,5 до 10,5. Более щелочные значения рН зарегистрированы в гидротермах Цэнхэр, Алла Т6, Кучигер Т1 и Умхей Т1. Слабощелочная реакция отмечена в гидротерме Сея Т4 и Кучигер Т3. Следует отметить, что для термальных вод на исследуемых станциях характерны низкие концентрации кислорода. Содержание кислорода варьировало от 0,2 до 2 мг/л.

Минеральная вода исследуемых гидротерм является сероводородной. Высоким содержанием сероводорода отличались гидротермы Алла Т2, Алла Т5 и Кучигер Т1. Более низкие концентрации сероводорода были определены в гидротермах Сея на станциях Т3 и Т4 по ручью.

Таблица 1

*Физико-химическая характеристика исследуемых гидротерм*

Источники	Станции	Описание	T °С	pH	O <sub>2</sub> , мг/л	C (S <sup>2-</sup> ), мг/л
Алла (21.09.11)	T1	Нити <i>Meiothermus</i>	40	9,3	1,9	60,8
	T1	Край мата	45	9,3	-	-
	T1	Ил из под мата	57,3	9,3	-	-
	T2	Тяжи болота	65,6	9,3	-	84,8
	T2	Ил с остатками змеи	67	9,3	-	-
	T2	песок	65	9,3	-	-
	T3	Белые обрастания <i>Thiothrix</i>	21	9,1	1,4	18,5
	T3	мат <i>Oschillochloris</i>	21	9,1	-	-
	T3	Ил из под мата	21	9,1	-	-
	T4	Розовый мат	35	9,6	2,0	27
	T4	Ил из под мата	35	9,6	-	-
	T5	Вода (выход)	74,6	9,1	-	83,3
	T6	Мат (ручей)	32	10	-	-
Кучигер (22.09.11)	T1	Ил (грифон)	41,8	10,0	-	64
	T2	Пурпурный мат (колодец)	24,1	9,8	-	35,5
	T3	Изумрудный мат	34	8,9-9,0	-	-
	T3	Ил из под мата	34	8,9	-	-
	T4	Ил (ручей)	30,6	9,3	-	46,7
	T5	Пурпурный мат	35	2	-	50,9
	T5	Ил из под мата	35	2	-	-
Умхей (23.09.11)	T1	Белые нити <i>Thiothrix</i>	31,4	9,8	0,5	-
	T2	Рыжий мат	42,6	9,1	0,9	16,3
	T2	Ил из под рыжего мата	42,6	9,1	-	-
	T2	Бело-зеленый мат	38,3	9,6	0,7	-
	T2	Ил из под бело-зеленого мата	38,3	9,6	-	-
	T3	Ил (выход у уреза р. Баргузин)	20,5	9,5	0,2	9,7
Сея (24.09.11)	T1	Ил (Выход в озеро)	53	9,7	-	28,2
	T2	Белые обрастания	32	9,6	-	14
	T2	Белый налет	52,5	9,6	-	29,3
	T2	Нижний слой мата	52,5	9,6	-	-
	T2	Изумрудный мат	52,5	9,6	-	-
	T3	Ручей	50	9,7	-	8,3
	T4	Ручей (разлив)	44	8,7	-	9,1
	T4	Ил	35	8,7	-	-
	T4	Изумрудный мат	35	8,5	-	-
	T5	Пурпурный мат	35	8,5	-	-
Цэнхэр (10.09.11)		мат	45	10,5	-	-
		вода	56	10,5	-	-

«-» – нет данных

**Численность термофильных бактерий гидротерм Баргузинской котловины**

В белых обрастаниях, матах и илах была определена общая численность термофильных органо-трофных микроорганизмов. Численность микроорганизмов в илах источников была ниже, в микробных матах – несколько выше (рис.). В белых обрастаниях и илах горячих источников численность микроорганизмов варьировала от 10<sup>2</sup> до 10<sup>4</sup> кл/мл., в матах от 10<sup>2</sup> до 10<sup>5</sup> кл/мл. В мате источника Цэнхэр численность микроорганизмов достигала 10<sup>5</sup> кл/мл, а в воде 10<sup>4</sup> кл/мл.

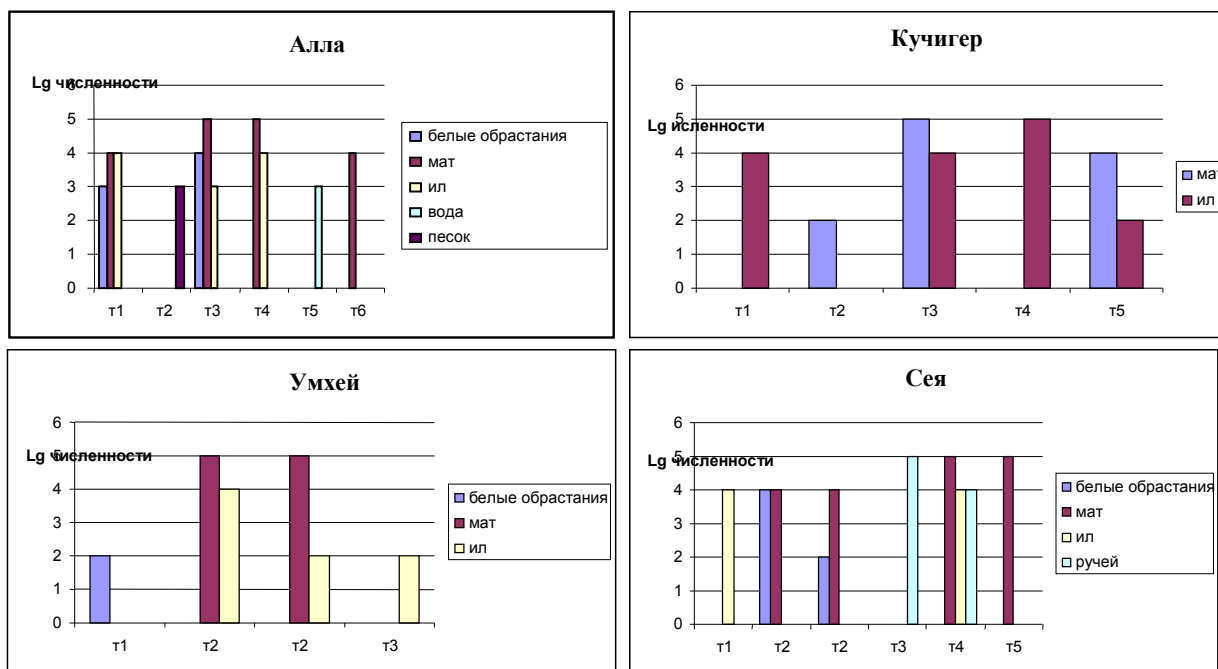


Рис. Численность аэробных термофильных бактерий в гидротермах

Полученные результаты показывают, что максимальные численности термофильных аэробных органотрофных бактерий отмечены, в основном, в микробных матах. Выявлено также, что на активность микроорганизмов оказывает влияние физико-химические условия источников, такие как содержание сероводорода и высокая температура.

#### Литература

1. Бонч-Осмоловская Е.А. Термофильные микроорганизмы: общий взгляд // Труды Ин-та микробиологии им. С.Н. Виноградского. – М.: МАКС Пресс, 2011. – С. 5-14.
2. Заварзин Г.А. Бактерии и состав атмосферы. – М.: Наука, 1984. – 199 с.
3. Brock T.D. Thermophilic microorganisms and life at high temperatures. – NY: Springer-Verlag, 1978. – 465 p
4. Заварзин Г.А., Колотилова Н.Н. Введение в природоведческую микробиологию: учеб. пособие. – М.: Университет, 2001. – 256 с.
5. Заварзин Г.А. Лекции по природоведческой микробиологии. – М.: Наука, 2003. – С. 67-102.
6. Намсараев З.Б., Горленко В.М., Намсараев Б.Б., Бархутова Д.Д. Микробные сообщества щелочных гидротерм. – Новосибирск: изд-во СО РАН, 2006. – 108 с.
7. Truper H.G., Schlegel H.G. Sulphur metabolism in Thiorhodaceae. I. Quantative measurements on growing cells of *Chromatium okenii* // J. Microbiol. and Serol. – 1964. – V.30, №3. – P. 225-238

Шаргаева Олеся Валерьевна, аспирант, Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а.

Кашкак Елена Сергеевна, аспирант, Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, klslena@yandex.ru

Бархутова Дарима Дондоковна, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН. 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, darima\_bar@mail.ru.

Shargaeva Olesya Valerevna, postgraduate, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24a.

Kashkak Elena Sergeevna, postgraduate, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24a.

Barkhutova Darima Dondokovna, candidate of biological sciences, senior researcher, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6

УДК 576.8 (571.54)

© С.В. Зайцева, Д.Д. Цыренова, А.М. Калашников, В.Б. Дамбаев

## ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЩЕЛОЧНОГО БОЛЬШЕРЕЧЕНСКОГО ИСТОЧНИКА

*Работа выполнена при поддержке Интеграционного проекта СО РАН №56*

*Впервые определены физико-химические параметры воды и дана микробиологическая характеристика субтермального щелочного источника, расположенного в с. Большая Речка (Кабанский район, Республика Бурятия). Температура на выходе источника варьирует от 19,3 до 20,7°C, pH воды составляет 9,3. На изливе источника развиваются цианобактериальные маты, в которых доминируют зеленые и диатомовые водоросли, а также цианобактерии родов *Phormidium* и *Oscillatoria*, обладающие широким температурным диапазоном роста. Рост аэробных и анаэробных бактерий-деструкторов органического вещества наблюдался в температурном диапазоне 20-50°C.*

Ключевые слова: щелочной источник, микробный мат

S.V. Zaitseva, D.D. Tsyrenova, A.M. Kalashnikov, V.B. Dambaev

## HYDROCHEMICAL AND MICROBIOLOGICAL CHARACTERISTICS OF ALKALINE BOLSHERECHENSKY SPRING

*For the first time the physical and chemical parameters and microbiological characteristics of subthermal alkaline spring were defined. This spring is located in Bolshaya Rechka (Kabansky District, Republic of Buryatia). The temperature of output water varies from 19.3 to 20.7°C, pH 9.3. Cyanobacterial mats, dominated by diatoms, green algae and cyanobacteria of genera *Phormidium* and *Oscillatoria*, is developed in the spring. The growth of aerobic and anaerobic bacteria-destructors of organic matter was observed at the temperature range from 20 to 50°C.*

Keywords: alkaline spring, microbial mat

Изучению микробных сообществ высокотемпературных (более 45°C) щелочных гидротерм Байкальской рифтовой зоны посвящен целый ряд работ [1, 2], однако, субтермальные источники с температурой воды на выходе около 20°C ранее исследовались эпизодически. Щелочные гидротермы широко распространены в природе, при этом значение pH среды, отделяющее щелочные воды от нейтральных, принимается равным 8,0-8,5 [3]. В отношении температуры, воды принято считать термальными, если их температура превышает 20°C [4]. Считается, что если температура в таких местобитаниях не превышает 40-45°C, то в сообществах микроорганизмов доминируют мезофилы, имеющие оптимум развития около 30°C и максимум до 45°C [5].

### Материалы и методы

Отбор проб воды и микробных матов, развивающихся на выходе и по течению минерального ручья Большереченского источника, был произведен в сентябре 2010 г. Температуру и pH в местах отбора измеряли портативным pH-метром Hanna HI 8314. Содержание карбонатов и гидрокарбонатов определяли титрованием, сульфаты – турбидиметрическим методом [6, 7]. Соотношение стабильного изотопа <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C органического вещества определяли на масс-спектрометре BreathMAT plus (Finnigan) с относительной погрешностью ±0,1%. Результаты выражали в виде величин δ <sup>13</sup>C‰, откалиброванных по отношению к стандартам.

Численность микроорганизмов-деструкторов различных физиологических групп определяли на модифицированной минеральной среде Пфеннига, следующего состава (г/л): NH<sub>4</sub>Cl – 0,4; KН<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – 0,5; NaNO<sub>3</sub> – 0,4; MgCl<sub>2</sub> – 0,2; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0,5; NaCl – 0,5; KCl – 0,5; дрожжевой экстракт – 0,1; раствор микроэлементов по Липперту, Витману – 1 мл; витамин В<sub>12</sub> – 20 мкг. В качестве субстратов вносили (в %): для протеолитиков – пептон (1,5); для амилаolitikов – крахмал (1,5); для липолитиков – твин-40 (1,5); для сахаролитиков – глюкозу (1,5). Значение pH среды, соответствующее природному значению pH воды источника – 9,3, устанавливали соотношениями NaHCO<sub>3</sub> и NaCO<sub>3</sub>. Для определения численности сульфатредуцирующих бактерий использовали измененную среду Пикуты, г/л [8]: KН<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0.2; MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.1; NH<sub>4</sub>Cl, 0.5; KCl, 0.2; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3.0; дрожжевой экстракт, 0.1; лактат Na, 4; витамин В<sub>12</sub>, 1 мл; NaHCO<sub>3</sub>, 1.1; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0.4; CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 0.1; Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O, 0.05; микроэлементы, 1 мл; тиогликолят Na, 0.2; основной раствор резазурина, 5 мл. Морфологию клеток микроорганизмов исследовали с помощью светового микроскопа Ahiostar plus (Karl Zeiss, Германия). Идентификацию



видовой принадлежности цианобактерий проводили на основании морфологических признаков по стандартным определителям [9, 10].

### Результаты исследований и обсуждение

Большереченский источник ( $51^{\circ}58'338''N$ ,  $106^{\circ}17'761''E$ ; Кабанский район Республики Бурятия) располагается в 12 км от побережья оз. Байкал, на окраине села Большая Речка. Высота над уровнем моря 464 м. Два выхода источника с термальной, щелочной, слабominерализованной водой находятся на расстоянии 15 м друг от друга. Суммарный дебит источников составляет 2 л/с. Источники каптированы и незначительно различаются по своим физико-химическим параметрам (табл. 1). В первом выходе ощущается слабый запах сероводорода. Вода обоих выходов имеет щелочную реакцию, значения рН варьируют в пределах 9,3-9,35. Общая щелочность воды колеблется от 91,2 до 96,0 мг/дм<sup>3</sup>. Сухой остаток, характеризующий содержание минеральных солей и нелетучих органических соединений, составляет 622-629 мг/дм<sup>3</sup>. Прокаленный остаток, определяющий содержание в испытуемой воде неорганических примесей, незначительно варьирует в разных выходах (591-608 мг/дм<sup>3</sup>). Полученные данные не превышают нормы ГОСТ 17.1.3.03-77 для питьевых вод.

Таблица 1

Физико-химическая характеристика Большереченского источника (мг/дм<sup>3</sup>)

Источник	T <sup>0</sup> C	pH	M	O <sub>2</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
Выход 1	20,6	9,35	450	0,6	60,0	91,5	85,0	6,0	3,6	0,75	220,0
Выход 2	19,3	9,30	460	0,8	60,0	80,0	65,0	6,0	3,6	0,75	220,0

M – минерализация

По химическому составу вода Большереченского источника относится к гидрокарбонатной натриевой. Среди катионов преобладает натрий, превышая количество кальция и магния на два порядка. Содержание калия было незначительно. Среди анионов в воде источника преобладали гидрокарбонаты, однако содержание сульфатов также было значительным. Вода в первом выходе источника вытекает из трубы, накапливается в самодельном желобе и стекает, образуя ручей. Температура в ручье составляет 17-18<sup>0</sup>C, содержание кислорода в воде 3,2 мг/дм<sup>3</sup>. Изотопный состав органического вещества в осадках на выходе источников варьировал от -25.09 до -26.99‰, что демонстрирует низкое содержание тяжелой формы <sup>13</sup>C.

По течению ручья развиваются плотные цианобактериальные маты двух типов. В темно-зеленых плотных кожистых матах первого типа, толщиной до 0,3 см, доминируют диатомовые и зеленые водоросли. В качестве содоминантов выступают цианобактерии *Oscillatoria brevis*, *Phormidium foveolatum* и *Ph. angustissimum*. Микробные маты второго типа буровато-зеленого цвета, толщиной 0,3-0,4 см. В них также преобладают зеленые и диатомовые водоросли, а численность и разнообразие цианобактерий заметно ниже, чем в темно-зеленых матах. Встречаются виды одноклеточных цианобактерий рода *Gloeocapsa* и нитчатые бактерии рода *Phormidium*.

Ранее было показано, что наибольшее разнообразие цианобактерий в микробных сообществах щелочных гидротерм отмечается при температурах 35-40<sup>0</sup>C, при повышении температур до 50-70<sup>0</sup>C количество видов цианобактерий заметно меньше [1]. При этом нижний температурный предел развития большинства цианобактерий, выделенных из микробных матов гидротерм Байкальской рифтовой зоны, составляет 20-30<sup>0</sup>C. Самый широкий диапазон развития имеют виды родов *Phormidium* и *Oscillatoria*, которые отмечаются в микробных сообществах при самых разных температурах. По литературным данным большинство видов термофильных и мезофильных цианобактерий более активно развиваются в щелочных условиях [1].

Численность микроорганизмов различных физиологических групп была определена при различных температурах культивирования (табл. 2). Максимальное количество аэробных и анаэробных микроорганизмов – 100000 кл/мл – выросло при температурах культивирования 20-30<sup>0</sup>C. При этом время культивирования составляло при 30<sup>0</sup>C – 24-48 ч, при 20<sup>0</sup>C – 3-5 суток. Мезофильные протеолитики были представлены грамположительными палочками.

В пробах микробных матов была определена численность сульфатредуцирующих бактерий, которые восстанавливают сульфаты до сероводорода на терминальных этапах деструкции органического вещества. Рост накопительных культур сульфатредукторов при различных температурах показал, что наиболее предпочтительным температурным диапазоном являлись температуры 40-45<sup>0</sup>C, при этих температурах культуры образовывали 12,8-19,2 мг сероводорода на литр. Нужно отметить, что при

этих температурах численность бактерий хотя и снижалась, но оставалась достаточно значимой, чтобы можно было сделать вывод о присутствии термофильных микроорганизмов в микробных матах Большереченского источника.

Таблица 2

*Численность бактерий-деструкторов в микробных матах Большереченского источника (кл/мл)*

Группа микроорганизмов	Температура культивирования, °С				
	20	30	40	45	50
<b>Аэробы, кл/мл</b>					
протеолитики	10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>
сахаролитики	10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup>
липолитики	10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10
<b>Анаэробы, кл/мл</b>					
протеолитики	10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>
сахаролитики	10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>
липолитики	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	10
сульфатредукторы	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>

Литература

1. Намсараев З.Б., Горленко В.М., Намсараев Б.Б., Бархутова Д.Д. Микробные сообщества щелочных гидротерм. – Новосибирск: изд-во СО РАН, 2006. – 111 с.
2. Геохимическая деятельность микроорганизмов гидротерм Байкальской рифтовой зоны / Б.Б. Намсараев, Д.Д. Бархутова, В.В. Хахинов и др. – Новосибирск: Гео, 2011. – 302 с.
3. Соломин Г.А., Крайнов С.Р. Щелочные составляющие природных и сточных щелочных вод, геохимические процессы их нейтрализации кислыми и околонейтральными подземными водами // Геохимия. – 1998. – №2. – С. 183-201.
4. Басков Е.А., Суриков С.Н. Гидротермы Земли. – Л.: Недра, 1989. – 245 с.
5. Wiegel J. Anaerobic alkalithermophiles, a novel group of extremophiles // Extremophiles. – 1998. – V.2. – P. 257-267.
6. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. 3-е изд. – М.: Недра, 1970. – 127 с.
7. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. – М.: Наука, 1980. – 487 с.
8. Заварзин Г.А., Жилина Т.Н., Пикута Е.В. Вторичные анаэробы в галоалкалофильных сообществах озер Тувы // Микробиология. – 1996. – Т.65, №4. – С. 546-553.
9. Голлербах М.М., Косинская Е.К., Полянский В.И. Определитель пресноводных водорослей СССР. – М.: Советская наука, 1953. – 398 с.
10. Еленкин А.А. Синезеленые водоросли СССР. Специальная часть. – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1949. – 990 с.

Зайцева Светлана Викторовна, кандидат биологических наук, научный сотрудник, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6. т. 8-3012434902, svet\_zait@mail.ru

Цыренова Дулма Доржиевна, кандидат биологических наук, младший научный сотрудник, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6. т. 8-3012434902

Калашников Александр Михайлович, аспирант, Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН, 117312, Москва, Проспект 60-летия Октября, д.7, корп. 2

Дамбаев Вячеслав Борисович, кандидат биологических наук, младший научный сотрудник, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

Zaitseva Svetlana Victorovna, candidate of biological sciences, senior researcher, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6, svet\_zait@mail.ru

Baldanova Dulma Dorzhievna, candidate of biological sciences, senior researcher, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6

Kalashnikov Alexander Mihailovich, postgraduate, Winogradsky Institute of Microbiology RAS, 117312, Moscow, pr. 60-letiya Oktyabrya, 7/2

Dambaev Vyacheslav Borisovich, candidate of biological sciences, senior researcher, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЛЬДА ОЗЕРА БЕЛОЕ

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №10-04-01185 и Интеграционного гранта СО РАН №56*

*Определены количество карбонатов и сульфидов, значения pH и минерализации в керне льда озера Белое. Изучено распределение аэробных и анаэробных микроорганизмов сапротрофного комплекса. Общая численность микроорганизмов достигает  $34,8 \cdot 10^6$  кл/мл. В ледяном покрове исследуемого озера численность психрофильных протеолитиков варьирует от 10 до  $10^5$  кл/мл.*

Ключевые слова: лёд, pH, минерализация, физиологические группы микроорганизмов.

R. V. Kolosov, S. P. Buryukhaev

## PHYSICAL-CHEMICAL AND MICRIBIOLOGICAL ICE CHARACTERISTICS OF LAKE BELOE

*Amounts of carbonates and sulfides, pH and salinity in the ice of Lake Beloye were determined. Distribution of aerobic and anaerobic saprotrophic microorganisms in the ice of Lake Beloye was studied. Common amount of microorganisms reaches  $34,8 \cdot 10^6$  cells/ml. Amount of proteolytics in the ice of this lake varies from 10 to  $10^5$  cells/ml.*

Keywords: Lake Beloye, ice, pH, salinity, physiological groups of microorganisms.

Содово-соленые озера характеризуются экстремальными условиями обитания (щелочными значениями pH, высокой минерализацией) и представляют интерес как места обитания алкалофильных микроорганизмов, участвующих в круговороте веществ и энергии, в создании биологически активных веществ, таких как витамины, ферменты, органические кислоты и др. [1].

Одним из наиболее значимых факторов, оказывающих влияние на жизнедеятельность микроорганизмов является температура. От продолжительного и интенсивного действия температуры зависят изменения метаболизма и свойств микроорганизмов, что приводит к изменениям их численности. Микроорганизмы, способные размножаться и активно функционировать при низких температурах называются психрофильными. Они развиваются в диапазоне температур от 0 до 20°C, с оптимумом ниже 20°C, причем имеются организмы, развивающиеся как при температурах около 0°C, так и при отрицательных значениях [2].

Цель настоящей работы – изучение физико-химических свойств талой воды из льда, определение общей численности микроорганизмов и сапротрофитов озера Белое.

### Объекты и методы

Объект исследования – содовое озеро Белое, расположенное в Оронгойской впадине в долине реки Селенги в 47 км на юго-восток от г. Улан-Удэ. Озеро находится в замкнутой котловине округлой формы, наибольшая площадь озера 0,63 км<sup>2</sup>, максимальная глубина 2,1 м [3]. Глубина и площадь озера меняются в зависимости от метеорологических условий. Пробы льда отбирали из разных горизонтов, включая поверхностный слой. Лед хранили в полиэтиленовых пакетах в темноте при температуре ниже нуля. Перед проведением анализов лед помещали в стерильную посуду и растапливали при комнатной температуре.

Содержание карбонатов и гидрокарбонатов определяли прямым титрованием. Содержание сульфидов в донных осадках определяли фотометрическим методом, основанным на реакции сероводорода и сульфид-ионов с диметил-пара-фенилендиамином в кислой среде [4]. pH определяли pH-метром рНер («Hanna», Италия). Соленость определяли кондуктометром DIST 1 («Hanna», Италия).

Для определения общей численности микроорганизмов воду, полученную при растапливании льда, фильтровали через нитро-целлюлозные фильтры с диаметром пор 0,22 мкм («Владисарт», Россия), окрашивали 5%-ным раствором эритрозина и просматривали на микроскопе Axiostar Plus («ZEISS», Германия) при увеличении 1,25x10x100 в двадцати полях зрения. Расчет численности бактерий производился по формуле:

$$N=n \cdot K/V, \text{ кл/мл,}$$

где n – среднее число бактерий в одном поле зрения; K – отношение фильтрующей площади фильтра S (мкм) к просчитываемой площади поля зрения s; V – объем профильтрованной воды (мл) [5].

Численность протеолитиков определяли высевом проб на жидкую минеральную среду следующего состава (г/л):  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – 0,2;  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 0,1;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 0,5;  $\text{KCl}$  – 0,2; дрожжевой экстракт – 0,05;  $\text{NaHCO}_3$  – 3;  $\text{NaCl}$  – 1,5%; пептон – 1,5%. Для выявления численности сапрофитов использовалась твердая агаризованная среда следующего состава (г/л):  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – 0,2;  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 0,1;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 0,5;  $\text{KCl}$  – 0,2; дрожжевой экстракт – 0,05;  $\text{NaHCO}_3$  – 3;  $\text{NaCl}$  – 1,5%; РПА – 2,5%; агар – 1,5%. Среды стерилизовали при температуре 120°C и давлении 1 атм в течение 20 мин. Посевы производили для анаэробов и для аэробов. Культивирование бактерий осуществляли при различных температурах: в термостате при 30°C и в криостате при 10°C. Параллельно ставили химический контроль.

**Результаты и обсуждение**

По глубине колонки льда кислотность среды (рН) варьировала от 9,23 до 10,32 (рис. 1). В слое 20 см происходит резкое возрастание показателя рН, который затем не сильно изменяется до самых нижних горизонтов льда.

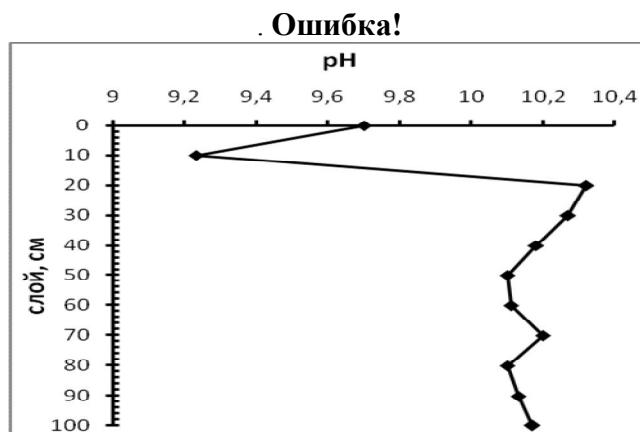


Рис. 1. рН льда озера Белое

Наблюдается направленное увеличение солёности и количества ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$  в ледяном покрове от поверхностных слоев к нижним (рис. 2, 3). Наибольшее содержание карбонатов (120 мг/л) выявлено в нижнем слое, наибольшее содержание гидрокарбонатов (246,4 мг/л) – на глубине 70-80 см. В верхних слоях отмечены наименьшие значения всех этих показателей, что обусловлено более низкой температурой замерзания минерализованной воды по сравнению с опресненной, вследствие чего в ледяном покрове озера сначала формируются верхние опресненные слои, а затем нижние с уже более высоким содержанием солей. Распределение карбонатов, гидрокарбонатов и других ионов по вертикальному разрезу ледяного покрова согласуется с особенностями его формирования. Нарастание концентрации ионов от поверхности льда к нижним горизонтам свидетельствует в пользу преобладающей миграции растворов вниз. При образовании льда часть солей переходит в водную толщу, что приводит к увеличению минерализации воды. Минерализация подледной воды составляла 2681 мг/л. В подледной воде было измерено содержание сульфидов, которое составило 61,92 мг/л. Столь высокое количество сульфид-ионов в воде, по-видимому, связано с деятельностью сульфатредуцирующих бактерий, как в воде, так и в донных осадках, с последующей миграцией сульфид-ионов из донных осадков в водную толщу.

Определение общей численности микроорганизмов (ОЧМ) показало, что максимальное их количество выявлено в слое льда 70-80 см и составляло  $34,8 \cdot 10^6$  кл/мл. Наименьшая общая численность ( $3,9 \cdot 10^5$  кл/мл) отмечена в верхних горизонтах льда (рис. 4). Увеличение общей численности к нижним горизонтам, по-видимому, связано с увеличением численности сульфатредуцирующих бактерий.

Методом предельных разведений определены численности жизнеспособных сапротрофных микроорганизмов. Численность протеолитиков, культивированных при температуре 30°C, варьировала от  $10$  до  $10^5$  кл/мл (табл.). В верхних слоях аэробы количественно превосходят анаэробов, в нижних слоях численность анаэробов существенно возрастает, а аэробов – снижается. В слое 10-20 см отмечена более высокая численность протеолитиков, культивированных при температуре 10°C, чем при температуре 30°C.

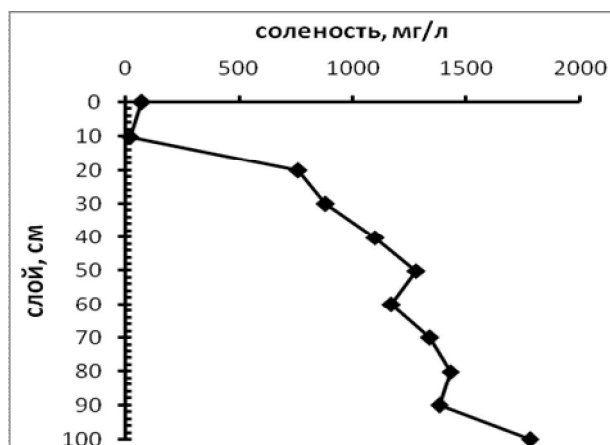


Рис. 2. Солёность льда

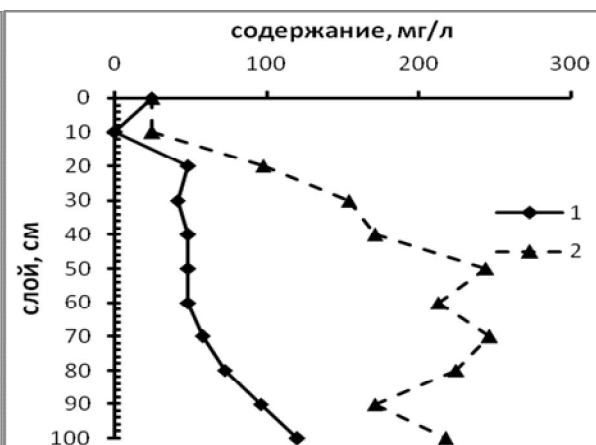


Рис. 3. Содержание  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$  в ледяном покрове

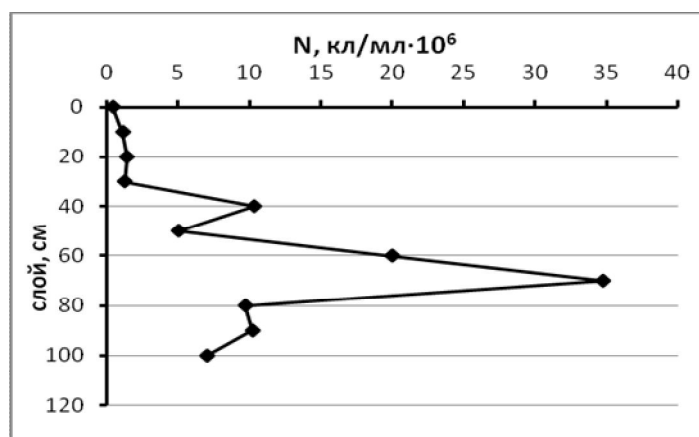


Рис. 4. ОЧМ в ледяном покрове озера Белое

Численность сапрофитов, культивировавшихся в анаэробных условиях при 30°C, варьировала от  $6 \cdot 10^3$  до  $43 \cdot 10^5$  кл/мл; при 10°C – от  $10^2$  до  $31 \cdot 10^4$  кл/мл. Начиная с глубины 20 см и далее вниз по всей колонке льда, отмечена довольно высокая численность аэробных сапрофитов, культивировавшихся при 10°C, по сравнению с культивировавшимися при 30°C (табл.). Максимальная численность аэробных сапрофитов ( $97 \cdot 10^5$  кл/мл) наблюдалась в слое 10-20 см при температуре культивирования 30°C.

Таблица

Численность протеолитиков и сапрофитов в ледяном покрове озера Белое, кл/мл

Слой	Протеолитики				Сапрофиты			
	Анаэробы		Аэробы		Анаэробы		Аэробы	
	10 °C	30 °C	10 °C	30 °C	10 °C	30 °C	10 °C	30 °C
1 (0-10 см)	10	10	$10^3$	$10^3$	$2 \cdot 10^2$	$56 \cdot 10^4$	$14 \cdot 10^4$	$48 \cdot 10^5$
2 (10-20 см)	$10^4$	$10^2$	$10^3$	$10^2$	$18 \cdot 10^2$	$17 \cdot 10^4$	$28 \cdot 10^4$	$97 \cdot 10^5$
3 (20-30 см)	10	$10^4$	10	$10^5$	$14 \cdot 10^4$	$118 \cdot 10^4$	$12 \cdot 10^5$	$66 \cdot 10^4$
4 (30-40 см)	$10^2$	$10^4$	$10^2$	$10^4$	$3 \cdot 10^3$	$18 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$
5 (40-50 см)	$10^3$	$10^4$	$10^4$	$10^5$	$12 \cdot 10^3$	$35 \cdot 10^5$	$24 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^4$
6 (50-60 см)	$10^3$	$10^3$	$10^4$	$10^3$	$27 \cdot 10^3$	$18 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^3$
7 (60-70 см)	10	$10^2$	10	$10^4$	$19 \cdot 10^4$	$87 \cdot 10^4$	$17 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$
8 (70-80 см)	$10^3$	$10^4$	10	$10^2$	$155 \cdot 10^3$	$57 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^3$
9 (80-90 см)	10	10	$10^2$	10	$10^2$	$6 \cdot 10^3$	$10^4$	$2 \cdot 10^3$
10 (90-100 см)	10	$10^2$	10	10	$31 \cdot 10^4$	$43 \cdot 10^5$	$22 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^3$
11 (100-110 см)	$10^3$	$10^5$	10	10	$19 \cdot 10^4$	$62 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^3$

Таким образом, в ледяном покрове озера отмечено увеличение значений рН, минерализации льда и содержания карбонатов и гидрокарбонатов к нижним слоям, что связано с особенностями формирования ледяного покрова на озере Белое. Также в ледяном покрове озера Белое наблюдается вертикальное изменение общей численности микроорганизмов и численности микроорганизмов сапротрофного комплекса. Общая численность возрастает с глубиной и достигает пика в слое 70-80 см, после чего снижается. В некоторых слоях обнаружены микроорганизмы, для жизнедеятельности которых более благоприятны условия с низкой температурой культивирования.

#### Литература

1. Заварзин Г.А., Жилина Т.Н., Пикута Е.В. Вторичные анаэробы в галоалкалофильных сообществах озер Тувы // Микробиология. – 1996. – Т.65, №4. – С. 546-553.
2. Намсараев Б.Б., Абидуева Е.Ю., Лаврентьева Е.В. и др. Экология микроорганизмов экстремальных водных систем: учеб. пособие. – Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2008. – 94 с.
3. Цыренов Б.С. Сезонные изменения физико-химических условий и активности микробного сообщества в содовом озере Белое (Западное Забайкалье): автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Улан-Удэ, 2010. – 21 с.
4. Намсараев Б.Б., Горленко В.М., Намсараев З.Б., Хахинов В.В. Полевой практикум по водной микробиологии и гидрохимии: метод. пособие. – М.; Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2005. – 87 с.
5. Методические рекомендации по сбору и обработке материалов при гидробиологических исследованиях на пресноводных водоемах. Бактериопланктон и его продукция. – Л.: Наука, 1984. – 22 с.

Колосов Руслан Вячеславович, аспирант, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, т. 8(3012)434902, ruskoloso@mail.ru

Бурюхаев Савелий Петрович, кандидат биологических наук, научный сотрудник, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

Kolosov Ruslan Vyacheslavovich, postgraduate student, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6, 670047, tel. 8(3012)434902

Buryukhaev Saveliy Petrovich, candidate of biological sciences, research worker, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6, 670047, tel. 8(3012)434902, bursav@mail.ru

УДК 550.4

© Р.А. Нуждов, В.В. Тараскин, Л.Д. Раднаева, С.Д. Урбазаева

### ПРИРОДНЫЕ ГАЗЫ УСТЬ-СЕЛЕНГИНСКОЙ ВПАДИНЫ

*Представлены результаты по качественному и количественному составу природных газов Усть-Селенгинской впадины. Установлено, что в исследованных природных газах основным компонентом является метан. Для оценки происхождения компонентов природных газов Усть-Селенгинской впадины проведен корреляционный анализ.*

Ключевые слова: природный газ, Усть-Селенгинская впадина.

R.A. Nuzhdov, V.V. Taraskin, S.D. Urbazaeva, L.D. Radnaeva

### NATURAL GASES OF THE UST-SELENGA DEPRESSION

*The results of the qualitative and quantitative composition of the natural gases of the Ust-Selenga depression are presented. It was established that the main component in the natural gases under investigation is methane. To assess the origin of the components of natural gases of the Ust-Selenga depression, a correlation analysis was carried out.*

Keywords: natural gas, Ust-Selenga depression.

Байкальская рифтовая система (БРС) представляет собой серию молодых впадин, выполненных осадками кайнозойского возраста [1]. Суммарный объем накопленных осадков во всех впадинах Байкальской рифтовой системы оценивается в 107 тыс. км<sup>3</sup>. Из них на впадины самого Байкала, включая Усть-Селенгинскую, приходится примерно 75 тыс. км<sup>3</sup>. Кроме Южнобайкальской и Северобайкальской впадин, большими объемами осадконакопления характеризуются Тункинская (4,5 тыс. км<sup>3</sup>) и Баргузинская (9 тыс. км<sup>3</sup>).

В прибрежной акватории Байкала отмечаются многочисленные выходы на поверхность горючих газов. Большинство газовых грифонов приурочено к дельтам крупных рек: Селенга, Баргузин [2, 3]. Места разгрузки природных газов и их компонентный состав несут информацию о строении БРС.

Химический состав газов, выделяющихся со дна Байкала, в значительной степени оказывает влияние на компонентный состав воды, что в свою очередь влияет на биоту озера, т.к. метан имеет большую растворимость в воде, чем кислород, и в местах сильных газовыделений создаются анаэробные условия, несовместимые с жизнью живых организмов [4].

#### Материалы и методы исследования

Образцы природных газов были отобраны в Усть-Селенгинской впадине, в местности Лемасово и источнике Сухая. Пробы природных газов отбирали в стеклянные бутылки методом вытеснения воды. В качестве запирающей жидкости использовали 22% раствор хлористого натрия [5].

Исследование природного газа проводили методом газовой хроматографии, на газовом хроматографе Agilent 6890 с последовательно соединенными детекторами: катарометром и пламенно-ионизационным детектором. Разделение поверочных газовых смесей и исследуемых образцов газов осуществляли с использованием капиллярных колонок: первая – HP PLOT Q, длиной 30 м, внутренним диаметром 0.53 мм, толщиной пленки 40 мкм (полистирол-дивинилбензол); вторая – HP PLOT MoleSieve длиной 30 м и внутренним диаметром 0.53 мм, толщиной пленки 50 мкм (5 Å цеолитовые молекулярные сита). Газ-носитель – гелий (4,0 мл/мин).

#### Результаты и обсуждение

В исследованных образцах природного газа, отобранных в Усть-Селенгинской впадине, в местности Лемасово и источнике Сухая, идентифицировано 5 компонентов. Их состав приведен в табл. 1 и 2. Из приведенных таблиц видно, что главными компонентами газовых проб, отобранных в местности Лемасово и источнике Сухая, являются метан и азот, содержание других соединений незначительно. Гомологи метана не определены, это говорит о том, что газы очень сухие. Образцы изученных природных газов по компонентному составу можно классифицируются как азотно-метановые.

Таблица 1

*Компонентный состав природного газа отобранного в местности Лемасово*

место и дата отбора	результат	Ar	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
Лемасово (07.07.09)	% об.	2.03±0.27	5.32±0.65	30.83±2.53	61.46±3.56	0.36±0.06
	в пересчете на безвоздушную форму, % об.	2.49±0.32	0	22.01±2.21	74.99±3.96	0.51±0.08
Лемасово (17.09.09)	% об.	1.96±0.24	5.67±0.69	30.40±2.79	61.53±3.51	0.44±0.07
	в пересчете на безвоздушную форму, % об.	2.25±0.39	0	22.21±2.33	74.85±3.79	0.69±0.10

Таблица 2

*Компонентный состав природного газа отобранного в источнике Сухая*

место и дата отбора	результат	Ar	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
ист. Сухая (06.07.09)	% об.	1.91±0.26	5.86±0.73	31.04±2.89	60.79±3.44	0.40±0.07
	в пересчете на безвоздушную форму, % об.	2.19±0.34	0	22.34±2.46	74.80±3.91	0.67±0.10
ист. Сухая (17.09.09)	% об.	1.93±0.25	5.73±0.81	32.25±2.69	59.70±3.49	0.39±0.06
	в пересчете на безвоздушную форму, % об.	2.28±0.37	0	21.77±2.59	75.32±3.98	0.63±0.09

Установленные корреляционные связи дают примерную оценку о происхождении компонентов природных газов. Как видно из табл. 3, метан отрицательно связан со всеми компонентами, кроме углекислого газа и аргона. Самая сильная отрицательная связь наблюдается у метана с азотом, что свидетельствует о том, что азот генетически не связан с метаном. Происхождение азота в основном атмосферное, так как он сопровождается кислородом. Также сильная отрицательная связь видна для метана с кислородом, что также говорит о различных путях их происхождения. Положительная связь метана с аргоном недостоверна. Присутствие аргона объясняется частично воздушным и частично

глубинным происхождением. Положительная связь углекислого газа с метаном может быть объяснена тем, что диоксид углерода образуется при окислении метана, но окисление это незначительное.

Таблица 3

*Парная корреляция компонентов природного газа отобранного в местности Лемасово*

Компонент	Ar	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
Ar	-	- 0,09	0,29	0,11	- 0,15
O <sub>2</sub>	- 0,09	-	0,89	- 0,95	- 0,35
N <sub>2</sub>	0,29	0,89	-	- 1	- 0,41
CH <sub>4</sub>	0,11	- 0,95	- 1	-	0,35
CO <sub>2</sub>	- 0,15	- 0,35	- 0,41	0,35	-

В корреляционном анализе природного газа, отобранного в источнике Сухая (табл. 4), прослеживаются те же тенденции взаимосвязи компонентов, что и газах, отобранных в местности Лемасово. Это, скорее всего, говорит о сходстве генезиса этих газов. Также в пользу этого свидетельствует то, что они относятся к одному типу.

Таблица 4

*Парная корреляция компонентов природного газа отобранного в источнике Сухая*

Компонент	Ar	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
Ar	-	- 0,07	0,32	0,10	- 0,12
O <sub>2</sub>	- 0,07	-	0,91	- 0,96	- 0,34
N <sub>2</sub>	0,32	0,91	-	- 1	- 0,35
CH <sub>4</sub>	0,10	- 0,96	- 1	-	0,33
CO <sub>2</sub>	- 0,12	- 0,34	- 0,35	0,33	-

Азотно-метановые газы имеют, скорее всего, осадочно-биохимическое происхождение и мигрируют к поверхности по разломам неглубокого заложения.

### Заключение

Таким образом, в образцах природного газа, отобранного в Усть-Селенгинской впадине, обнаружены следующие компоненты: метан (74,80-75,32%), азот (21,77-22,34%), аргон (2,19-2,49%), углекислый газ (0,51-0,69%). Как видно из процентного соотношения, доминирующим компонентом данных газовых проб является метан. Парный корреляционный анализ указывает на то, что азотно-метановые газы имеют, скорее всего, осадочно-биохимическое происхождение и мигрируют к поверхности по разломам неглубокого заложения.

### Литература

1. Салоп Л.И. Геология Байкальской горной системы. Т.2. Магматизм, тектоника, история геологического развития. – М.: Недра, 1967. – 700 с.
2. Исаев В.П. Природные газы Баргузинской впадины. – Иркутск: Изд-во Иркутского госуниверситета, 2006. – 220 с.
3. Дзюба А.А., Исаев В.П., Сизых В.И. К вопросу о происхождении нефти в Байкальском регионе // Геология нефти и газа. – 2002. – №3. – С. 42-45
4. Дельта реки Селенги – естественный биофильтр и индикатор состояния озера Байкал / отв. ред. А.К. Тулохонов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. – 314 с.
5. ГОСТ 18917–82. Газ горючий природный. Методы отбора проб. Издание официальное. – М.: Изд-во стандартов, 2001. – 5 с.

Нуждов Роман Александрович, аспирант, лаборатория химии природных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, ruzdov@gmail.com

Тараскин Василий Владимирович, инженер, Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24 а

Раднаева Лариса Доржиевна, доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией химии природных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6.

Урбазаева Светлана Даниловна, кандидат технических наук, научный сотрудник, лаборатория химии природных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Бурятия, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6.



Nuzhdov Roman Aleksandrovich, postgraduate student, Laboratory of Chemistry of Natural Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6

Taraskin Vasily Vladimirovich, engineer, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24a

Radnaeva Larisa Dorzhievna, Doctor of Chemistry, Professor, Head of Laboratory of Chemistry of Natural Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6

Urbazaeva Svetlana Danilovna, candidate of technical sciences, senior researcher, Laboratory of Chemistry of Natural Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6

УДК 547

© И.А. Павлов, Л.Д. Раднаева

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭКСТРАКТА ОКОЛОПЛОДНОЙ ПЛЕНКИ КЕДРОВОГО ОРЕХА (*Pinus Sibirica Du Tour*)**

*Изучены физико-химические показатели экстракта околоплодной пленки кедрового ореха. Показано, что экстракт имеет близкий химический состав к липидам кедрового масла. Высокое содержание ненасыщенных кислот свидетельствует о биологической ценности экстракта и перспективности его дальнейшего использования.*

Ключевые слова: кедровый орех, экстракт, жирные кислоты, липиды, химический состав.

I.A. Pavlov, L.D. Radnaeva

## **PHYSICAL-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF CEDAR NUTS HUSK EXTRACT (*Pinus Sibirica Du Tour*)**

*Physical-chemical characteristics of the cedar nuts husk extract were studied. The extract was shown to have a similar chemical composition to the lipids of cedar oil. High concentration of unsaturated acids suggests biological value of the extract. The extract is promising for further use.*

Keywords: *cedar nut, extract, fatty acids, lipids, chemical composition.*

Запасы кедрового ореха – или, точнее, сосны сибирской кедровой *Pinus Sibirica Du Tour* – в Восточной Сибири огромны: чистые кедровые леса (кедрачи) простираются на территории Тывы, Красноярского края, Алтая, Бурятии и составляют 18,7 млн. га. Семена кедрового ореха – ядро кедрового ореха – представляют собой уникальный и ценнейший по своим характеристикам продукт, обладающий не только питательными, но и целебными свойствами [1]. В Сибири ежегодно заготавливают более 1 млн. т кедрового ореха, и объемы заготовок постоянно растут. В местах промышленной переработки ореха накапливается большое количество отходов в виде скорлупы, которая составляет 51–59% от массы самого ореха. Доля пленки составляет 2% от массы семян или до 5 % от массы ядра. Пленка плотно облепает ядро и ее отделение связано с рядом технических трудностей. Необходимость отделения пленки при переработке ядра зависит как от химического состава пленки, так и направлений переработки ядра.

Околоплодная пленка кедрового ореха при промышленной переработке кедровых орехов практически не используется, не смотря на то, что представляет собой потенциальный источник биологически активных веществ. Изучение химического состава околоплодной пленки будет способствовать практической оценке их ценности и разработке методов комплексной утилизации [2].

### **Экспериментальная часть**

Липидный комплекс получали экстракцией околоплодной пленки кедрового ореха по методу Блайя–Дайэра [3]. Исследование качественного состава изучаемого объекта проводили в соответствии с требованиями ГОСТа [4-7]. Получение метиловых эфиров жирных кислот проводили с применением 2 н хлористого водорода в метиловом спирте [8, 9].

Анализ метиловых эфиров проводили методом газо-хромато-масс-спектрометрии (ГХМС) на газовом хроматографе Hewlett-Packard 6890 с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором HP 5973 [10]. Использовалась 30 м кварцевая колонка CP-Wax (неполярная фаза – полиэтиленгликоль) с внутренним диаметром 0,20 мм. Толщина пленки неподвижной фазы составляла 0,25 мкм. В качестве подвижной фазы использовали гелий марки А. Процентный состав смеси вычисляли по площади газохроматографических пиков полученных хроматограмм. Соотнесение пиков проводили путем сравнения времен удерживания пробы и чистых компонентов, представленных в каталоге.

Статистическая обработка результатов анализа [11] проводилась при – n повторных анализов однородного материала.

**Результаты и обсуждение**

Экстракт околоплодной пленки кедрового ореха представляет собой желтую гелеобразную субстанцию со слабым вкусом и запахом кедрового масла. Изучен фракционный состав полученных липидных экстрактов, установлено количество кислых (38%) и нейтральных (62%) компонентов. Определены йодные и перекисные числа экстракта. Высокие йодные (110-120) и низкие перекисные (0,30) числа близки к таковым кедрового масла (140 и 0,4 соответственно) и свидетельствуют о высоком качестве полученного экстракта (табл. 1).

Исследование жирнокислотного состава экстракта околоплодной пленки кедрового ореха методом ГХМС (табл. 2) показало наличие 20 жирных кислот. В наибольшем количестве обнаружены C16:0, C18:0, C18:1n9, C18:2n9, C18:2n6, C18:3n6, C20:1n9, C21:0 кислоты, в том числе эссенциальные, такие, как линолевая.

Таблица 1

*Физико-химические показатели экстракта околоплодной пленки кедрового ореха*

Показатель	Характеристика
Цвет	желтый
Запах	Специфический
Йодное число, г/100г	110-120
Перекисное число, г/100 йода	0,30
Кислотное число	2,5
Число омыления	112

Таблица 2

*Жирнокислотный состав экстракта околоплодной пленки кедрового ореха*

Кислоты	Содержание, %
Тетрадекановая кислота, 14:0	0,08±0,01
iso -пентадекановая кислота, i15:0	0,12±0,00
aiiso-пентадекановая кислота, ai15:0	0,14±0,01
Пентадекановая кислота, 15:0	0,07±0,01
Гексадекановая кислота, 16:0	18,42±0,28
Гексадекадиеновая кислота, 16:2n6	0,15±0,01
Iso- Гептадекановая кислота, i17:0	0,25±0,01
Гептадекановая кислота, 17:0	0,12±0,01
9-гептадеценная кислота, 17:1n9	0,08±0,01
Октадекановая кислота, 18:0	10,63±0,07
Цис-9-октадеценная кислота, 18:1n9	52,74±0,46
Цис-7-октадеценная кислота 18:1n7	0,66±0,03
Цис-5-октадеценная кислота 18:1n5	2,21±0,06
Цис-9, 12-октадекадиеновая, 18:2n6	5,36±0,38
6,9,12,15 – октадекатетраеновая кислота, 18:4n3	0,14±0,02
Эйкозановая кислота, 20:0	2,03±0,02
Цис-9-эйкозановая кислота, 20:1n9	2,48±0,02
Докозановая кислота, 22:0	1,19±0,02
Цис-7,10,13,16,19-Докозапентаеновая кислота, 22:5n7	0,82±0,04
Тетракозановая кислота, 24:0	2,31±0,10
<b>Сумма насыщенных жирных кислот</b>	<b>35,36</b>
<b>Сумма мононенасыщенных жирных кислот</b>	<b>58,17</b>
<b>Сумма полиненасыщенных жирных кислот</b>	<b>6,47</b>

Жирнокислотный состав (табл. 2) подтверждает характерное распределение этих кислот для высших растений с преобладанием четноцепочных соединений. Пальмитиновая, олеиновая, линолевая кислоты составляют 76,52% от всех кислот образца. Моно- и диеновые кислоты представлены главным образом кислотами с C-18. В то время как все остальные кислоты в подавляющем большинстве присутствуют в виде насыщенных структур.

Установлены физико-химические показатели и исследован жирнокислотный состав экстракта густого, полученного из околоплодной пленки кедрового ореха и показано, что экстракт имеет близкий химический состав к липидам кедрового масла. Высокое содержание ненасыщенных кислот сви-

детельствует о биологической ценности экстракта околоплодной пленки кедрового ореха и перспективности его дальнейшего использования.

#### Литература

1. Ефремов А.А. Перспективы малотоннажной переработки кедровых орехов в продукты пищевого и технического назначения // Химия растительного сырья. – 1998. – №3. – С. 83-86
2. Ширеторова В.Г. Разработка основ технологического процесса получения кедрового масла СВЧ-экстракцией спиртом этиловым: дис. ... канд. тех. наук. – Улан-Удэ, 2002. – 155 с.
3. Bligh E.G., Dyer W.J. A rapid method of the total lipid extraction and purification // Can. J. Biochem. Physiol. – 1959. – V.37. – P. 911-917.
4. ГОСТ 5475-6986. Метод определения йодного числа.
5. ГОСТ 26593-85. Метод определения перекисного числа.
6. ГОСТ 5476-80. Методы определения кислотного числа.
7. ГОСТ 5478-90. Методы определения числа омыления.
8. Stoffel W., Chu F., Ahrens E.H. Analysis of long chain fatty acids by gas-liquid chromatography. Micromethod for preparation of methyl esters // Anal. Chem. – 1959. – V.31, №2. – P. 307-308.
9. Joensen H.O., Grahl-Nielsen O. Discrimination of *Sebastes viviparus*, *Sebastes marinus* and *Sebastes mentella* from Faroe Islands by chemometry of the fatty acid profile in heart and gill tissues and in the skull oil // Comp. Biochem. Physiol. – 2000. – V.126B. – P. 69-79.
10. Кейтс М. Техника липидологии. – М.: Наука, 1975. – 108 с
11. Доерфель К.Н. Статистика в аналитической химии. – М.: Мир, 1994. – 268 с.

Павлов Игорь Артурович, кандидат фармацевтических наук, вед. инженер, лаборатория химии природных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, 8(3012)434997, pavlov@binm.dscnet.ru

Раднаева Лариса Доржиевна, доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией химии природных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, 8(3012)434997, lrad@binm.bscnet.ru

Pavlov Igor Arturovich, candidate of pharmaceutical sciences, chief engineer, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 8

Radnaeva Larisa Dorzhievna, Doctor of Chemistry, Head of Laboratory of Chemistry of Natural Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 8

УДК 543

© Д. Эрдэнэчимэг, Д. Дорж

### ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ТИОКАРБАМИДА, ИОНОВ МЕДИ НА ТИОКАРБАМИДНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

*Изучено влияние концентрации тиокарбамида, продолжительности процесса и примеси меди на скорость растворения золота и серебра. Установлено, что влияние ионов главным образом зависит от их содержания в руде. Введение в раствор небольшого количества (0,16-0,48 мМ) ионов  $Cu^{2+}$  увеличивает скорость растворения Au и Ag 0,08-6,0 раза, а повышение концентрации меди оказывает существенное влияние на их растворение.*

Ключевые слова: тиокарбамид, выщелачивание, золото, серебро

D. Erdenechimeg, D. Dorzh

### INFLUENCE OF THE CONCENTRATION OF TIOCARBAMIDE, COPPER IONS ON TIOCARBAMIDE ALKALI EXTRACTION OF GOLD AND SILVER

*The influence of tiocarbamide concentration, length of the process and copper admixture on the velocity of gold and silver dissolution was studied. The influence of ions, depending mainly on their content in ore was stated. Small quantities (0, (0,16-0,48 mM) 16-0,48 mM) of  $Cu^{2+}$  ions, being brought into the solution, accelerate velocity of Au and Ag dissolution at 0,08-6,0 times, and increase of copper concentration influences their dissolution substantially.*

Keywords: tiocarbamide, alkali extraction, gold, silver

На протяжении более ста лет гидрометаллургия золота основана на применении цианистого процесса, посредством которого извлекается из руд около 70% металла в мире. Преимущество данного процесса заключается в простоте и быстроте кинетической активности выщелачивания, а

также легкости восстановления. Однако при всех своих достоинствах цианистый процесс характеризуется и весьма существенным недостатком, а именно: неэффективность выщелачивания золотосодержащих руд с высокой концентрацией меди, высокая стоимость обезвреживания цианосодержащих стоков [1, 2].

Рядом ученых была изучена кинетика тиокарбамидного растворения золота с помощью метода вращающегося диска и установлена скорость его растворения в тиокарбамидном растворе [3]. Исследование кинетики растворения золота и серебра показало, что с возрастанием продолжительности процесса наблюдается увеличение растворимости золота и серебра в тиокарбамидном растворе. При тиокарбамидном выщелачивании золота кинетические кривые были линейны, скорость растворения вычисляли обычным способом [4-5]. В случае, если концентрация продукта реакции далека от насыщения, метод вращающегося диска позволяет рассчитывать удельную скорость растворения, не зависящую от общего объема раствора.

В работе было изучено влияние концентрации тиокарбамида, продолжительности процесса и примеси металлов на скорость растворения золота и серебра.

**Результаты исследования**

*Влияние концентрации тиокарбамида на выщелачивание золота и серебра.* Рассматривая полученные данные по исследованию кинетики растворения золота и серебра, можно отметить, что с возрастанием продолжительности процесса наблюдается увеличение растворимости золота и серебра в тиокарбамидном растворе (рис. 1). Количество растворенного компонента рассчитывали с учетом изменения привеса электрода. Для расчета скорости растворения металлов в диффузионном режиме использовано уравнение  $V=(1/A \cdot S) \cdot dm/dt$ , где  $V$ - скорость растворения металла, моль·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>;  $A$ - атомная масса металлов, г/моль;  $S$  – поверхность диска, см<sup>2</sup>;  $m$  – масса электрода, г;  $\tau$  – продолжительность растворения, сек. В сернокислой среде при концентрации тиокарбамида 0,08 М, окислителя (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) 0.005 М, константа скорости растворения золота составляет  $5,79 \cdot 10^{-8}$  моль·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>, а серебра  $1,5 \cdot 10^{-8}$  моль·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>.

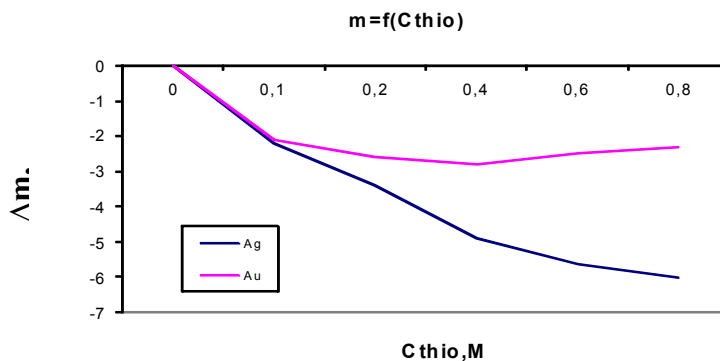
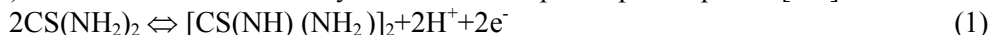


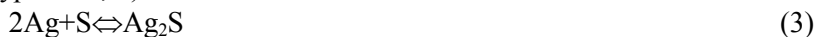
Рис. 1. Зависимость растворения золота и серебра от концентрации тиокарбамида

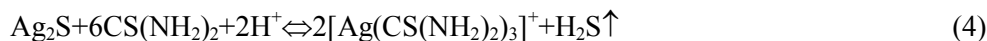
По мере увеличения концентрации тиокарбамида в растворе наблюдается интенсивное растворение серебра. Так, при достижении концентрации тиокарбамида 0,2 М, растворение золота становится устойчивым. В дальнейшем уменьшается растворение, что, по-видимому, связано с образованием на поверхности золота тонкой пленки серы. При тиокарбамидном выщелачивании золота необходимо уделять особое внимание установлению соотношения между количеством тиокарбамида и золота, содержащимся в рудном сырье [6].

В процессе тиокарбамидного растворения серебра и золота продуктом первичного окисления тиокарбамида является формамидиндисульфид, который на второй стадии окисления образует свободную серу (уравн. 1, 2). Именно это и вызывает уменьшение скорости растворения [7-9].



Причина интенсивного растворения серебра с увеличением концентрации тиокарбамида заключается в том, что серебро, взаимодействуя с серой, образует сульфид серебра, который в дальнейшем вступает в реакцию с тиокарбамидом и в виде сероводорода отделяется от системы. Это вызывает резкое смещение равновесия вправо (уравн. 3, 4).





Влияние меди на тиокарбамидное выщелачивание золота и серебра. Ранее было показано, что выщелачивание золота и серебра раствором тиокарбамида должно осуществляться в кислой среде, так как тиокарбамидные комплексы золота и серебра устойчивы лишь до  $\text{pH} < 4$ . Это обстоятельство исключает возможность применения данного процесса для извлечения золота и серебра из рудного сырья, содержащего значительные количества основных окислов ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ) из-за высокого расхода кислоты. Тиокарбамидная технология применима для переработки кварцсодержащих и серо-содержащих руд и руд цветных металлов. Концентрация сопутствующих металлов, особенно концентрация меди по-разному влияет на этот процесс.

Было изучено влияние иона  $\text{Cu}^{2+}$  на системы  $\text{Au}-\text{SC}(\text{NH}_2)_2-\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ag}-\text{SC}(\text{NH}_2)_2-\text{H}_2\text{SO}_4$  в пределах значений концентраций 0,16-0,48 мМ. Введение в раствор ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в количестве 0,16-0,48 мМ способствует повышению извлечения золота. Скорость его растворения составляет  $7,3 \cdot 10^{-8}$  моль·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> а скорость растворения серебра  $2 \cdot 10^{-8}$  моль·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>, соответственно.

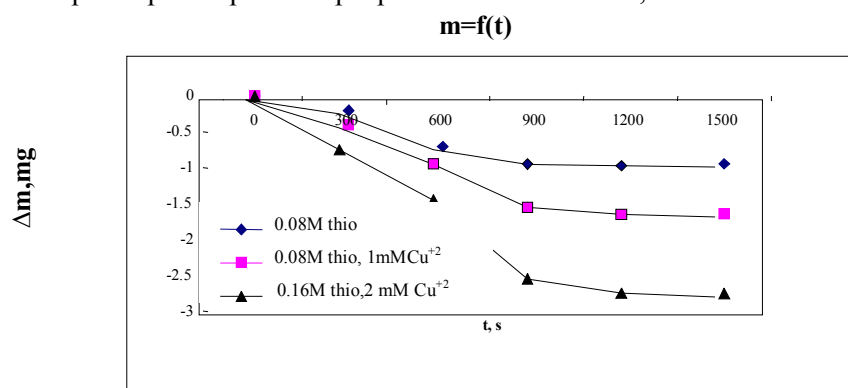


Рис. 2. Зависимость влияния концентрации ионов меди на выщелачивание золота

Введение в раствор небольших количеств ( $1,6 \cdot 10^{-4}$ - $4,8 \cdot 10^{-4}$  М) ионов  $\text{Cu}^{2+}$  увеличивает, а  $1,6 \cdot 10^{-3}$  М количеств ионов  $\text{Cu}^{2+}$  понижает скорость растворения золота (рис. 2, табл. 1). Введение в раствор небольших количеств ионов  $\text{Cu}^{2+}$  ( $4,8 \cdot 10^{-4}$  М) увеличивает, а концентрация ионов  $\text{Cu}^{2+}$  выше  $3,2 \cdot 10^{-3}$  М понижает скорость растворения серебра (рис. 3, табл. 2).

### Выводы

Изучена кинетика и влияния иона меди на тиокарбамидное растворение Au и Ag. Установлено, что влияния ионов главным образом зависит от их содержания в руде. При концентрации тиокарбамида 0,08 М и 0,005 М ионов железа (III) введение в раствор небольших количеств (0,16-0,48 мМ) ионов  $\text{Cu}^{2+}$  увеличивает скорость растворения Au и Ag в 0,08-6 раз.

Таблица 1

Влияние концентрации ионов меди на выщелачивание золота

t, сек	Без Cu $\Delta m_0$ , мг	Cu $1,6 \cdot 10^{-4}$ М $\Delta m_1$ , мг	Без Cu $V_0 \cdot 10^{-8}$ , мол·см <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup>	Cu $1,6 \cdot 10^{-4}$ М $V_1 \cdot 10^{-8}$ , мол·см <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup>	$V_1/V_0$
600	-1,9	-2,4	5,7	1,8	0,32
900	-2	-4,8	0,6	3,6	6,0
1200	-3,4	-5,3	8,4	0,7	0,08
1500	-4,8	-6,1	8,4	1,2	0,14

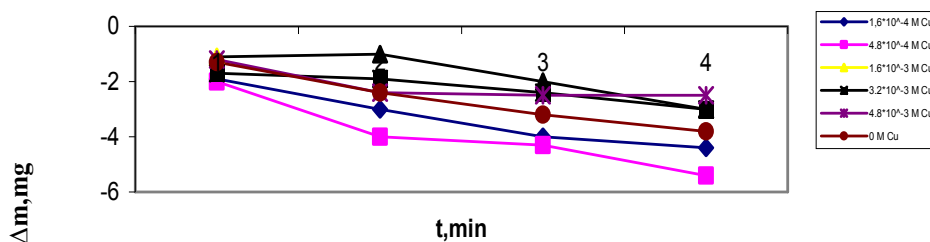


Рис. 3. Влияние концентрации ионов меди на выщелачивание серебра

Таблица 2

*Влияние концентрации ионов меди на выщелачивание серебра*

t, сек	Без Cu	Cu <sup>2+</sup> 4,8·10 <sup>-4</sup> М	Без Cu	Cu <sup>2+</sup> 1,6·10 <sup>-4</sup> М	V <sub>1</sub> /V <sub>0</sub>
	Δm <sub>0</sub> , мг	Δm <sub>1</sub> , мг	V <sub>0</sub> ·10 <sup>-8</sup> , мол·см <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup>	V <sub>1</sub> ·10 <sup>-8</sup> мол·см <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup>	
600	-1,3	-2	1,2	1,8	1,54
900	-2,4	-4	2,0	3,7	1,81
1200	-3,2	-4,3	1,5	0,5	0,37
1500	-3,8	-5,4	1,1	2,0	1,83

Литература

1. Баяр Б., Эрдэнэчимэг Д., Төмөр Ц. Холимог металлын хүдэр баяжмалыг гүнзгий боловсруулах физик химийн үндэс // МУИС-ийн Эрдэм шинжилгээний бичиг. – 1997. – №3. – 119 с.
2. Tremblay L., Deschenes G., Ghali E. and oth. Gold recovery from a sulphide bearing gold ore by percolation leaching with thiourea // J. Miner. Process. – 1996. – V.48. – P. 225-244.
3. Лодейщиков В.В., Панченко А.Ф., Хмельницкая О.Д. Гидрометаллургия золота. – М.: Наука, 1980. – 55 с.
4. Пласкин И.Н. Избранные труды. – М.: Наука, 1972. – 121 с.
5. Дамаскин Б.Б. Основы теоретическая электро-химии. – М.: Высшая школа, 1978. – С. 100-142.
6. Bon C., Cruells M., Romero M.T., Vinals J. Kinetics of interaction of gold chloride solution on arsenopyrite // Hydrometallurgy. – 1998. – V.48. – P. 343-360.
7. Deng T.L., Liao M.X., Wang M.H. and oth. Technical note enhancement of gold extraction from biooxidation residues using an acidic sodium sulphite-thiourea system // Minerals engineering. – 2001. – V.14, №2. – P. 263-268.
8. Deng T., Liao M. Gold recovery enhancement from a refractory flotation concentrate by sequential bioleaching and thiourea leaching // Hydrometallurgy. – 2002. – V.63. – P. 249-255.
9. Lacoste-Bouchet P., Dechenes G., Ghali E. Thiourea leaching of gold a copper-gold ore using statistical design // Hydrometallurgy. – 1998. – V.47. – P. 189-203.

Эрдэнэчимэг Долгор, кандидат химических наук, доцент, Институт химии и химической технологии, Монгольский государственный университет, chimeg\_num@yahoo.com

Дорж Доувд, доктор химических наук, профессор, Институт химии и химической технологии, Монгольский государственный университет

Erdenechimeg Dolgor, candidate of chemical sciences, Assistant Professor, Institute of Chemistry and Chemical Engineering, National University of Mongolia, Ulaan-Baatar

Dorz Douvd, Doctor of Chemistry, Professor, Institute of Chemistry and Chemical Engineering, National University of Mongolia, Ulaan-Baatar

УДК 574.9 (5-015)

© Л.Б. Буянтуева, В.Б. Дамбаев, Б. Дамдинсүрэн, Б.Б. Намсараев

**ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА ПОЧВЕННЫХ И РАСТИТЕЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ СТЕПНЫХ ПАСТБИЩ ЦЕНТРАЛЬНОЙ АЗИИ**

*Проведено исследование изотопного состава углерода растительных и почвенных образцов степных пастбищ Центральной Азии (Бурятия, Монголии и Внутренней Монголии, Китая). Значения δ<sup>13</sup>C растительных образцов низкие, колеблются в пределах (-25,43 – -27,57‰), что свидетельствует об абсолютном преобладании в данных сообществах растений с C<sub>3</sub>-типом фотосинтеза. Значения δ<sup>13</sup>C органического вещества исследуемых почв верхних горизонтов (0-20 см) колеблются в пределах от -27,867 до -24,01‰. Вниз по почвенному горизонту наблюдается обогащение <sup>13</sup>C на 1-2‰. Изотопный состав δ<sup>13</sup>C карбонатных слоев почв по сравнению с органическим веществом представлен более низкими значениями (от -14,53 до -7,85‰). Вариации различий изотопного состава углерода карбонатов и органического вещества составили 16,16-17,89‰ и отличаются от приводимых в литературе значений на 1,89-3,43‰.*

Ключевые слова: изотопный состав углерода, фракционирование, минерализация, карбонаты, органическое вещество, степные фитоценозы.

## CARBON ISOTOPE COMPOSITION OF SOIL AND RANGELANDS OF CENTRAL ASIA VEGETATION

*Carbon isotope composition of plant and soil samples of Central Asia steppe rangelands (Buryatia, Mongolia, and Inner Mongolia, China) was studied.  $\delta^{13}\text{C}$  values of the investigated plant samples are low, ranging from -25.43 to -27.57‰, that indicates absolute predominance of plants with the  $\text{C}_3$ -type of photosynthesis in these communities.  $\delta^{13}\text{C}$  values of the soil organic matter in the upper horizons (0-20 cm) range from -27.867 to -1.24‰. Down the soil horizon enrichment by  $^{13}\text{C}$  in 1-2‰ is observed.  $\delta^{13}\text{C}$  isotopic composition of the investigated soils carbonate layers is presented by lower values (from -14.53 to -7.85‰) in comparison with organic matter. Variations of carbon isotopic composition of carbonates and organic matter are 16,16-17,89‰, and they differ from the values, given in the literature – 1,89-3,43‰.*

*Keywords: isotopic composition of carbon, fractionation, mineralization, carbonates, organic matter, steppe phytocenoses.*

Многие закономерности распространенности изотопов в природе контролируются процессами, происходящими в биосфере. Биосферные процессы проще всего представить через цикл углерода, так как углерод является важнейшей составной частью живых организмов. Исследования изотопного состава углерода почв и растительности необходимы для выяснения механизма процессов почвообразования, оценки роли почвенных организмов в процессах гумификации и минерализации, определения интенсивности круговорота углерода в природе и других процессов. Результаты данных исследований могут быть использованы также в качестве индикаторов экологических процессов на выявления степени воздействия антропогенного фактора (пастбищных нагрузок) на растительный покров и в целом для определения структуры и функционального состояния природных экосистем.

В этой связи исследование изотопного состава углерода почв и растительности несомненно представляет большой научный интерес.

Целью работы было исследование изотопного состава углерода почвенных и растительных образцов степных пастбищ Центральной Азии

### Объект и методы исследования

Объектами исследования послужили почвенные образцы и растительные остатки надземной фитомассы степных пастбищных фитоценозов Центральной Азии (Бурятии, Монголии и Внутренней Монголии). Исследуемые образцы были собраны в июле-августе 2010 г. на территории Бурятии (Мухоршибирского и Иволгинского районов), Монголии – аймаков Дорнод и Сухэ-Батор и Внутренней Монголии (территории Шилийн Хот; Зун-Узэмчин, Мандах булаг, Хошуу нуур гацаа).

Содержание карбонатов и соотношение  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  органического вещества и карбонатов определяли на масс-спектрометре BreathMAT plus (Finnigan Германия) с относительной погрешностью  $\pm 0,2-0,1\%$  в Институте биохимии и физиологии микроорганизмов РАН г. Пущино. Подготовка проб почв к масс-спектрометрическому анализу проводилась по Шверхону.

Характеристики изотопного состава углерода анализируемых образцов представляли в виде величин  $\delta^{13}\text{C}$ , выраженные в промиле (‰), которые рассчитывали согласно общепринятому выражению:  $\delta^{13}\text{C}_{\text{обр}} = ((R_{\text{обр}}/R_{\text{ст}}) - 1) \times 1000(\text{‰})$ , где  $R_{\text{обр}}/R_{\text{ст}}$  - отношения распространенности изотопов углерода  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  в образце и стандарте PDB белемит из формации в соответственно. Знак «+» означает, что образец более обогащен тяжелым изотопом чем стандарт, знак «-» обеднен.

Углекислый газ для анализа на масс-спектрометре получали путем обработки карбонатных материалов 5% ортофосфорной кислотой, с последующим вымораживанием образовавшегося в ходе реакции  $\text{CO}_2$  жидким азотом. Для анализа изотопного состава органического вещества почву предварительно отмывали от карбонатов путем обработки 10% HCL. Сжигание проводили при температуре  $550^\circ\text{C}$  с  $\text{SiO}$  в качестве окислителя. Содержание 5 карбонатов определяли по методу Хитрова.

### Результаты исследования

Анализ изотопного состава углерода в растительных остатках исследуемых степных фитоценозов Центральной Азии (табл. 1). Значения  $\delta^{13}\text{C}$  исследуемых растительных образцов низкие, колеблются в пределах (-25,43 – -27,57‰), что свидетельствуют об абсолютном преобладании в данных сообществах растений с  $\text{C}_3$ -типом фотосинтеза. Типичный диапазон  $\delta^{13}\text{C}$  в растениях с механизмом фотосинтеза  $\text{C}_3$  лежит в пределах -22  $\delta^{13}\text{C}$  -35  $\delta^{13}\text{C}$  ‰. Незначительное различие показателей  $\delta^{13}\text{C}$  исследуемых растительных образцов, возможно, связано с наличием одинаковых доминантов и сододоминан-

тов в исследуемых растительных сообществах, представленных в основном злаковыми: *Stipa krylovii*, *Artemisia frigida*, *Leymus chinensis*, *Agropyron cristatum* *Cleistogenes squarrosa*. Низкие значения  $\delta^{13}\text{C}$  (-27,57- -27,16‰) отмечены в растительных остатках степных пастбищ Бурятии. Видимо, это обусловлено более высоким содержанием злаковых (38,1-40,0%) в данных сообществах по сравнению с другими фитоценозами и природно-климатическими особенностями данного региона. По литературным данным [1] злаковые слабо обогащены легким изотопом и отклоняются от состава атмосферы лишь на 3-8%. Более низкие показатели температуры и освещенности территории Бурятии приводят к снижению энзиматической активности растений, и как следствие возможно и низким значениям  $\delta^{13}\text{C}$ .

Таблица 1

*Изотопный состав  $\delta^{13}\text{C}$  растительности пастбищных угодий Монголии, Бурятии и Китая*

Название участка	Доминантная растительность	$\delta^{13}\text{C}$ ОБ, ‰
Монголия		
Участок 2 (зеленая масса) Аймаг Дорнод	<i>Stipa krylovii</i> 8%, <i>Artemisia frigida</i> 16,5%, <i>Allium tenuissimum</i> 10%, <i>Potentilla acaulis</i> 7%	-25,43
Участок 5 (зеленая масса) Аймаг Сухэ-Батор	<i>Stipa krylovii</i> 83%, <i>Cleistogenes squarrosa</i> 9%, <i>Agropyron cristatum</i> 2%	-25,94
Бурятия		
Участок 2 (зеленая масса) Мухор- шибирский р-н	<i>Stipa krylovii</i> 36%, <i>Artemisia frigida</i> 13,5%, <i>Carex</i> <i>duriuscula</i> 8,5%, <i>Potentilla acaulis</i> 11,5%	-27,16
Участок 4 (зеленая масса) Иволгинский район	<i>Stipa krylovii</i> 28,5%, <i>Artemisia frigida</i> 9%, <i>Potentilla acaulis</i> 18%	-27,57
Китай		
Участок 4 (зеленая масса) Зун-Узэмчин, Мандах булаг, Хошуу	<i>Stipa krylovii</i> 29,5%, <i>Cleistogenes squarrosa</i> 37%, <i>Leymus chinensis</i> 17%	-26,34
Участок 5 (зеленая масса) Шилийн хот.	<i>Stipa krylovii</i> 18%, <i>C. Korzinskyi</i> 21%, <i>Agropyron cristatum</i> 20%	-26,07

Более высокие значения  $\delta^{13}\text{C}$  (-25,94 – -25,43) отмечены в растительных остатках степных фитоценозов Монголии. Возможно, это обусловлено низкой обеспеченностью влагой данных растений. Монголия входит в засушливую зону, высокие хребты Центральной Азии, опоясывающие Монголию почти со всех сторон мощными барьерами, изолируют ее от влажных воздушных течений Атлантического и Тихого океанов. Среднегодовое количество осадков составляет 200-250 мм. Недостаточная обеспеченность водой растений данного региона способствует индуцированию прикрытия устьиц в листьях и как следствие ведет к низкому поглощению легкого изотопа углерода.

Изотопный состав С растительности является определяющим фактором изотопного состава почв. Результаты исследования изотопного состава углерода органического вещества и карбонатов исследуемых почвенных образцов представлены в табл. 2. Почвенный покров исследуемых степных фитоценозов представлен каштановыми почвами, расположенные на высотах 598-686 м над уровнем моря на карбонатных отложениях, среди которых преобладают карбонатные песчаные суглинки, супеси и аллювий. Значение рН среды почвы варьирует от нейтральной – в верхних горизонтах – до слабощелочной щелочной в нижних горизонтах из-за наличия карбонатов. Верхний слой характеризуется небольшой мощностью гумусового горизонта (не более 30 см), имеет каштановый цвет (до глубины 13-25 см). Основное содержание  $C_{\text{орг}}$  (2,48 до 4,49%) приходится на верхние почвенные горизонты (в слое почвы 0-20 см). Вниз по профилю почвы содержание  $C_{\text{орг}}$  падает, максимальное количество органического вещества отмечено в поверхностных горизонтах почвы участка №3 Монголии и составляет 4,49% (табл. 2). Незначительное количество  $C_{\text{орг}}$ , равное 1,95%, обнаружено в почвенных образцах участка №5 Внутренней Монголии. Значения  $\delta^{13}\text{C}$  органического вещества исследуемых почв верхних горизонтов (0-20 см) колеблются в пределах от -27,867 до -24,01‰. Вниз по почвенному горизонту наблюдается обогащение  $^{13}\text{C}$  на 1-2%.



Таблица 2

Изотопный состав углерода ( $\delta^{13}\text{C}$ ) почв пастбищных угодий Монголии, Бурятии и Китая

Название участка	Горизонт, см	Содержание карбонатов, %	$\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ , ‰	Содержание орг. вещества, %	$\delta^{13}\text{C}_{\text{ОВ}}$ , ‰	$\Delta$ , ‰
<b>Монголия</b>						
Участок 3. Aimag Sukhbaatar	0-20	-	-	4,49	-27,47	-
	20-40	-	-	3,53	-26,44	-
	40-50	-	-	2,98	-25,26	-
Участок 4. Aimag Dornod	0-20	-	-	3,15	-26,64	-
	20-40	-	-	2,73	-26,35	-
	40-50	-	-	2,15	-27,01	-
Участок 5. Aimag Sukhbaatar	0-20	-	-	2,87	-25,2	-
	20-40	-	-	2,54	-23,97	-
<b>Бурятия</b>						
Участок 2. Мухоршибирский р-н	0-20	-	-	3,64	-24,57	-
	20-40	50	-	2,71	-13,23	6,78
	40-50	26	-7,85	1,12	-24,01	16,16
Участок 4. Мухоршибирский р-н	0-20	-	-	3,37	-24,96	-
	20-40	-	-	2,54	-23,79	-
	40-50	12,4	-7,9	1,44	-25,79	17,89
<b>Китай</b>						
Участок 3. Зуун-Узэмчин, Саилин- Баянховор	0-20	-	-	3,16	-24,61	-
	20-40	5,2	-14,47	2,24	-26,05	11,58
	40-50	3,4	-14,13	0,59	-24,64	10,51
Участок 4. Зун-Узэмчин, Мандах булаг, Хошуу ну- ур гацаа.	0-20	3,6	-14,53	4,30	-25,22	10,69
	20-40	14,4	-14,0	2,56	-25,19	11,19
	40-50	24,2	-10,67	1,27	-21,74	11,07
Участок 5. Шилийн хот.	0-20	-	-	2,48	-27,86	-
	20-40	-	-	2,98	-26,12	-
	40-50	-	-	1,95	-25,62	-

- карбонатов не обнаружено

Изотопный состав углерода гумуса отличается от изотопного состава растительного материала на (0,74-2,61‰), в основном происходит его утяжеление в связи с его деструкцией гетеротрофными микроорганизмами. Исключение составляет почвенный образец участка №5 Внутренней Монголии, где наблюдается напротив облегчение изотопного состава. Данное различие свидетельствует о том, что фракционирование изотопного состава углерода почв происходило при ином составе растительности, так как они не находятся в равновесии с присутствующим органическим веществом. Значительные отклонения  $\delta^{13}\text{C}$  растительных и почвенных образцов, равные 2,59-2,61‰ (в сторону утяжеления), отмечены в образцах Бурятии, что свидетельствуют о высоких темпах минерализации органического вещества.

Особый научный интерес представляет исследование карбонатного профиля почв, так как в геологическом масштабе времени углекислотное выщелачивание считается определяющим для стока углекислоты из атмосферы. В обратимой реакции:  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  половина углекислоты возвращается в цикл, а другая выходит из него, образуя карбонаты ( $\text{C}_{\text{карб}}$ ).

Почвы исследуемых степных сообществ существенно различаются по содержанию карбонатов и глубине их залегания. Значительное количество карбонатов 26-50%, обусловленное высоким содержанием кальция и магния, обнаружено в почве Бурятии. В образцах почв Внутренней Монголии содержание карбонатов незначительное и составляет 3,4-24,2%. В исследуемых горизонтах (0-50 см) почвенных образцов Монголии и в образце №5 Внутренней Монголии карбонаты практически не обнаружены.

Изотопный состав  $\delta^{13}\text{C}$  карбонатных слоев исследуемых почв по сравнению с органическим веществом представлен более низкими значениями (от -14,53 до -7,85‰), что свидетельствуют о более высоком содержанием в них тяжелого изотопа углерода. Вариации различий изотопного состава углерода карбонатов и органического вещества составили 16,16-17,89‰ и отличаются от приводимых в литературе значений на 1,89-3,43‰. Обычно величина  $\delta^{13}\text{C}$  карбоната больше органического веще-

ства почв на 14-16%. В карбонатных слоях почвенных образцов (40-50 см) Бурятии и Внутренней Монголии содержание изотопного состава составило от -7,90 до -7,85‰ и -10,57- -14,13‰ соответственно.

Таким образом, полученные данные изотопного состава углерода  $\delta^{13}\text{C}$  растительных и почвенных (органического вещества и карбонатного) образцов исследуемых фитоценозов вносят определенный вклад для выяснения механизма процессов почвообразования.

Литература:

1. <http://ru.wikipedia.org/wiki>
2. Моргун Е.Г., Ковда И.В., Рысков Я.Г., Олейник С.А. Возможности и проблемы использования методов геохимии стабильных изотопов углерода в почвенных исследованиях // Почвоведение. – 2008. – №3. – С. 299-310.
3. Заварзин Г.А., Жилина Т.Н. Содовые озера – природная модель древней биосферы континента // Журн. общей биологии. – 1991. - Т.52. – С. 308-318.

Буянтуева Любовь Батомункуевна, кандидат биологических наук, доцент, кафедра экспериментальной биологии, Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина 24а, т. 8(3012)663992, blb62@mail.ru.

Дамдинсүрэн Болормаа, научный исследователь Монгольской ассоциации по менеджменту пастбищ Монголии, Монголия, Улан-Батор, район Баянзурх, микрорайон №3, bolormaa\_d.gahoo.com

Дамбаев Вячеслав Борисович, кандидат биологических наук, младший научный сотрудник, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, slavadmb@rambler.ru

Намсараев Баир Бадмабазарович, доктор биологических наук, профессор, зав. лабораторией микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой 6

Buyantueva Lyubov Batomunkuevna, candidate of biological sciences, assistant professor, Chair of Experimental Biology, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24a, blb62@mail.ru.

Dambaev Vyacheslav Borisovich, candidate of biological sciences, researcher, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6, slavadmb@rambler.ru

Damdinsuren Bolormaa, researcher, Mongolian Society on Pasture Management, Mongolia, Ulaan-Baatar, Bayanzurkh District 3, bolormaa\_d.gahoo.com

Namsaraev Bair Badmabazarovich, Doctor of Biology, Professor, Head of Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6

УДК543

**О. Болормаа, С. Нарантсэсэг, В. Бурмаа, П. Оюкхуу, Тс. Амартайван**

**HUMAN HAIR ELEMENTAL ANALYSIS OF PATIENTS WITH VIRAL HEPATITIS AND LIVER CIRRHOSIS BY X-RAY FLUORESCENCE METHOD**

*Human hair of chronic viral hepatitis and liver cirrhosis patients in Ulaanbaatar were analyzed for elemental analysis by total X-ray Fluorescence spectrometry. Positive strong correlations were observed among the elements [Ti=f(Pb), f(Cu)], [Cu=f(K), f(Ti)] and [Sr=f(K), f(Fe)]. The mean concentrations of Ca, Fe, Ti and Sr were found higher than those in the hair of normal people in Japan, Mongolia, Iran and Indonesia though the level of Cu and Zn is not different. The concentrations of Ca, Ti and Sr in hair of the patients were found to be increased over that of normal Mongolian people reported by other researchers.*

Keywords: trace element, human hair, viral hepatitis, liver cirrhosis

О. Болормаа, С. Нарантсэсэг, В. Бурмаа, П. Оюкхуу, Ц. Амартайван

**ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ РЕНТГЕНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ ВОЛОС ЛЮДЕЙ, БОЛЬНЫХ ВИРУСНЫМ ГЕПАТИТОМ И ЦИРРОЗОМ ПЕЧЕНИ**

*Волосы больных хроническим вирусным гепатитом и циррозом печени в Улан-Баторе исследовали на элементный анализ рентгено-флуоресцентным спектрометром. Наблюдались положительно сильные корреляции среди элементов [Ti=f(Pb), f(Cu)], [Cu=f(K), f(Ti)] and [Sr=f(K), f(Fe)]. Найдено, что средние концентрации Ca, Ti, и Sr выше, чем в волосах обычных людей в Японии, Монголии, Иране и Индонезии, хотя уровень Сg и Yт не отличается. Концентрации Ca, Ti и Sr в волосах больных людей выше, чем у здоровых монголов, зарегистрированные другими исследователями.*

Ключевые слова: следовый элемент, человеческий волос, вирус гепатита, цирроз печени.

Scalp human hair is well known to accumulate metal concentrations over time, thus containing a higher concentration than found in blood, serum or urine samples [1-3]. In recent years considerable effort has been made to measure trace metal levels in various human tissues to determine inter element correlations with different diseases [3-5] by several analytical techniques [3-8]. TXRF (total reflection X-ray fluorescence) is a technique that has many advantageous features such as multielemental capability, high sensitivity and precision, short time of analysis as well as offering the possibility of direct sample analysis with the use of very small sample manipulation. Usually, an analysis by TXRF involves the dissolution of sample; an aliquot of the solution is placed on a quartz plate, and, after drying, the plate with the sample is used as an emitter. To analyze biological materials, a thin micro section of the material to be analyzed (a microtome) is sometimes prepared. Being placed on a quartz support, it is used as an emitter. This feature makes the technique very attractive for monitoring environmental pollution and in analyzing biological materials [9-10]. Viral hepatitis and liver cirrhosis are very common diseases among Mongolian people and number of morbidity due to liver disorders have been increased for the last years in through statistic survey in last 5 years in Mongolia [11].

In the present paper the TXRF method was applied to chemical analysis of the human hair of the acute viral hepatitis patients in Ulaanbaatar, capital city of Mongolia.

### Experimental

*Apparatus.* TXRF spectrometer installed at Nuclear Research Center, National University of Mongolia. The spectrometer consists of a total reflection unit (Atominstut Oesterreichischen Univ., Vienna, Austria), an X-ray spectrometry unit (a semiconductor Si(Li) detector, model S1 18080) (CAMBERRA, USA) 160 eV resolution at 5.9 keV Mn  $K_{\alpha}$  line, an X-ray generator, model ISO-3000 SEIFERT, and data was collected with a measurement time of 200 s in a PC based NUCLEUS computer (USA). The AXIL software provides the calculation of components using the internal standard method (Ga is used as a reference material). In the experiments, an X-ray tube with molybdenum anode operated under the following conditions: voltage  $V=50$  kV, current  $i=10$  mA.

*Reagents.* Analytical grade acetone and distilled water were used for washing human hair samples; 14N nitric acid ( $HNO_3$ ) pure for analysis and 30% hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) were used for acid digestion of human hair samples. The gallium (Ga) element standard, 1000  $\mu\text{g/ml}$  was served for internal standardization by TXRF.

*Samples.* The scalp hair samples were collected from the same place on the backside of head, namely from the occipital region using a pair of stainless steel scissors. The age range of individuals was 19 to 70 years (mean: 43.9). Samples were stored in sealed plastic bags, which were marked with personal information regarding age, sex, hair color and doctor's diagnosis of diseases. The main problem of using hair is external contamination. The samples were thoroughly washed to remove external contamination by 1% soap solution rinsed with distilled water, then placed for one hour in acetone and finally washed again by distilled water and air-dried. The weight of the samples was about 25-30 mg. Hair samples were dissolved in a mixture of  $HNO_3$  and  $H_2O_2$ . The weighed hair sample (25-30 mg) was placed into the chemical beaker and added 0.3 mL ultra pure nitric acid and then heated in the microwave oven within 3 min at 120°C. Then to the residue was added 0.1 mL of 30% hydrogen peroxide and heated less than 100°C for 2 min. After this, the solution was evaporated almost to dryness and 0.6 mL of 0.1 M nitric  $HNO_3$  added to the mixture. Finally the solution was again evaporated almost to dryness at 130-140°C. The residue was dissolved in 1.0 mL of 0.1 M  $HNO_3$  to produce a final sample solution.

*Procedures.* The analysis of human hair was performed by using methodology previously developed by us [12]. To prepare emitters, an aliquot of the solution of up to 1,0 ml was taken and weighed in a special vessel using an AG204 electronic balance (Mettler-Toledo, Switzerland). Next, 10  $\mu\text{L}$  of a standard solution of Ga with a concentration of 1000 ppm was added, and the solution was weighed again. After stirring, an aliquot of 5  $\mu\text{L}$  was taken, applied to quartz reflector, dried using an infrared lamp, and used as an emitter. The acquisition time is 200 s. The performance parameters of the developed procedure were estimated. Limits of detection  $c_{\text{min}}$  were calculated using the 3  $\mu$ -criterion [13], and the determination of standard deviation characterizing the scatter of background values was made using several blank emitters prepared by applying diluted  $HNO_3$  (1:99) to quartz reflectors. The values of  $c_{\text{min}}$  are 2, 8, 2, 10, 7 and 3 ng for Zn, Ca, Cu, K, Fe and Pb respectively. The reproducibility ( $s_{r,b}$ ) of the procedure was estimated using the obtained results for hair analysis. The values of  $s_{r,b}$  are 6,8,13,21 and 20% for Zn, Cu, Ca, K and Fe respectively. The accuracy was verified using an IAEA-086 certified reference sample of hair.

**Results and discussion**

The accuracy was checked by the analysis of a standard reference material, IAEA-086 unspiked human hair, including statistical and repeatable errors, whose elemental concentrations are presented in table 1. Errors mainly come from the preparation of targets for irradiation, spectrum fitting, and partially from the detection efficiency. The results obtained are in a good agreement with the certified values.

Table 1

*Comparison of elemental concentrations ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) in IAEA -086 standard sample and certified values I*

	This work	Certified value
Ca	81±11	112±11
Cu	1.98±0.34	1.76±0.13
Fe	20.1±3.2	12.3±1.5
Mn	0.88±0.15	0.96±0.08
Sc	1.5±0.2	1.4±0.2
Se	0.12±0.06	0.10±0.02
Zn	18.3±2.5	16.7±1.1

Estimated concentrations of elements are presented in table 2, 3. From the present results, it can be seen the levels of elements Ca, Ti, Fe, and Cu, are higher and K and Zn are lower in the patients of chronic viral hepatitis and liver cirrhosis than those observed in the normal people.

Table 2

*Results of human hair samples (B Virus)*

Content	Element							
	K	Ca	Fe	Cu	Zn	Sr	Pb	Ti
Max, mg/kg	1211	8625	336	84	434	115	144	389
Min, mg/kg	73	555	56	27	120	4.5	23	6
Mean, mg/kg	511	2016	165	55	205	32	62	163
Standard deviation, %	3.17	19.4	1.2	0.45	0.9	1.08	1.08	0.21

Table 3

*Results of human hair samples (C Virus)*

Content	Element							
	K	Ca	Fe	Cu	Zn	Sr	Pb	Ti
Max, mg/kg	802	8625	641	115	531	77	134	453
Min, mg/kg	43.3	455	31	21	53	7	16	10
Mean, mg/kg	364	2254	210	55	244	31	55	146
Standard deviation, %	317	19.24	1.2	0.45	0.9	1.1	1.2	0.2

The elemental concentrations in biological samples vary considerably due to geographical differences, nutritional status and environmental factors. The present results were compared with other results reported by several researchers and the ranges of world wide mean values. Table 4 shows the comparative results. The mean concentrations of Ca, Fe, Ti and Sr in this work were found higher than those of normal people in Japan, Mongolia, Iran and Indonesia. The level of elements Cu and Zn observed in human hair of liver cirrhosis and chronic viral hepatitis patients are in agreement with those determined in normal human hair of Japan, Mongolia, Iran and Indonesia. It is interesting to note that concentrations of Ca, Ti, Ni, As, Br and Sr in the human hair of the cirrhosis and chronic viral hepatitis patients were higher than Mongolian normal human hair which are have been analyzed by other researchers.

Some researchers have been observed that cancer of the respiratory tract can be attributed to the inhalation of nickel compounds. To determine the interaction between elements in hair correlation coefficients were calculated. Positive strong correlations were observed among the elements [Ti=f(Pb), f(Cu)], [Cu=f(K), f(Ti)] and [Sr=f(K), f(Fe)]. The correlation matrix gives us information about relationships between two metals but does not take into consideration of the presence of other elements.

Table 4.

<i>Inter comparison of trace element concentrations (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>) in human hair</i>						
Element	Our study, patients (TXRF)	Prev. study, patients <sup>15</sup> (PIXE)	Iran <sup>1</sup> (INAA)	Pakistan <sup>5</sup> (AAS)	Indonesia <sup>16</sup> (AAS)	Japan <sup>14</sup> (PIXE)
K	387	NA	NA	NA	NA	NA
Ca	1919	2257	862	1232	NA	1890
Fe	161	55.2	NA	21	242	29.1
Cu	51	19.7	9.7	NA	29	42.7
Zn	211	296	170	184	228	238
Sr	28	15.8	NA	NA	NA	6.04
Pb	53.6	2.5	NA	NA	NA	0.23
Ti	132	141	NA	NA	NA	10.4

NA-not available

### Conclusion

The trace elemental analysis is carried out in the human hair of the liver cirrhosis and chronic viral hepatitis patients by employing TXRF technique. It is confirmed that the present method of analyzing human hair can serve as a powerful one for evaluation of human environment. From the present results, it has illustrated that the levels of elements Ca, Fe, Ti and Sr higher in the human hair of the cirrhosis and chronic viral hepatitis patients than those observed by different researchers for normal people from Iran, Japan and Indonesia. The elements Cu and Zn observed in the in the hair of the liver cirrhosis and chronic viral hepatitis patients similar to those determined in normal human hair. Positive strong correlations were observed among the elements [Ti=f(Pb), f(Cu)], [Cu=f(K), f(Ti)] and [Sr=f(K), f(Fe)]. However, no visible correlation was determined. To provide more credible data more statistics (more populated cohort of patients) is needed.

### References

- Hindmarsh T.J. Caveats in hair analysis in chronic arsenic poisoning // *Clinical Biochemistry*. – 2002. – V.35. – P. 1-11.
- Valcovic V. *Human Hair II* // CRC. Press, Inc., – 1988
- Forte G., Alimonti A., Violente N. et al. Calcium, copper, iron, magnesium, silicon and zinc content of hair in Parkinson's disease // *J. Trace Elem. Med. Biol.* – 2005. – V.19. – P. 195-201.
- Ovesen J., Moller-Madsen B., Nielsen P.T. et al. Differences in zinc status between patients with osteoarthritis and osteoporosis // *J. Trace Elem. Med. Biol.* – 2009. – V.23. P. 1-8.
- Lloyd G.R., Ahmad S., Wasim M., Rereten R.G. Pattern recognition of Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy of human scalp hair for discriminating between healthy and Hepatitis C patients // *Analytica Chimica Acta*. – 2009. – V.649. P. 33-42.
- Tavakkoli A., Ahmadiar A., Shirini R. Determination of hair element content in Iranian population using INAA // *Anal. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2000. – V.243, №3. – P. 731-735.
- Sera K., Futatsugawa S., Murao S. Quantitative analysis of untreated hair samples for monitoring human exposure to heavy metals // *Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res B*. – 2002. – V.189. – P. 174-179
- Kolmogorov Y., Kovoleva V., Gonchar A. Analysis of trace elements in scalp hair of healthy people, hyperplasia and breast cancer patients with XRF method // *Nucl. Instrum. Methods A*. – 2000. – V.448. – P. 457-460.
- Khuder A., Bakir M.A., Karjou J., Sawan M.Kh. XRF and TXRF techniques for multi-element determination of trace elements in whole blood and human hair samples // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2007. – V.273, №2. P. 435-442.
- Khuder A., Bakir M.A., Hasan R., Mohammad A. Determination of nickel, copper, zinc and lead in human scalp hair n Syrian occupationally exposed workers by total reflection X-ray fluorescence // *Environ. Monit. Assess.* – 2008. – V.143. – P. 67-74.
- Health statistics of Mongolia. – 2010.
- Pavlinkii G.V., Smagunova A.N., Karpukova O.M., Bolormaa O., Dorj D. Sources of Error in Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Error Correction using the internal standard method // *J. Anal. Chem.* – 2002. – V.37, №3. – P. 231-239.
- Smagunova A.N., A.Kozlov V. *Primeri primeneniya matematicheskoi teorii eksperimenta v rentgeno-flourestsentnom analize (Application of Mathematical Experiment Theory in X-ray Fluorescence Analysis)*. – Irkutsk, Irkutsk State Univ, 1990. – 232 p.
- Murao S., Daisa E., Sera K., Maglambayan V.B., Futatsugawa S. PIXE measurement of human hairs from a small-scale-mining site of the Philippines // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*. – 2002. – V.189. – P. 168-173.
- Bolormaa O., Tsuji M., Kawasaki K., Narantsetseg S. PIXE analysis of trace elements in human hair of patients with liver disorders // *IJPIXE*. – 2006. – V.16, №1-2. P. 29-38.

16. Ponzetta MT, Nardi S., Calliari I., Lucchese M. Trace elements in human scalp hair and soil in Irian Jaya // *Biol. Trace Elem Res.* – 1998. – V.62. – P. 199-212.

Bolormaa O., associate professor, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, National University of Mongolia, Ulaanbaatar, Mongolia

Narantsetseg S., Professor, Head of Gastroenterology Department, Shastin Central Hospital, Ulaanbaatar, Mongolia

Burmaa B., master student, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, National University of Mongolia, Ulaanbaatar, Mongolia

Oyukhuu P., Head of Gastroenterology Department, Shastin Central Hospital, Ulaanbaatar, Mongolia

Amartaivan Ts., associate professor, Head Section of Nuclear Analytical Techniques, Nuclear Research Center, National University of Mongolia, Ulaanbaatar, Mongolia

Болорма О., доцент, факультет неорганической и аналитической химии, школа химии и инженерной химии, Монгольский государственный университет, Улан-Батор, Монголия

Нарансэсэг С., профессор, заведующий отделом гастроэнтерологии, центральный гоститаль, Улан-Батор, Монголия.

Бурмаа В., магистрант, факультет неорганической и аналитической химии, школа химии и инженерной химии, Монгольский национальный университет, Улан-Батор, Монголия.

Оюхуу Р., отдел гастроэнтерологии, центральный гоститаль, Улан-Батор, Монголия.

Амартайван Тс., доцент, руководитель отдела ядерных аналитических технологий, Ядерный исследовательский центр, Монгольский национальный университет, Улан-Батор, Монголия.

УДК 544

© O. Bolormaa, M. Tsuji, S. Muraо, B. Ochirkhuyag

#### LEACHABILITY OF ARSENIC BY SEDIMENTS IN BOROO AREA, MONGOLIA

*The leachability of arsenic and other constituents was studied by a diphasic distribution technique. Chemical analyses were carried out using particle-induced X-ray emission spectrometry and ion chromatography for aqueous phase. Showed that these sediments contain Hg, Se, As and Pb at different levels along with other metals. A 10-20 ppm level of As (III) was released by one of these samples into aqueous solution at higher pH values.*

Keywords: arsenic, sediment, heavy metals, leachability, diphasic Distribution

О. Болормаа, М. Цужи, С. Мурао, Б. Очирхуйаг

#### ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЫШЬЯКА ДОННЫМИ ОСАДКАМИ В РАЙОНЕ БОРОО, МОНГОЛИЯ

*Изучено вымывание мышьяка и других составляющих методом двухфазного распределения. Химические анализы проводились с использованием рентгено-эмиссионной спектрометрии и ионной хроматографии для водной фазы. Показано, что осадки содержат Hg, Se, As и Pb на различных уровнях наряду с другими металлами. Уровень мышьяка (III) 10-20 ppm был высвобожден одним из образцов в водном растворе при повышенных значениях pH.*

Ключевые слова: мышьяк, осадки, тяжелые металлы, способность к вымыванию.

In the gold mining practiced in several Asian developing countries including Mongolia, mercury is found to form an amalgam with gold. The process of gold purification is mainly performed by small-scale miners with a low level of technical knowledge and skills, with no strict regulation. This leads to serious potential health and environmental risks in the areas of gold mining. Waste streams in mining industry often contain arsenic and other heavy metals. It could migrate through geological structure and might pollute water sources with potential hazardous contamination of drinking water. Discharge of heavy metals such as Hg, As and Pb, associated with gold mining, has been reported. It includes Inner Mongolia [1], Central Portugal [2], Indonesia [3] and USA, Philippines [4, 5], Tangania and Zimbabwe [6]. These heavy metals are redistributed between sediments, depending upon the ion exchange adsorption properties of sediments. Hence, it is important to understand such chemical properties of sediments comprising basically aluminosilicates, and insoluble oxides and/ or hydroxides of metals in order to predict the redistribution behavior. The total As, Sb, and Bi concentrations in surface soil samples were found in the mine dump sites due to mineralization associated with those metalloids, with the average values of 2500, 54 and 436  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectively. The guideline for As of 6.0  $\mu\text{g g}^{-1}$  in agricultural land has set in Korea [7]. In the area of Boroo Mongolia, which

is currently one of the active sites for gold mining industry, test analyses of toxic contaminants were primarily centered at mercury determination since 1994 [8]. The Boroo River that crosses the gold mining area is an important water supply for agricultural activity. The Mongolian Government adopted a Gold Industry Development Program aimed at increasing gold production by more than ten times over the present level and creating a gold refining capability. Particularly, gold production has increased almost by 90% since 1996. Recently, on the basis of geological data more than ten gold mining areas have been delineated within Mongolia.

This paper aimed to study leachability of arsenic by sediments collected at Boroo gold small-scale mining area of Mongolia.

### Experimental

*Materials.* We selected two different areas for sediment sampling site (ID# W-11061100 and W-12061100) at Boroo area. Each other sampling site was divided by two subsamples. These are referred to as the samples A and B, respectively.

*Elemental Analysis.* The Particle-induced X-ray Emission (PIXE) at Tokyo Institute of Technology Van de Graaff Laboratory, Energy Dispersive Spectrometry (EDS) using an EDAX equipment model DX-95, and ion chromatography carried out chemical analyses for constituents in aqueous and solid phases. For PIXE analyses of solids, a very small portion of sample was taken on a carbon tape to irradiate by a 2.5 MeV proton and emitted X-rays were detected by two Si(Li) detectors. The distances between the target and two detectors were set at 5 cm and 13 cm to get about the same x-ray intensity at the position of the detectors **a** and **b**. A 1000  $\mu\text{m}$  thick polyethylene absorber was used for the detector **a** to attenuate lower energy X-rays. PIXE analyses of solutions were carried out using both a “Drop & Dry” method and preconcentration PIXE method described previously [9, 10]. The “Drop & Dry” method received its identification from general measurement procedure, which requires an aliquot of sample dropping on the Nuclepore Track-etch Membrane and drying prior to irradiation. Preconcentration method deals formation of insoluble complexes to be irradiated. The complexes are produced with 0.1 w/v% DBDTC. The DBDTC complexes were collected on a Nuclepore Track-etch Membrane using hand pump. The membrane was mounted on a sample holder and irradiated.

*Vibrational Spectroscopy.* Vibrational spectra of solids were recorded at the range of 4000 to 200  $\text{cm}^{-1}$  using a JASCO Fourier transform infrared spectrometer model FT/IR-420 equipped with a CsI beam splitter. A small portion of sample powder was dispersed in cesium iodide pellet with a 1cm diameter. The quantity of CsI pellet was ca. 150 mg.

*XRD.* A RIGAKU X-ray diffraction model RINT –TTR II was used for phase identification in the sediments. The Cu target was used for  $\text{CuK}\alpha$ , at a scanning speed of 1  $^{\circ}/\text{min}$ . XRD analysis is a capable tool to identify the primary crystalline phases in the sample.

*pH Titration.* A 500 mg portion of sediment samples was equilibrated with 50 mL of 0.01 M ( $\text{NaNO}_3 + \text{NaOH}$  or  $\text{HNO}_3$ ) mixed solution with intermittent shaking at 25 $^{\circ}\text{C}$ . It took about two weeks to attain the steady state concentration. Then, the pH of solution was determined using a TOA Electronics pH meter model HM-20S. The aqueous solution was separated using a 0.22  $\mu\text{m}$  Acrodisc PVDF filter (Gelman Laboratory) to determine cationic and anionic species by a Shimadzu HPLC equipped with an IC-A3 and IC-C3 column, and conductivity meter as the detector. Another portion supernatant solution was analyzed for heavy metals by the preconcentration PIXE method.

### Results and Discussion

*Sediments.* The samples A (yellow) and B (brown) were taken at upper layer and at a bottom layer respectively, at the same location. These were air-dried, ground and sieved to obtain  $>300$  mesh ( $< 50 \mu\text{m}$ ). This fraction was used through out the present study without further treatment. These samples were kept in glass bottles at ambient temperature. PIXE spectra of two samples showed different levels of hazardous heavy metals (fig. 1). Potentially hazardous pollutants (PHPs) detected were Hg, As, Pb, and Se in the sample A. On the other hand, much lower contents of Pb and As were observed in the sample B. This large difference in their contents comes from in homogeneity of geological specimen, as the case often occurs. Table 1 represents the contents of major elements in two sediments determined using an EDS (from the surface). The sediment A was found to have a rather high content of As, 6.36%, while other sediment B showed only 0.33%. It is not known if these sediments are of primary origin, or they were originated in the mining process. It is worthwhile to mention that the sample B contains more Ca and Fe than the sample A. The major constituent of the samples considered as aluminosilicates with higher content of Fe. As well known, alu-

minosilicates show the cation exchange property [11]. Hence, lower valent metals such as  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  and  $Sr^{2+}$  can be expected to be replaced by other cations.

The FTIR spectra of two samples showed basically the same pattern of IR spectra (fig.2). They showed the stretching and bending modes of  $H_2O$  at the wave number of ca.  $3600\text{ cm}^{-1}$  and  $1650\text{ cm}^{-1}$ , respectively. A Si-O stretching mode, bending mode of hydroxyl group and vibrational mode of the octahedral group were observed at  $1000-1170\text{ cm}^{-1}$ ,  $700-950\text{ cm}^{-1}$ ,  $400-600\text{ cm}^{-1}$ , respectively.

Additional band at  $1432\text{ cm}^{-1}$  observed on the sediment sample B is assigned to the  $\nu_3$  mode of  $CO_3^{2-}$  [12]. PHPs easily form metal complex and oxyanionic species at alkaline media. Hence it can be assumed that these in the sample B could form such species to be leached out into solution phase in alkaline media. In all cases, XRD patterns of both sediments showed that the presence of quartz (ICDD card # 46-1045) and muscovite (ICDD card # 06-0263) minerals (fig 3). Sample A reveals the saponite (ICDD card # 13-0305) and dickite (ICDD card # 10-0446), while in sample B albite (ICDD card # 19-1184), calcite (ICDD card # 47-1743), clinocllore (ICDD card #24-0506), cordierite (ICDD card # 13-0294) and anorthite (ICDD card # 18-1202) were identified. Unfortunately, XRD technique cannot indicate any amorphous compounds. Both samples possibly contain amorphous iron oxide, hydroxides and iron arsenide.

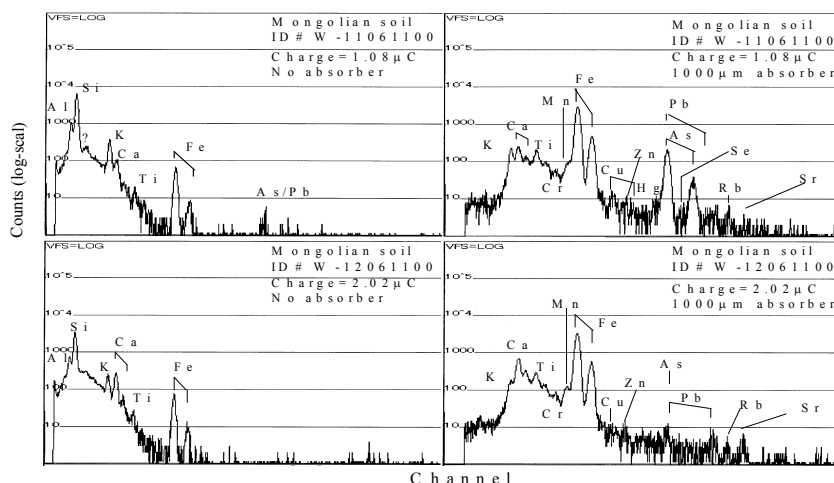


Fig. 1. PIXE spectra of two Mongolian sediments

Table 1

*Relative contents of major elements in Mongolian sediments*

Element	Content in weight %	
	Sample A	Sample B
Mg	<0.05	0.82
Al	9.71	8.22
Si	53.56	40.97
S	<0.05	0.25
K	11.02	6.85
Ca	2.46	14.28
Ti	0.93	2.48
Cr	0.10	0.13
Mn	0.09	0.45
Fe	15.59	24.54
Cu	0.18	0.18
As	6.36	0.33
Sr	<0.05	0.51



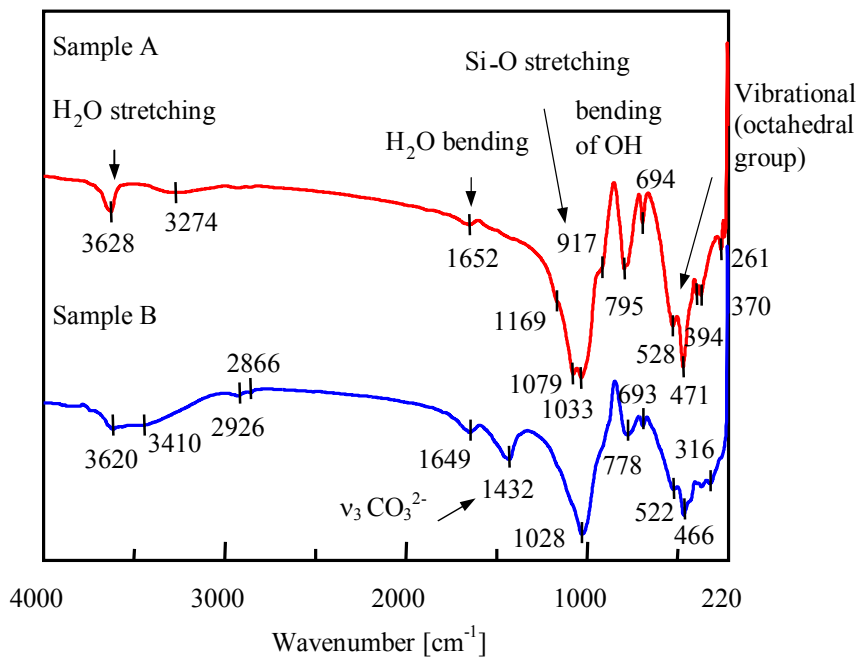


Fig. 2. FTIR spectra of two Mongolian sediments

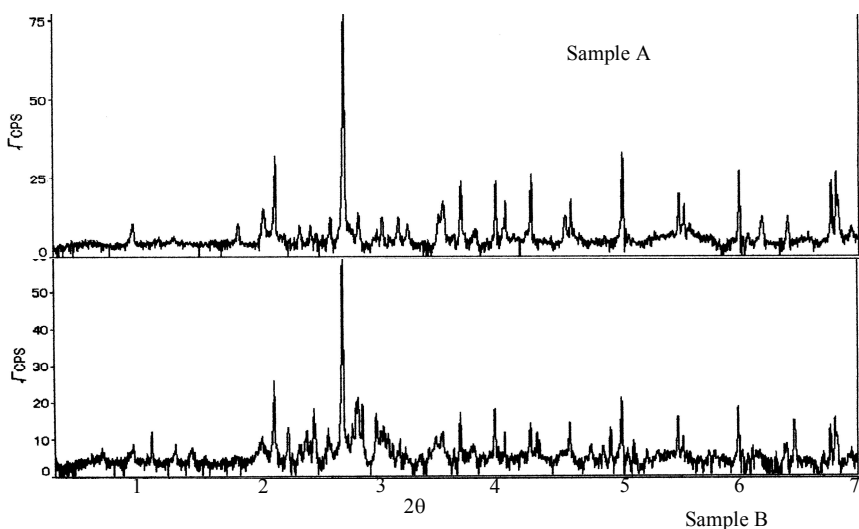


Fig. 3. XRD patterns of two Mongolian sediments

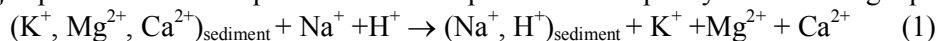
Table 2

Amounts of cations and anions released by sample A

Equilibrium pH	Anion released (μeq/g)			Sum (μeq/g)	Cation released (μeq/g)			Sum (μeq/g)
	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	
a-2.52	3.2	4.1	0.0	7.3	10.0	52.6	312	375
b-3.08	3.4	1.1	0.0	4.5	9.1	41.6	270	320
c- 8.86	3.3	3.1	0.0	6.4	4.1	15.0	81.4	100
d-10.86	3.1	2.0	0.0	5.1	3.7	0.0	27.0	30.7
e-11.22	2.9	6.0	0.0	8.9	3.6	0.0	33.8	37.4

*Leachability test.* The leachability and/or exchangeability of these elements with ionic constituents in ground water and other electrolyte solutions are expected to effect the aqueous environments. These samples were studied using the pH titration technique. The pH titration curve indicated that the sample A has a small buffer region at both acid and alkaline solutions. This suggests that the specimens contain a low extent of

exchangeable ionic species, because the buffer action of inorganic solids is limited by the amount of exchangeable ions with H<sup>+</sup> or OH<sup>-</sup> added. K<sup>+</sup> though content of the sample A is larger; K<sup>+</sup> was less exchangeable with H<sup>+</sup> and/or Na<sup>+</sup> at the pH regions studied. K<sup>+</sup> ions in the sample A will be strongly bound by solid, as is the case of clay minerals. The cations release was 375 µeq/g at pH 2.52 and decreased inversely with to pH increase (table 2). The major cation in the equilibrated solution was Ca<sup>2+</sup>. The cation – exchange reaction is a major process in the sample A. It can be expressed at low pH by the following equation.



At higher pH, release of Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> decreased considerably due to increase affinity of sediment for these cations. Hence, H<sup>+</sup> ions will take major role of this exchange process. On the other hand, the total amount of anions released into aqueous solution was only 5-9 µeq/g in the pH range studied.

The pH titration curve of sample B was very different from that of sample A. It showed a large buffer region at both acidic and alkaline regions. This can be interpreted by release was and/or exchange of cations and anions respectively as described below. A considerable amount of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> was released into the aqueous solution, reaching 288 µeq/g at pH 6.19 (table 3). At pH 2.22, released CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> was neutralized to form CO<sub>2</sub>, and hence was not detected by the ion chromatography. At the alkaline pH region, amounts of anions released were nearly in the same level as those of the sample A. On the contrary, a large amount of cations was released. At pH 2.22, the total amount of cations reached 1447 µeq/g. This amount is the same as that determined on the pH titration curve, assuming cation exchange with H<sup>+</sup> ions. The most part of cations released was Ca<sup>2+</sup>. Hence, Ca<sup>2+</sup> in the sample B was very exchangeable with H<sup>+</sup>. This behavior of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> release is not easy to interpret by terms of sample dissolution of carbonate, although CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> was evidenced by the FTIR spectra. The Cl<sup>-</sup> and F<sup>-</sup> ions were observed at nearly all pH values. These processes could be described by using both cation and anion – exchange reactions. These are represented by the above Eq (1) and Eq (2).

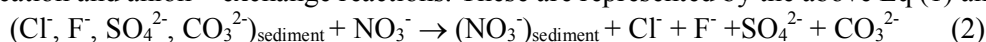


Table 3

*Amounts of cations and anions released by sample B*

Equilibrium pH	Anion released (µeq/g)				Sum (µeq/g)	Cation released (µeq/g)			Sum (µeq/g)
	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	
a-2.22	7.5	2.2	4.1	0.0	21	19.2	256	1172	1447
b-6.19	7.9	3.1	1.1	288	310	12.8	149	1010	1171
c-7.76	8.0	2.4	3.1	166	178	11.3	107	598	716
d- 8.10	8.5	2.3	2.0	142	158	10.5	54.2	163	227
e-10.50	8.1	1	6.0	10	24	3.7	0.0	38	41.7
f-11.16	7.9	<0.1	3.0	0.0	11	3.3	0.0	57.2	60.5

concentration level of F<sup>-</sup> released was below the environmental standard 0.8ppm.

Divalent carbonates were not replaced by monovalent NO<sub>3</sub><sup>-</sup> at alkaline pH values. Very striking finding was release of considerable concentration of As (table 4). It was determined by the preconcentration PIXE method, while As (V) was determined by the ion chromatography using a mixed solution of 3.2 mM Bis-Tris and 8mM p-Hydroxybenzoic acid as an eluant. At alkaline solution, As (III) release considerably increased and the total concentration level attained 10-20 ppm. This suggests that this sediment will keep to discharge As (III) and As (V) upon contact with rain and ground water. Especially As(III) is toxic and needs to be immobilized.

Table 4

*Arsenic released by the sample A*

Equilibrium pH	Concentration (ppm)		
	Total As	As (V)	As (III)
2.52	2.70	2.62	0.08
3.08	2.82	2.10	0.72
8.86	2.35	1	1.35
10.86	24.79	3.13	21.66
11.22	11.47	4.71	6.76

### Conclusion

Sediments collected at Boroo area have been heavy polluted by arsenic (III) and arsenic (V) as well as Hg used for amalgamation process of gold mining. The level of As content reaches several percent, depending on the location of sediment layer, while Hg ranges in an order of 10 ppm. Since this arsenic is chemically fixed in sediments and hence is not mobile, it will be never released. The present study showed clearly that a portion of As was highly mobile and released in 0.01 M NaNO<sub>3</sub> solution. Ion chromatographic and PIXE analyses showed that more As (III) was released at higher pH values. The As (III) concentration in an equilibrated solution in the diphasic distribution attached an order of 10 ppm. It exceeds of 10<sup>3</sup> orders higher than the WHO standard.

These sediments showed also cation and anion – exchange processes. The lower valent cations and anions such as alkali and earth metal ions, chloride, and sulfate and fluoride process. Hence, As (III) and As (V) in sediments are needed to be fixed chemically otherwise the compounds being discharged into aquatic environment will pollute ground and river waters. For better understanding the above chemical properties of sediments, in-site speciation for As is essential using appropriate probes such as MAS-NMR, ESCA or  $\mu$ -XANES.

### References

1. Xu S., Tao S. Coregionalization analysis of heavy metals in the surface soil of Inner Mongolia // *Sci. Total Environ.* – 2004. – V.320. – P. 73-87.
2. Patinha C., Ferreira da Silva E., Cardoso Fonseca E. Mobilization of arsenic at the Hlhadas old mining area-Central Portugal // *J. Geo.Exp.* – 2004. – V.84. – P. 167-180.
3. Limbong D., Kumampung J., Rimper J., Arai T., Miyazaki N. Emissions and environmental implications of mercury from artisanal gold mining in north Sulawesi, Indonesia // *Sci. Total Environ.* – 2003. – V.302. – P. 227-236.
4. Wong H.K.T., Gauthier A. and Nriagu J.O. Dispersion and toxicity of metals from abandoned gold mine tailings at goldenville, nova scotia // *Sci. Total Environ.* – 1999. – V.228, №1. – P. 35-47.
5. Appleton J.D., Williams T.M., Breward N. and oht. Mercury contamination associated with artisanal gold mining on the island of Mindanao, the Philippines // *Sci. Total Environ.* – 1999. – V.228, №283. – P. 95-109.
6. Sprenke K.F., Rember W.C., Bender S.F. and oth. Delineation of Water and Sediment Contamination in River Near a Coal Ash Pond in Orissa. // *Environ. Geol.* – 2000. – V.39№6. – P. 575-586.
7. Boularbah A., Schwartz C., Bitton G., Morel J.L. Heavy metal contamination from mining sites in South Morocco: 1. Use of a biotest to assess metal toxicity of tailings and soils // *Chemosphere.* – 2006. – V.63. – P. 802-810.
8. Japan International Cooperation Agency (JICA). Project report, Action research on mercury pollution in Boroo area Mongolia. – 2003. – P. 37-38.
9. Tsuji M., Kawasaki K., Niizeki T., Saitou M., and Hattori T. Determination of trace elements in river water samples by PIXE Int. // *Int. J. PIXE.* – 2000. – V.10, №1-2. – P. 57-62
10. Bolormaa O., Baasansuren J., Kawasaki K., Watanabe M., Hattori T. PIXE analysis of heavy metals in water samples from a mining area in Mongolia // *Nuclear Ins. and Methods in Phys. Res. B.* – 2006. – V.243. – P. 161-166.
11. Tsuji M. and Abe M. Possible radiochemical separation of anionic radionuclides by amorphous hydrous titanium dioxide // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 1986. – V.102. – P. 283-294.
12. Tsuji M. and Abe M. Selective uptake of toxic elements by an amorphous titanium dioxide ion exchangers // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 1991. – V.149. – P. 109-118.

Bolormaa O., associate professor, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, National University of Mongolia, Ulaanbaatar, Mongolia

Tsuji M., associate professor, Research Center for Carbon Recycling and Energy, Tokyo Institute of Technology, Japan

Murao S., Doctor of Sciences, Institute of Georesources and Nature Management, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan

Ochirkhuyag B., associate professor, Dean, School of Chemistry and Chemical Engineering, National University of Mongolia, Ulaanbaatar, Mongolia

Болорма О., доцент, факультет неорганической и аналитической химии, школа химии и инженерной химии, Монгольский национальный университет, Улан-Батор, Монголия

Цузи М., доцент, Исследовательский центр углеродных ресурсов и энергии, Национальный институт передовых промышленных наук и технологий, Япония

Мурао С., доктор наук, Институт георесурсов и природопользования, Национальный институт передовых промышленных наук и технологий, Япония

Очирхуяг Б., доцент, декан, школа химии и инженерной химии, Монгольский национальный университет, Улан-Батор, Монголия

УДК 678.743.41

© Д.М. Могнонов, О.Ж. Аюрова, С.Л. Буянтуев, В.Н. Корнопольцев

## СТРОИТЕЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ХОЛОДНОМ КЛИМАТЕ

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства промышленности и торговли Республики Бурятия*

*Разработана новая технология легирования поверхности трения фторопласта-4 ароматическими полигетероариленами и их смесями. Предлагаемый материал обеспечивает повышение износостойкости по сравнению с чистым фторопластом в 30-80 раз при сохранении высоких значений деформационно-прочностных показателей и низкого коэффициента трения в условиях низких температур.*

Ключевые слова: *фторопласт-4, композиционный материал, легирование, ароматические полигетероарилены.*

D.M. Mogonov, O.Zh. Ayurova, S.L. Buyantuev, V.N. Kornopoltsev

## BUILDING COMPOSITE POLYMERIC MATERIALS FOR USE IN COLD CLIMATE

*New technology of alloying surface friction of fluoroplastic-4 by aromatic polyheteroarylenes and their mixture was developed. The proposed material provides increased wear resistance in comparison with pure PTFE at 30-80 times while maintaining high values of strain-strength characteristics and low coefficient of friction in cold climate.*

Keywords: *fluoroplastic-4, composite material, alloying technology, aromatic polyheteroarylenes.*

Ресурс работоспособности строительной и транспортной техники в значительном большинстве случаев определяется физическим износом узлов трения (подшипников, редукторов, ШРУСов и т.д.). Особенно велики затраты на ремонт и замену изношенных деталей крупнотоннажной строительной техники, эксплуатируемой в зимних условиях Сибири и Севера. При этом, существенными факторами, влияющими на поведение полимерных композиционных материалов в узлах трения, являются: изменение среднемесячной температуры окружающего воздуха от  $+30^{\circ}\text{C}$  до  $-50^{\circ}\text{C}$ , максимальная месячная суммарная солнечная радиация до  $18 \text{ ккал/см}^2$ , резкие суточные перепады температур весной и осенью, переходы температуры через ноль, а также колебание влажности воздуха в течение года в пределах 50-70%.

Поэтому, создание защитных покрытий на поверхности трения в режиме саморегуляции на основе полимерных материалов и композитов, с улучшенным комплексом эксплуатационных характеристик, позволит частично или полностью компенсировать износ, уменьшить трение. Для строительных организаций это выразится в существенном уменьшении затрат на проведение ремонтных работ, позволит сократить простой техники и оборудования. Кроме того, это позволит ограничить утечку масел и гидравлических жидкостей, из-за нарушения герметичности уплотнительных материалов, и снизить техногенное воздействие на окружающую среду.

Общепринятой полимерной основой антифрикционных полимерных материалов является фторопласт-4 (ПТФЭ) [1]. По сравнению с другими уплотнительными материалами ПТФЭ обладает самым широким диапазоном рабочих температур ( $\pm 533 \text{ K}$ ) [2], используется в гидравлических системах при давлениях до 250 МПа [3], мало подвержен тепловому, световому и другим видам старения, имеет низкий коэффициент трения, обладает прекрасными электроизоляционными свойствами ( $\rho \sim 10^{20} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ), негорюч, при этом положительные свойства практически не изменяются при воздействии самых различных климатических факторов. Однако, наряду с вышеназванными уникальными характеристиками ПТФЭ обладает рядом отрицательных свойств, ограничивающих и регламентирующих эффективность и рациональность его использования. Сюда, прежде всего, следует отнести хладотекучесть, способность деформироваться при незначительных нагрузках. Другой особенностью ПТФЭ является высокий коэффициент линейного расширения, аномально изменяющийся в широких пределах в зависимости от температуры. И, наконец, ПТФЭ, обладая низким коэффициентом трения, име-

ет, тем не менее, очень низкую износостойкость. Таким образом, для успешного использования ПТФЭ необходимо компенсировать вышеуказанные отрицательные свойства.

Традиционный подход при решении этой проблемы связан с созданием композитных материалов на основе ПТФЭ и различных дисперсных наполнителей. Введение наполнителей позволяет снизить износ в десятки раз и повысить твердость материала [4]. Однако, введение достаточно большого (10-40%) количества дисперсных наполнителей сопровождается многократным снижением деформационно-прочностных показателей [5]. В настоящее время для получения наполненных и армированных композитов широко применяются полимерные порошкообразные (дисперсные) наполнители, так и полимерные армирующие материалы на основе синтетических волокон. Их применение обеспечивает определенные преимущества перед минеральными наполнителями: высокую ударную прочность, меньшую плотность, повышенную водостойкость и др. Кроме того, коэффициенты термического расширения полимерных наполнителей и связующих очень близки, что создает дополнительный эффект упрочнения наполненной системы в результате снижения термических напряжений. Среди известных композиций, при получении полимер-полимерных смесей примеров применения ПТФЭ в качестве компонента смеси практически неизвестно. Для ПТФЭ возможность адгезионного и специфического взаимодействия в системе полимер-полимер (химическое, донорно-акцепторное, дисперсионное, силы Ван-дер-Ваальса) ограничено, что делает крайне сложным получение совместимых полимер-полимерных смесей. Нами было показано [6], что в ряде случаев нет необходимости в полном совмещении полимеров в смеси, поскольку заданные свойства композитов достигаются именно благодаря тому, что система является несовместимой.

В качестве второго компонента системы полимер-полимер были предложены полигетероарилены (ПГА), что было обусловлено их высокой термостойкостью, хорошими механическими и антифрикционными свойствами. Для получения полимер-полимерной композиции ПТФЭ/ПГА известны крайне нетехнологические методы улучшения адгезионных свойств ПТФЭ путем химической обработки его поверхности Na-нафталиновым комплексом, дисперсией Na в жидком аммиаке, расплавленным ацетатом K, Na-антраценовым комплексом [7].

Особенность предлагаемого способа модификации поверхности трения ПТФЭ заключается в том, что ПГА используются не в виде порошков, как обычно, а в виде раствора этих полимеров в органическом растворителе [8]. Следует отметить, что такой способ модификации поверхности ПТФЭ позволяет достичь планируемой толщины (1-2 мм) защитного слоя полигетероарилена в зоне рабочего контакта, с небольшим расходом дорогостоящего полимера ( $\leq 2\%$ ). При этом сохраняются свойства обоих полимеров, упрощается технология переработки полигетероариленов в изделия и существенно расширяется сфера их применения в реальном секторе экономики.

Таблица

*Физико-механические и триботехнические показатели композиций*

Материал	$\sigma_p \cdot 10^6, \text{Н/м}^2$	$\epsilon_p, \%$	$f_{тр}$	$\Delta m \cdot 10^{-6}, \text{кг}$
ПТФЭ	23,2-24,3	277,8-290	0,100	2380-2420
ПТФЭ+ПАИС	11,9-13,9	137-155	0,085	30-40
ПТФЭ+ПБИ (10 кДа)	18,9-20,3	205-215	0,090	70-80
ПТФЭ+ПБИ/ПАИС (50/50)	12,8-13,7	150-165	0,085	70-80
ПТФЭ+ПБИ/ПАИС (90/10)	21,0-22,4	210-220	0,090	65-70

Анализ полученных результатов (табл.) свидетельствует, что нанесение различных полимерных компонентов, модифицирующих поверхность ПТФЭ, неоднозначно изменяет его деформационно-прочностные показатели. Прочность при разрыве ( $\sigma_p$ ) и удлинение ( $\epsilon_p$ ) композитов незначительно уменьшаются по сравнению с чистым ПТФЭ. При этом, менее всего снизились значения  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$  для полибензимидазола (ПБИ), имеющего большую молекулярную массу (10 кДа). Для полибисмалеимидной смолы (ПАИС), характеризующейся образованием жесткой трехмерной структуры, это изменение более заметно.

Как видно из приведенной таблицы потеря массы в процессе трения ( $\Delta m$ ) для исследованных материалов уменьшается в 30-80 раз. Коэффициент трения для всех полученных композиций изменяется незначительно, причем его величины стабильны за все время испытания. Нами ранее установлено [6], структурированием ПАИС на матрице линейного ПБИ удается повысить прочностные показатели

этой полимерной смеси. Учитывая отмеченное снижение деформационно-прочностных показателей композиций ПТФЭ/ ПГА, была предпринята попытка легирования поверхности трения ПТФЭ полимер-полимерными смесями со структурой полу-ВПС на основе ПБИ и ПАИС, при различном соотношении компонентов

Легированный слой в последнем случае представляет собой полимер-полимерную смесь типа полу-ВПС, в качестве матрицы линейный ароматический ПБИ на базе которого происходит структурирование ПАИС. После отверждения такой композиции происходит образование системы линейный полимер в сетке трехмерной структуры. На рис. 1, 2 представлены результаты деформационно-прочностных исследований композитов. Изменение состава легирующего слоя неоднозначно изменяет деформационно-прочностные показатели композитного материала. Как видно из рис. 1, 2 значения  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$  изменяются по всем составам нелинейно. Характерной особенностью является то, что для композиции состава 90/10 (ПБИ/ПАИС) значения  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$  выше, чем для исходного ПБИ. Основной причиной подобного изменения деформационно-прочностных показателей является различная термодинамическая устойчивость полученных полимер-полимерных смесей.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что смесь состава 70/30 является более термодинамически устойчивой, чем смесь состава 80/20. В свою очередь наиболее термодинамически устойчивой смесью является система 90/10.

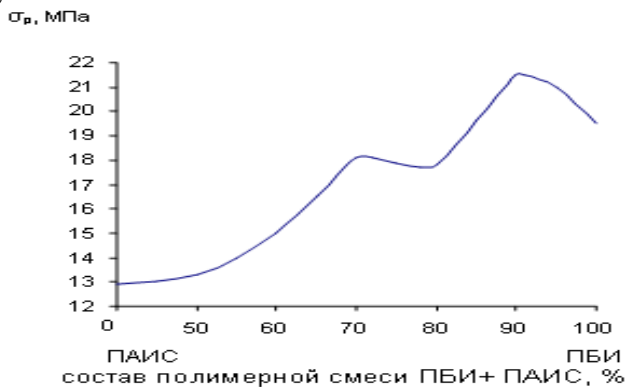


Рис. 1. Изменение разрушающего напряжения при разрыве

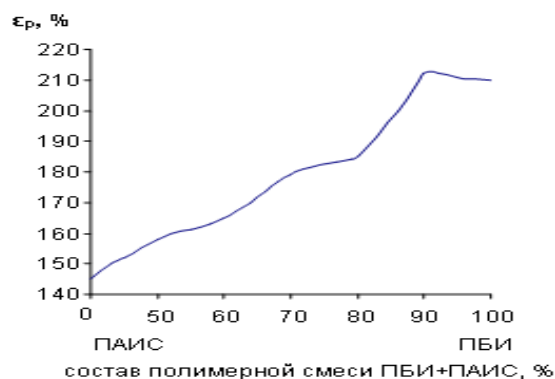


Рис. 2. Изменение относительного удлинения при разрыве

Введение в полимер-полимерную смесь большого количества ПАИС (> 50%) приводит к ухудшению и снижению деформационно-прочностных показателей, но износостойкость материала будет возрастать, т.к. массовый износ исследованных композиций уменьшается по сравнению с исходным ПТФЭ в 35-60 раз. Кроме того, с изменением состава износостойкость возрастает (по мере увеличения доли ПАИС в смеси) практически линейно.

Литература

1. Коноваленко В.В. Фторполимеры в России и за рубежом. Разработка, производство, потребление, перспективы развития // Фторполимерные материалы: фундаментальные, прикладные и производственные аспекты: материалы семинара. – Новосибирск, 2003. – С. 25-26.
2. Чегодаев Д.Д., Наумова З.К., Дунаевская Я.С. Фторопласты. – Л.: Госхимиздат, 1971. – 192 с.
3. Черский И.Н. Полимерные материалы в современной уплотнительной технике. – Якутск: ЯФ СО АН СССР, 1975. – С. 113-119.
4. Охлопкова А.А., Аммосов Н.Г., Брощева П.Н. Влияние активированного модификатора на деформационно-прочностные и триботехнические свойства политетрафторэтилена // Пласт. массы. – 1999. – Т.41, №8. – С. 17-20.
5. Рогов В.Е., Могнонов Д.М., Корнопольцев Н.В. и др. Свинцоводержащие антифрикционные материалы на основе политетрафторэтилена // Трение и износ. – 2001. – Т.22, №1. – С. 104-108.
6. Могнонов Д.М., Дашицыренова М.С., Пинус И.Ю. и др. Термодинамические характеристики смесей полигетеариленов // Высокомолек. соед. Сер. А. – 2010. – Т.52, №6. – С. 1-7.
7. Аюрова О.Ж., Максанова Л.А., Стариченко В.Ф. и др. Новый раствор для модификации поверхности фторопласта // Журн. приклад. химии. – 2005. – Т.78, Вып. 5. – С. 867-869.
8. Могнонов Д.М., Корнопольцев Н.В., Рогов В.Е. и др. Способ легирования поверхности трения политетрафторэтилена. Патент РФ №2170667. – 2001.

Могнонов Дмитрий Маркович, доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией химии полимеров, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, dmog@binm.bscnet.ru

Аюрова Оксана Жимбеевна, ведущий инженер, лаборатория химии полимеров, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, chem88@mail.ru

Буянтуев Сергей Лубсанович, доктор технических наук, профессор, зав. лабораторией физики плазмы и плазменных процессов, Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, buyantuevsl@mail.ru

Корнопольцев Василий Николаевич, кандидат технических наук, директор ООО МИП «МЕГАРЕСУРС», 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, kompo@mail.ru

Mogonov Dmitriy Markovich, Doctor of Chemistry, Professor, Head of Laboratory of Polymer Chemistry, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, dmog@binm.bscnet.ru

Ayurova Oxana Zhimbeevna, engineer, Laboratory of Polymer Chemistry, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, chem88@mail.ru

Buyantuev Sergey Lubsanovich, Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Laboratory of Physics and Plasma Processes, Buryat State University, buyantuevsl@mail.ru

Kornopoltsev Vasily Nicolaevich, candidate of technical sciences, director of "MEGARESURS" Ltd., Baikal Institute of Nature Management SB RAS, kompo@mail.ru

УДК 691.4

© Ч.С. Лайдабон, Ж.Г. Дамбаев, В.Н. Ковалевский, А.Ч. Лайдабон

## ОБОСНОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ОСНОВ БУРОВЗРЫВНОГО СПОСОБА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ПРИРОДНОГО КАМНЯ

*Определено расстояние между соседними шпурами (скважинами) при буровзрывном способе добычи блочного камня. Описывается оптимальный комплексный подход управления расстояния между зарядами с учетом минимальной зоны нарушенности законтурного массива для обеспечения процесса добычи строительных материалов из природного камня.*

Ключевые слова: *строительные материалы, природные камни*

C.S. Laydabon, Zh.G. Dambaev, V.N. Kovalevsky, A.Ch. Laydabon

## PHYSICAL JUSTIFICATION OF BLAST-HOLE DRILLING METHOD OF BUILDING MATERIALS EXTRACTION FROM NATURAL STONE

*The article is devoted to the estimation of distance between neighboring boreholes with the blast-hole drilling method of extraction of block stones. It describes the optimum complex procedure of distance estimation between charges with a glance to a minimal zone of boundary massif disturbance*

Keywords: *construction materials, natural stone*

Разработка месторождений блочного камня должна вестись с позиций ресурсосбережения и рационального использования этого ценного минерального сырья с сохранением его естественных физико-механических свойств. При разработке в основном используется буровзрывной способ отбойки блоков, при котором выполнение указанных требований является весьма сложным. Применяемые технологии взрывной отбойки камнеблоков обеспечивают в настоящее время выход качественного блочного камня лишь в пределах 20–25% от объема добываемой горной массы [1]. Поэтому решение этой актуальной проблемы повышения выхода качественной продукции должно базироваться на совершенствовании способов управления энергией взрыва и разработке физических основ направленного разрушения горных пород для обоснования технологий щадящего взрывания, при которых обеспечивается сохранность прочностных свойств добываемых блоков и законтурного массива.

В связи этим необходима разработка новых физических методов направленного разрушения горных пород. Для решения данной проблемы целесообразен системный подход, учитывающий весь спектр вопросов эффективного управления энергией взрыва, что является актуальной научной проблемой и позволит выявить существенные резервы для увеличения объемов добычи и уменьшения себестоимости качественных строительных материалов из природного камня. Известно, что с увеличением

расхода взрывчатых веществ на один погонный метр длины заряда растет расстояние между смежными скважинами (шпурами) и, соответственно, увеличивается зона нарушенности законтурного массива. Таким образом, масса заряда и расстояние между ними находятся в противоречии с обеспечением сохранности тыльной стороны массива: чем больше это расстояние, тем большими будут размеры зоны нарушенности законтурного массива. Поэтому необходимо обоснование рационального соотношения между величиной заряда и расстоянием между шпурами (скважинами) в ряду, для чего нужно использовать взаимосвязь амплитудно-временных параметров импульса давления продуктов взрыва (ПВ) в зарядной камере с интенсивностью формирования волн напряжений.

При возникновении магистральной трещины по линии расположения шпуров (скважин) происходит остановка развития побочных (азимутальных) трещин за счет разгрузки контурной части, что экспериментально доказано многими исследователями. Процесс развития магистральной трещины при хрупком разрушении наиболее адекватно описывается критерием А.Ф. Иоффе – критерием максимальных растягивающих напряжений. Условием продвижения трещины является соблюдение локального уровня напряженно-деформированного состояния в области острия трещины, когда деформация у вершины движущейся трещины инвариантна и равна критической.

Учитывая, что область массива между смежными зарядами подвержена квазистатическому напряженному состоянию за счет установления равномерного нагружения горной породы давлением продуктов взрыва, то целесообразно определить длину магистральной трещины путем приведения динамической задачи к статической. Для определения максимальной длины развития магистральных трещин воспользуемся моделью Дагдайла-Билби-Коттрелла-Свиндена, в которой применена теория непрерывно распределенных дислокаций [2]. При этом теорией линейной механики разрушения допускается, что разрушение наступает тогда, когда раскрытие трещины в вершине достигает некоторого критического значения  $\delta_0$ . Раскрытие трещины вычисляется по формуле:

$$\delta = \frac{4 L \cdot \sigma_{кр} \cdot \sin \alpha}{\pi^2 \cdot E} \cdot \int_{\varphi}^{\frac{\pi}{2}} \frac{\cos K}{\sqrt{1 - \sin^2 \alpha \cdot \sin^2 K}} \cdot \ln \left| \frac{\sin (K + \varphi)}{\sin (K - \varphi)} \right| dK,$$

где

$$\sin \varphi = \cos \frac{\pi \sigma}{2 \sigma_{кр}} = \frac{\sin \left( \frac{\pi l_{mp}}{L} \right)}{\sin \alpha}, \quad \varphi = \frac{\pi}{2} \cdot \left( 1 - \frac{\sigma}{\sigma_{кр}} \right),$$

$$\sin \alpha = \sin \frac{\pi l_{mp}}{L}, \quad \sin k = \frac{\sin \left( \frac{\pi x}{L} \right)}{\sin \alpha};$$

где L – расстояние между шпурами (скважинами), см;  $\sigma_{кр}$  – критическое растягивающее напряжение, МПа; E – модуль Юнга, МПа;  $\sigma$  – растягивающее напряжение, МПа;  $l_{mp}$  – длина радиальной трещины, см; x – расстояние от центра зарядной полости до оси симметрии между зарядными, см.

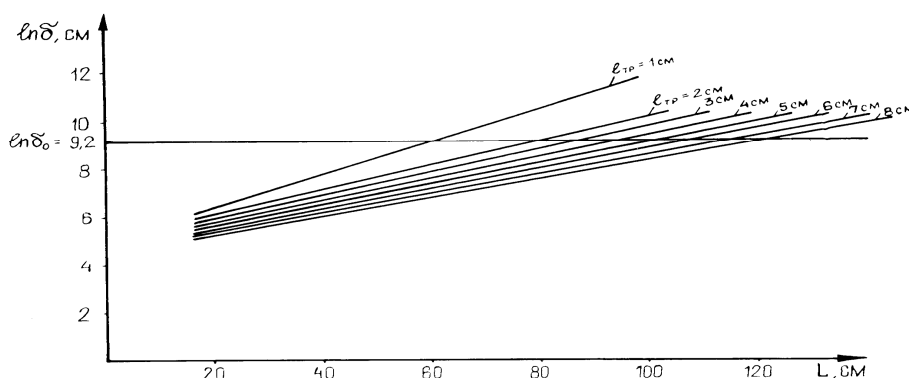


Рис. Зависимость раскрытия трещин ( $\delta$ ) от расстояния между зарядными полостями

Результаты расчетов раскрытия трещин представлены в виде графиков на рис. При этом используется критерий разрушения, который основан на допущении определенного раскрытия трещин, т.е. разрушения при достижении некоторого критического значения, в нашем случае равного  $\delta_0 = 3 \cdot 10^{-4}$  см. Из графика видно, что каждой длине радиальной трещины ( $l_{тр}$ ) существует



максимальное расстояние между шпурами (скважинами). Приведенные расчетные зависимости для определения максимальных расстояний между зарядными полостями L и не превышают размеры зон нарушенности блочного камня, согласно требованиям ГОСТ 79-84.

Таким образом, процесс раскола блочного камня отражает физическую модель направленного разрушения горных пород и может служить основой для выбора оптимального расстояния между шпурами (скважинами).

#### Литература

1. Блохин В.А. Добыча блочного камня буровзрывным способом // Строительные материалы. – 1977. – №6 – С. 10-11.
2. Сиратори М., Миеси., Мацусита Х. Вычислительная техника разрушения. – М.: Мир, 1986. – 336 с.

Лайдабон Чимит Сандабович, доктор технических наук, профессор, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления. 670013, Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40а.

Дамбаев Жаргал Гомбоевич, доктор технических наук, профессор, Улан-Удэнский институт железнодорожного транспорта.

Ковалевский Владимир Николаевич, кандидат технических наук, доцент, Санкт-Петербургский государственный горный университет.

Лайдабон Аюр Чимитович, инженер, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления.

Laydabon Chimit Sandabovich, Doctor of Technical Sciences, Professor, East-Siberian State University of Technologies and Management, 670013, Ulan-Ude, Kluchevskaya St., 40a.

Dambaev Zhargal Gomboevich, Doctor of Technical Sciences, Professor, Ulan-Ude Institute of Railway Transport.

Kovalevsky Vladimir Nikolayevich, candidate of technical sciences, Associate Professor, Saint-Petersburg State University of Mining.

Laydabon Ayur Chimitovich, engineer, East-Siberian State University of Technologies and Management, 670013, Ulan-Ude, Kluchevskaya St., 40a.

УДК 666.97

© Б.Г. Базаров, У. Чинсух, С. Норжинбадам, Р. Санжаасурен, Л.А. Урханова

### СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ УГЛЕДОБЫВАЮЩЕЙ И ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Получены новые пластифицирующие добавки в бетон на основе отходов целлюлозно-бумажной и угольной промышленности. Изучено влияние комплексных модификаторов для цементных растворов в виде гуматных реагентов из бурых углей и лигносульфонатов на реологические и физико-механические свойства цементного теста и бетона. Установлено, что пластифицирующие добавки снижают водопотребность на 20% и более, повышают прочностные характеристики и подвижность цементных растворов.*

Ключевые слова: суперпластификаторы, водопотребность, цемент, прочность.

B.G. Bazarov, U. Chinsookh, S. Norjinbadam, R. Sanzhaasuren, L.A. Urkhanova

### SUPERPLASTICIZING ADDITIVES BASED ON THE MINING AND LUMBERING WASTES DURING BUILDING MATERIALS PRODUCTION

*New plasticizing additives to concrete based on pulp and paper and mining industrial wastes are obtained. The influence of complex modifiers for cement solutions in the form of humate reagents from brown coals and lignosulfonates on the rheological and mechanical properties of cement solutions and concrete was studied. It was found out that the plasticizing agents reduce water requirement by 20% and more, increase mobility and strength characteristics of cement solutions.*

Keywords: superplasticizers, water requirement, cement, strength.

При производстве строительных материалов, например бетона, для повышения прочности и долговечности применяются химические добавки. Добавки обладают высоким разжижающим эффектом и получили название суперпластификаторы (СП). В последние годы, в целях модернизации техноло-

гии бетона широко используются новые химические добавки, которые по существу являются синтетическими полимерными веществами. Стоимость этих пластификаторов достаточно высока, что ограничивает их использование в широком масштабе. В связи с этим разработка нового способа получения пластификаторов с высокой эффективностью с использованием отходов деревообрабатывающей промышленности, а также бурых углей, имеет важное практическое значение.

На территории Восточной Сибири и соседней Монголии образуется большое количество отходов угледобывающей промышленности в виде бурых окисленных углей. Имеются также месторождения бурых углей, запасы которых частично выветрены и сильно окислены в пластах. Их анализ показал, что окисленные бурые угли с высоким содержанием гуминовых кислот могут быть основой получения новых СП. Утилизация отходов бурых углей позволит решить важные проблемы, связанные с охраной окружающей среды.

Цель данной работы – разработка технологии получения СП из окисленных бурых углей и применение их в производстве строительных материалов. Объектом исследования являлись сильноокисленные бурые угли одного из месторождений Монголии.

Технический анализ средней пробы показал, что выход летучих веществ – 50%, зольность – 15,08% и влажность – 11,3%. Выход гуминовых кислот, извлекаемый из углей 1%-ным раствором NaOH, составлял 58% на исходный уголь. Разработанная нами технология получения СП на основе бурых углей отличается простотой и небольшим числом стадийности технологического процесса сульфирования (табл. 1), что позволяет исключить опасные вещества, такие как  $H_2SO_{4(конц)}$  и большой расход NaOH или  $Na_2CO_3$  для нейтрализации избытка  $H_2SO_4$  на последней стадии получения конечного продукта.

Результаты испытания полученного суперпластификатора представлены в табл. 2, 3. Из табл. 2 видно, что сильная разжижающая способность добавок снижает водопотребность бетонной смеси на 20-24%. Добавка СГФК повышает прочность бетона в 1,8 раза по сравнению с прочностью бетона без добавки (табл. 3).

Кроме того, были получены суперпластификаторы на основе отходов деревообрабатывающей промышленности. Известно, что при переработке древесного сырья получают большие объёмы лигниновых отходов (гидролизный лигнин и лигносульфонаты). По данным работы [1], утилизации подвергается не более 2% лигнина, остальная часть вывозится в отвалы из-за отсутствия современной технологии переработки, что создаёт дополнительные экологические проблемы. Одним из вариантов использования щелочных лигнинов и лигносульфонатов является строительная индустрия (производство строительных материалов) и сельское хозяйство (микроудобрения) [2].

В области исследования и применения химических добавок первоочередной задачей следует считать разработку методов получения эффективных пластификаторов на основе недефицитного и недорогого сырья, такого как отходы. В этом смысле отходы или побочные продукты целлюлозно-бумажной промышленности в виде лигносульфонатов (технический ЛСТ) имеют большие перспективы. Однако для реализации этих целей требуется глубокая химическая переработка исходных гуминсодержащих природных сырьевых материалов до соответствующих химических продуктов путём проведения ряда последовательных химических реакций типа сульфирования, нитрирования и поликонденсационных процессов.

Таблица 1

*Стадии синтеза суперпластификаторов из окисленных бурых углей*

Соотношение компонентов для СП	Стадии синтеза	Оптимальные условия (°С и время)	Полученный пластификатор
ОБУ-14,75 (окисленные бурые угли) Сульфат натрия – 3,68 Бисульфит натрия – 7,37 Формальдегид – 0,48 H <sub>2</sub> O – остальные	1. Сульфирование 2. Поликонденсация с формальдегидом	120-130°С, 12-14 ч	СГФК (сульфогумат-формальдегидный конденсат)

Таблица 2

Результаты испытания по влиянию СГФК на водопотребность бетона (цемент М400, СГФК=0,4% от массы цемента)

Марки бетона	Состав бетона, кг на м <sup>3</sup>				Снижение водопотребности, %
	цемент	песок речной	гравий 5-10 мм	вода, кг	
300	420	538	1226	201,6	
Изделие № 10	420	538	1226	161,2	20,0
400	588	1174	638	302,4	
Изделие № 12	588	1174	638	228,5	24,0

Таблица 3

Результаты испытания по влиянию СГФК на прочность бетона (испытания проводились на кубиках 100x100x100 мм, СГФК=0,91% от массы цемента)

Вид добавки	Цемент, кг	Песок, кг	Гравий кг, 5-10 мм	Гравий кг, 10-20 мм	дозировка добавки, г	Вода, кг	В/Ц	Прочность при сжатии МПа
Контроль	3,6	4,6	4,7	4,7	0,0	1,16	0,30	35
СГФК	3,6	4,6	4,7	4,7	33	0,97	0,27	59
СБ-5			щебень					
СБ-5 2	3,95	5,6	13,3	-	20		0,36	43,9

Таблица 4

Влияние добавок ЛСТ на текучесть цементного теста

№	В/Ц Мц-400	ЛСТ, г	ОК, мм
1	0,25	-	7
2	0,25	0,4	17
3	0,25	0,8	20
4	0,25	1,2	22
5	0,25	1,2	27
6	0,25	1,7	29

Таблица 5

Влияние добавок ЛСТ, ЛСТ+ТМ- суперпластификаторов на водопотребность цементного раствора

№	В/Ц	Количество добавки, г		ОК, мм	Снижение водопотребности, %
		ЛСТ	ЛСТ+ТМ		
1	0,25	-	-	3	0
2	0,218	2,1	-	3	19,2
3	0,211	-	2,1+1,5	3	21,7

Таблица 6

Влияние добавки «ЛСТ++Тиомочевин» на растекаемость цементного теста

№	В/Ц	ЛСТ, г	Тиомочевина, г	Растекаемость, S <sub>0</sub> (см <sup>2</sup> )
1	0,44	-	-	5,28
2	0,42	0,41	-	29,67
3	0,40	0,82	-	45,16
4	0,36	1,60	-	74,76
5	0,34	2,0	-	87,58
6	0,29	3,0	-	110,71
7	0,24	4,0	-	114,21
8	0,24	4,0	0,5	108,38
9	0,24	4,0	1,0	113,04
10	0,24	4,0	1,5	125,62
11	0,24	4,0	2,0	118,76

Таблица 7

*Влияние добавки «ЛТ+Тиомочевин» на прочность бетона*

Марка бетона	Состав бетона, кг/м <sup>3</sup>					В/Ц	Прочность на сжатие (кг/см <sup>2</sup> ) через 28 дней	Состав добавки, %
	ПЦ М500	песок	гравий, фр. 5-10 мм	гравий, фр. 10-20 мм	вода			
М500	490	619	608	608	147	0,30	450	-
М600	Тот же					0,3	612	ТМ=0,9 ЛСТ=1,5
М600	Тот же					0,3	674	ЛСТ=1,5
М600	Тот же					0,3	624	ЛСТ=2,0
М600	Тот же					0,3	658	ТМ=1,5 ЛСТ=0,4

Анализ полученных результатов показал, что добавки лигносульфоната (ЛСТ) повышают способность разжижения цементного теста: подвижность цементного раствора с добавкой увеличивается в 4 раза по сравнению с подвижностью цементного теста без добавки (табл. 4). Были проведены исследования не только с использованием ЛСТ, но и с использованием комплексной добавки ЛСТ+тиомочевина (ТМ). Результаты исследований по влиянию химических добавок на свойства цементного раствора представлены в табл. 5-7. Из табл. 5 видно, что при добавлении ЛСТ, ЛСТ-ТМ суперпластификаторов можно уменьшить водопотребность цементного раствора на 20%. При введении ЛСТ, ЛСТ-ТМ растекаемость цементного теста увеличивается в 22,5 раза по сравнению с растекаемостью цементного теста без добавки. При добавке ЛСТ, ЛСТ-ТМ суперпластификаторов (табл. 7) прочность бетона возрастает в 1,5 раза по сравнению с прочностью бетона без добавки.

Таким образом, важными достоинствами разрабатываемых нами пластификаторов являются: понижение водопотребности, увеличение подвижности и текучести бетонной смеси, повышение механической прочности бетона.

Литература.

1. Козлов И.А., Гоготов А.Ф., Маковская Т.И. и др. Химия в интересах устойчивого развития. – М., 1997. – 605 с.
2. Макаров В.Н., Гуревич Б.И., Кременецкая И.П. и др. Химия в интересах устойчивого развития. – М., 1999. – 183 с.

Базаров Баир Гармаевич, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой 6, jbaz@binm.bscnet.ru

Чинсух Утэр, научный сотрудник, Национальный университет Монголии, Улан-Батор, Монголия

Норжинбадам Сономдорж, доктор химических наук, научный сотрудник, Национальный университет Монголии, Улан-Батор, Монголия

Санжасурен Раднасет, доктор химических наук, заведующий центром материаловедения, Национальный университет Монголии, Улан-Батор, Монголия

Урханова Лариса Алексеевна, доктор технических наук, профессор, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, 670013, Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40в, urkhanova@mail.ru

Bazarov Bair Garmaevich, Doctor of Physics-Mathematics, senior researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6.

Chinsookh Uuter, junior researcher, National University of Mongolia, Ulaanbaatar, Mongolia

Norjinbadam Sonomdorj, Doctor of Technical Sciences, senior researcher, National University of Mongolia, Ulaanbaatar, Mongolia

Radnaset Sanjaasuren, Doctor of Chemistry, Head of Material Studies Center, National University of Mongolia, Ulaanbaatar, Mongolia

Urkhanova Larisa Alekseevna, Doctor of Technical Sciences, Professor, East-Siberian State University of Technologies and Management, 670013, Ulan-Ude, Kluchevskaya St., 40a

## ОЦЕНКА СВОЙСТВ ГЛИНЫ ЗАГУСТАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Установлено, что глина Загустайского месторождения по содержанию тонкодисперсной фракции относится к группе грубодисперсного глинистого сырья и представляет собой пылеватую глину с содержанием глинистых частиц более 50%. По химическому составу исследуемая глина относится к полукислым глинам, а по минералогическому составу представляет собой монтмориллонит-каолинит-гидрослюдистую глину.*

Ключевые слова: глина, гранулометрический состав, химический, минералогический состав.

S.Ts. Khankhasaeva, E.Ts. Dashinamzhilova, L.V. Bryzgalova

## EVALUATION OF CLAY PROPERTIES OF ZAGUSTAYSKOE DEPOSIT FOR USE IN THE MANUFACTURE OF BUILDING MATERIALS

*It is found out that the clay of the Zagustayskoe deposit belongs to the coarse clay raw materials when considering the content of fine fractions. The clay is represented in the dust-like form with the content of more than 50% of clayey particles. Due to the chemical composition the investigated clay refers to half sour ones, and due to the the mineralogical composition it refers to a montmorillonite-kaolinite-hydromica clay.*

Keywords: clay, particle size distribution, chemical, mineralogical composition.

В настоящее время все больше внимания уделяется использованию местного минерального сырья в производстве строительных материалов. Перспективность применения глин Загустайского месторождения заключается в его географическом расположении (3 км от г. Гусиноозерск) и больших разведанных запасах. Различные типы глин находят широкое применение в производстве различных строительных материалов: кирпича, огнеупорных, вяжущих материалов, для получения цемента, а также для насыпной гидроизоляции строений. Bentonитовая глина используется при производстве высококачественного керамзита, облицовочных строительных материалов, при сооружении каналов, туннелей метрополитенов, в шахтном строительстве и мелиоративных работах [1]. Для правильного использования глин в различных областях промышленности необходимо изучение их минерального состава и физико-химических свойств.

Целью данной работы является исследование физико-химических свойств глины Загустайского месторождения Республики Бурятия.

### Экспериментальная часть

Объектом исследования служила глинистая порода Загустайского месторождения (исходная проба) и мелкодисперсная фракция глины, которая была отделена от крупных примесей по методу [2] (обогащенная проба). Гранулометрический состав определялся седиментационным (пипеточным) методом по ГОСТ 21216.2-81. Этот метод основан на различной скорости падения в воде частиц разных размеров. Взмучивание суспензии производится всего один раз, а затем через определенные сроки с известной глубины специальной пипеткой отбирают пробы. В качестве диспергатора использовался раствор пирофосфорнокислого натрия. Химический анализ тонких фракций глины выполнялся по ГОСТ 2642-81, согласно которому определяют весовые проценты  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\Delta m_{\text{прк}}$ . Исследования минералогического состава глины проводились на тонкодисперсных фракциях (размер частиц менее 5 мкм) методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3,0 в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Диапазон съёмки  $2\theta$ : 5-65°.

### Результаты и их обсуждение

Результаты определения гранулометрического состава глины представлены в табл. 1, 2. Исходная проба глины по содержанию тонкодисперсной фракции (размером менее 1 мкм) по ГОСТ 9169-75 относится к группе грубодисперсного глинистого сырья. Гранулометрический состав глины изучался по диаграмме Охотина [3], результаты приведены в табл. 2. Согласно этим данным изучаемые пробы представляют собой пылеватые глины с содержанием глинистых частиц более 30%. Сопоставительный анализ содержания собственно глинистой фракции в исследуемой глине и в обогащенной пробе, свидетельствует о том, что процесс обогащения проведен недостаточно эффективно, поскольку содержание глинистой фракции после обогащения увеличивается незначительно (на 4-6%).

По ГОСТ 9169-75 по содержанию  $Al_2O_3$  исследуемая глина относится к полукислым глинам. В пробах глины содержится значительное количество красящих оксидов. Повышенное содержание щелочных оксидов в пробах свидетельствует о наличии в глинистой породе гидрослюда и полевого шпата. Анализ и сопоставление полученных результатов РФА со справочными данными [4] свидетельствует о том, что исследуемые пробы глины являются представителями глинистого сырья полиминерального состава, так как их глинистая субстанция сложена смесью монтмориллонита, гидрослюда в виде иллита и каолинита. Это подтверждается появлением рефлексов: монтмориллонита ( $d$ , нм – 14,73-14,56; 6,43-6,48; 2,54-2,60), иллита ( $d$  – 4,47; 3,38; 3,31-3,24; 2,98 Å), каолинита ( $d$  – 7,15-7,20; 3,58-3,57; 2,56 Å). В грубодисперсной части (песчаных и пылеватых фракций) прослеживается наличие кварцевого материала ( $d$  – 2,46; 3,36-3,34; 2,29; 2,24-2,25 Å), полевого шпата в форме ортоклаза ( $d$  – 3,80; 3,20-3,18; 2,92; 2,53 Å) [4]. Количество минералов в исследуемых пробах определяли по интенсивности рентгеновских рефлексов на рентгенограммах, результаты представлены в табл. 5. Анализируемые пробы представляют собой монтмориллонит-каолинит-гидрослюдистые глины.

Таблица 1

*Гранулометрический состав глинистых пород Загустайского месторождения*

Проба	Содержание, %, фракции размером, мм					
	1-0,25	0,25-0,06	0,06-0,08	0,01-0,005	0,005-0,001	<0,001
исходная	3,12	2,52	30,36	13,76	24,96	25,28
обогащенная	0,31	0,57	30,28	14,16	27,16	27,52

Таблица 2

*Гранулометрический состав проб глины, приведенный к тройной диаграмме распределения фракций «песчаные-пылеватые-глинистые»*

Проба	Содержание, %, частиц размером, мм			Разновидность сырья
	песчаные (1-0,06)	пылеватые (0,06-0,005)	Глинистые (< 0,005)	
исходная	5,64	44,12	50,24	глина пылеватая
обогащенная	0,88	44,44	54,68	глина пылеватая

Результаты химического состава глины, представленного содержанием оксидов в процентах (по массе), приведены в табл. 3, 4. Главными оксидами, входящими в состав глины, является кремнезем  $SiO_2$  (57,77-66,87%) и глинозем  $Al_2O_3$  (19,62-21,95%).

Таблица 3

*Химический состав глины в воздушно-сухом состоянии*

Проба	Содержание оксидов, % масс.								
	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	CaO	MgO	$Na_2O$	$K_2O$	MnO	$\Delta m_{грк}$
исходная	60,28	19,62	2,47	2,18	1,04	2,21	2,26	0,09	9,85
обогащенная	57,77	20,10	2,87	2,08	1,56	3,27	3,80	0,11	8,44

Таблица 4

*Химический состав глин в прокаленном состоянии*

Проба	Содержание оксидов, % масс.				
	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	CaO	MgO
исходная	66,87	21,76	2,74	2,42	1,15
обогащенная	63,08	21,95	3,12	2,27	1,70

*Интенсивность рентгеновских рефлексов глинистых пород*

Проба	Абсолютная интенсивность рефлекса, мм				
	Глинистые минералы			Примесные минералы	
	монтмор d-14,73 -14,56 Å	каолинит d-7,20-7,15 Å	гидролюда d-2,98 Å	кварц d- 3,34 Å	ортоклаз d-3,20-3,18 Å
Исходная	65	49	35	229	62
Обогащенная	158	60	40	217	21

Литература

1. Murray H.H. Overview – clay mineral applications // Appl. Clay Science. – 2000. – V.17, №5-6. – P. 207-211.
2. Горбунов Н.И. Высокодисперсные материалы. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 195 с.
3. Вакалова Т.В., Хабас Т.А., Эрдманд С.В., Верещагин В.И. Практикум по основам технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. – Томск: Изд-во ТПУ, 1999. – 160 с.
4. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. – М.: Изд-во гостех., 1959. – 868 с.

Ханхасаева Сэсэгма Цыреторовна, доктор химических наук, лаборатория инженерной экологии, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6. т. 8(301)2433068, shan@binm.bsnet.ru

Дашинамжилова Эльвира Цыреторовна, кандидат химических наук, вед. инженер, лаборатория инженерной экологии, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6. т. 8(301)2433068, edash@binm.bsnet.ru

Брызгалова Лариса Васильевна, кандидат технических наук, лаборатория инженерной экологии, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6. т. 8(301) 2433068.

Khankhasaeva Sesegma Ts., Doctor of Chemistry, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6

Dashinamzhilova Elvira Ts., candidate of chemical sciences, leading engineer, Baikal Institute of Nature Management, SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6.

Bryzgalova Larisa Vasilievna, candidate of technical sciences, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanooy St., 6.

УДК 622.7:669.223.321

© А.Н. Храмов

**НОВОЕ КАЧЕСТВО ПОКАЗАТЕЛЯ КОНТРАСТНОСТИ  
ПРИ ОЦЕНКЕ РАСКРЫВАЕМОСТИ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ  
В ПРОЦЕССЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ РУД**

*Оптимизация крупности измельчения при подготовке минерального сырья для обогащения происходит путем проведения серии опытов по измельчению исследуемой руды с различным временем и изучения зависимости показателя порционной контрастности от степени разрушения с учетом шламовых классов крупности одной фракцией.*

Ключевые слова: *оптимизация, крупность измельчения, минеральное сырьё, обогащение, показатель порционной контрастности, шламовая фракция.*

A.N. Khramov

**NEW QUALITY OF CONTRAST INDICATOR  
DURING VALUABLE COMPONENTS DETECTION ASSESSMENT WHILE REDUCING ORE**

*Optimization of lump milling during the preparation process of mineral raw material for enrichment produced is accomplished by undertaking a series of tests to mill the ore under investigation within various time period, and studying dependency of the portion contrast index on the degree of destruction in consideration of slurry classes of one fraction size.*

Keywords: *optimization, lump milling, mineral raw material, enrichment, portion contrast index, slurry fraction.*

В настоящее время вовлечение в процессы технологической переработки труднообогатимого, забалансового и вторичного минерального сырья, требует развитие и совершенствования процессов измельчения, в том числе методов их оптимизации и исследования. Минеральное рудное сырье, перерабатываемое на обогатительных фабриках, представляет собой смесь породных и рудных минералов, обладающих различными физико-механическими свойствами, в том числе измельчаемостью и раскрываемостью.

Раскрываемость минералов – одно из технологических свойств руды, характеризующее процесс перехода сростковых зерен (полиминеральных по составу) в мономинеральные зерна при измельчении. Область оптимальных параметров процесса измельчения руды характеризуется максимальной степенью раскрытия и минимальной степенью переизмельчения ценного минерала. При измельчении руды для достижения максимального раскрытия ценного минерала образуется труднообогатимая часть материала – шламы (переизмельченные зерна минералов), составляющими которой могут быть как тонкие частицы ценного минерала, так и тонкие частицы вмещающих пород. Чем больше выход шламов, тем выше значение показателя контрастности т.к. степень раскрытия ценного компонента увеличивается, но при этом снижается обогатимость за счет увеличения доли труднообогатимой части руды, что в свою очередь снижает технологические и экономические показатели обогатительного процесса.

Для наглядности процесс раскрытия минеральных составляющих руды от времени измельчения схематично можно представить следующим образом (рис. а): начальное состояние (поз. А) – исходная руда, фракционный состав которой есть максимальный выход фракции сростков плюс незначительный выход фракций раскрытых зерен ценного минерала и зерен вмещающих пород; конечное состояние (поз. Б) – измельченная проба руды, фракционный состав которой соответствует полному раскрытию ценного минерала (отсутствию фракций сростков) и при этом наблюдается максимальный выход фракций раскрытых зерен ценного минерала и вмещающих пород, а также максимальный выход фракции шламов – переизмельченных зерен ценного минерала и вмещающих пород; промежуточные состояние – пробы руды (измельченных с различными промежутками времени  $t_n$ ), фракционный состав которых представлен различным соотношением выходов выше перечисленных фракций и характеризуется определенными значениями показателя контрастности.

Значение оптимальных параметров процесса измельчения следует ожидать в области между сечениями I-I (минимальный выход шламовой фракции при максимальном выходе нераскрытых сростков) и II-II (отсутствие нераскрытых сростков при максимальном выходе шламовой фракции), рис. 1 а, в. Исследованием руд по выбору оптимальной крупности подготовительных процессов занимаются множество зарубежных и отечественных ученых, ниже приводятся несколько известных способов, которые сегодня востребованы исследователями.

Способ оптимизации параметров измельчения перед флотационным обогащением путем проведения серии опытов по флотации проб исследуемой руды, где степень измельчения входит в исследование флотиремости в качестве варьируемого параметра [1]. Способ, где по графической зависимости коэффициента раскрытия (извлечения в сростковую фракцию) от продолжительности измельчения определяется коэффициент раскрытия для заданного времени измельчения, значение которого по шкале классификации определяет категории раскрываемости [2]. Экспериментальный способ определения и прогнозирования при измельчении руды оптимальной степени раскрытия полезных минералов с помощью модернизированной в ЗАО «Механобр инжиниринг» системы анализа микроизображения Видеоплан с применением собственных программ измерений и обработки данных [3]. Способ по выбору оптимальных параметров измельчения с использованием следующих критериев оценки раскрываемости ценного минерала: показателя контрастности (М), степени статического фазового раскрытия (L), показателя селективности (П) [4].

Основной недостаток вышеперечисленных методик заключается в том, что выбор оптимальных параметров процесса измельчения руды и степени раскрытия ценного минерала от продолжительности измельчения по математическим моделям, имеющим пропорциональную зависимость, не представляется возможным по причине отсутствия экстремумов. Т.е. определяется динамика процесса и категория (класс) измельчаемости или раскрываемости, но не численное значение оптимальных параметров процесса измельчения.



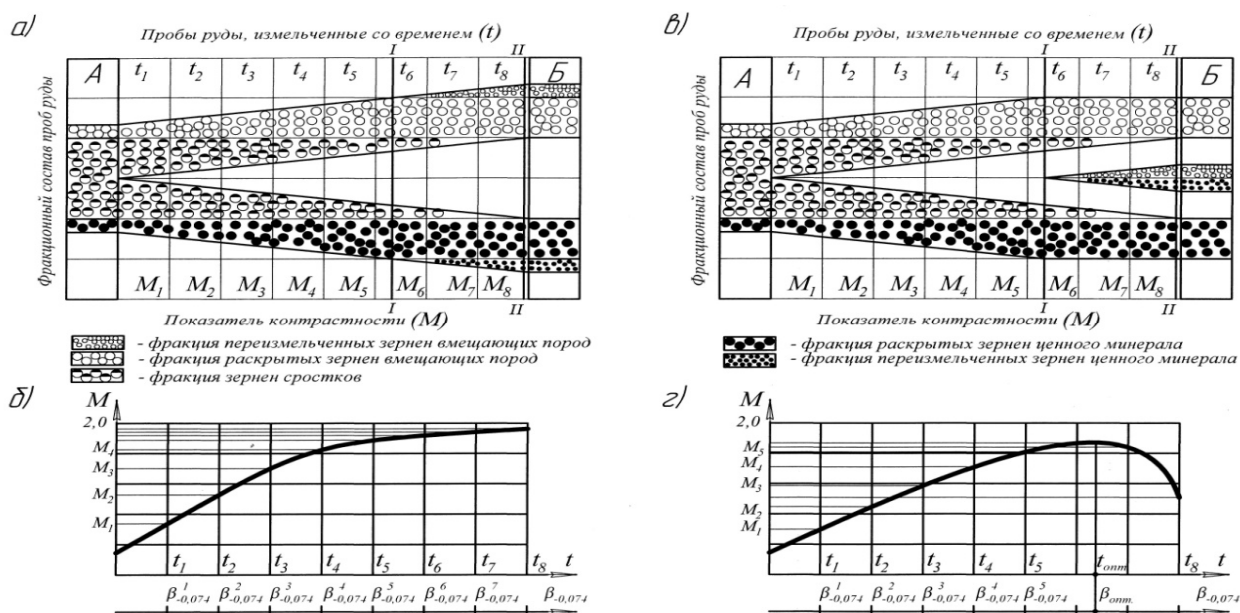


Рис. Схема распределения фракций измельченных проб руды с различными промежутками времени (а, в) и графики зависимости показателей контрастности (б, г) от параметров процесса измельчения.

В настоящее время при применении крупнокусковой сепарации широко используется классификация, характеризующая обогатимость минерального сырья в зависимости от величины показателя контрастности [5]. Показатель контрастности, характеризующий степень неравномерности распределения ценного компонента в отдельных кусках (фракциях, порциях и т.п.), предлагается использовать и при изучении раскрываемости руды на стадии измельчения в следующем порядке:

- производится отбор от массы исходного руды представительной пробы, разделение её на 5-6 равнозначных рабочих проб и их измельчение в течение различных промежутков времени на лабораторной или полупромышленной мельнице. Выбор типоразмера мельницы зависит от массы пробы, схемы и способа измельчения;

- разделение измельченных проб на классы крупности производится путем сокращения их до навесок массой 200-500 г, затем отсева навесок с использованием ситового анализатора с набором контрольных сит, заданных размеров. Граничный диаметр зерен шламовой труднообогатимой части руды определяется технологическими возможностями выбранного обогатительного аппарата и составляет от 5 до 15 мкм при флотации в зависимости от типа флотомашин и от 10 мкм до 0,5 мм в зависимости от гравитационного метода и стадии обогащения;

- разделение классов крупности на фракции по содержанию ценного компонента производится на сокращенных навесках с помощью аппаратуры оптической или электронной микроскопии. Фракционирование каждого класса крупности выполняется с получением 3-4 фракций: фракции раскрытых зерен ценного минерала, фракции сростков (зерна, содержащие ценный минерал и минералы вмещающей породы), или двух и более фракций – сростки с породными минералами и сростки с другими ценными минералами и фракции раскрытых зерен минералов вмещающей породы. Определяются для каждой фракции выход и содержание ценного компонента;

- объединение шламовой фракции зерен ценного минерала со шламовой фракцией зерен минералов вмещающей породы производится путем их смешивания, после взвешивания – сокращения и отбора навески для производства химического анализа для определения содержания ценного компонента;

- по результатам фракционного состава выполняется расчет показателя порционной контрастности для каждой измельченной пробы с учетом шламовой части одной фракцией и построение математической зависимости показателя порционной контрастности от продолжительности измельчения. Определение оптимальных параметров процесса измельчения производится по экстремуму построенной математической зависимости.

Как известно, количественной характеристикой (показателем) контрастности пробы минерального сырья является средневзвешенное относительное отклонение содержаний ценного компонента во фракциях от среднего его содержания в пробе [5], обозначается символом  $M$  и определяется по формуле:

$$M = \frac{\sum_i^n |(\beta_i - \alpha)| \cdot \gamma_i}{100 \cdot \alpha}$$

где  $\alpha$  – содержание ценного компонента в пробе, %;  $\beta_i$  – содержание ценного компонента в кусках (фракциях), %;  $\gamma_i$  – выход куска (фракции) от общей массы изучаемой пробы, %;  $i$  – порядковый номер куска (фракции) изучаемой пробы,  $n$  – число кусков (фракций), составляющих пробу.

Математическая зависимость показателя контрастности, рассчитанного по данной формуле, от времени измельчения проб руды (или выхода готового класса  $\beta_{-0,074}$ ) имеет пропорциональную закономерность и может изменяться в пределах от 0 до 2,0 (рис. б), но не определяет границы значений оптимальных параметров процесса измельчения. При математической обработке результатов фракционирования с учетом шламовых фракций раскрытых зерен ценного минерала и зерен вмещающих пород одной объединенной фракцией (рис. в), которая по содержанию ценного компонента занимает среднее положение между раскрытыми фракциями, показатели порционной контрастности в области между сечениями I-I и II-II с увеличением выхода этой фракции снижается, функция зависимости контрастности от времени измельчения проб руды (или выхода готового класса  $\beta_{-0,074}$ ) приобретает экстремум, который позволяет определить графическим или математическим путем (по математической модели) численное значение оптимальных параметров процесса измельчения руды (рис. з). Расчет в этом случае показателя порционной контрастности ( $M_n$ ) производится по формуле:

$$M_n = \frac{\sum_i^m |(\beta_i - \alpha)| \cdot \gamma_i}{100 \cdot \alpha} + \frac{|(\beta_{шл} - \alpha)| \cdot \gamma_{шл}}{100 \cdot \alpha}$$

где  $m$  – число кусков (фракций), составляющих пробу, без шламовых фракций;  $\beta_{шл}$  – содержание ценного компонента в объединенной шламовой фракции, %;  $\gamma_{шл}$  – выход объединенной шламовой фракции от общей массы изучаемой пробы, %.

Таким образом, использование показателя порционной контрастности в новом качестве, как эффективного методического инструмента по оценке раскрываемости ценных компонентов при измельчении руд, позволяет количественно определить границу критического перехода ценного минерала в труднообогатимые шламы, произвести выбор оптимальных параметров процесса измельчения, что в целом определяет повышение эффективности обогащения минерального сырья.

Кроме того, решение поставленной задачи по выше предложенной методике на ранней стадии технологических исследований и проектирования дает возможность по кривым контрастности, построенным на результатах фракционирования измельченной пробы в области оптимальных параметров, определять теоретические прогнозные показатели обогащения минерального сырья и оценивать проектную или действующую технологии переработки исследуемого минерального сырья.

#### Литература

1. Митрофанов С.И., Барский Л.А., Самыгин В.Д., Митрофанов С.И. Исследование полезных ископаемых на обогатимость. – М.: Недра, 1974. – 125 с.
2. Исследование полезных ископаемых на обогатимость: метод. указание / сост. О.Н. Белькова, С.Б. Леонов. – Иркутск: ИГТУ, 1996. – 43 с.
3. Аксенова Г.Я. Количественная оценка степени раскрытия минералов при измельчении руд // Обогащение руд. – 2005. – №3. – С. 14-18.
4. Лагов Б.С., Башлыкова Т.В. и др. Комбинированная технология обогащения хромитовых руд на основе сочетания радиометрических и гравитационных методов // Горный журнал. – 2002. – №9. – С. 39-46.
5. Мокроусов В.А. Контрастность руд, ее определение и использование при оценке обогатимости // Минеральное сырье. – 1960 – Вып. 1. – С. 54-65

Храмов Анатолий Николаевич, кандидат технических наук, доцент, кафедра «Обогащение полезных ископаемых и вторичного сырья», Забайкальский госуниверситет, т. (3022) 353202, 672038, Чита, мкр Геофизический, д.б. кв. 60.

Khamov Anatolii Nikolaevich, candidate of technical sciences, Assistant Professor, Chair of Minerals and Raw Materials Enrichment, Zabaikalsky State University, Chita, Geophysichesky Mkr., 6, apt. 60.

УДК: 666.973.2(043)

© П.К. Хардаев, Д.Р. Дамдинова, Н.Н. Смирнягина,  
В.Е. Павлов, Б.С. Цыренов

## ЛЕГКИЕ БЕТОНЫ НА ОСНОВЕ МАЛОЦЕМЕНТНЫХ ВЯЖУЩИХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АКТИВИРОВАННЫХ ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ ПЕРЛИТОВ

*Исследована возможность использования активированных закристаллизованных перлитов в качестве легких бетонов на основе малоцементных вяжущих. Показано, что керамзитовый гравий обеспечивает более высокую прочность бетона, чем вулканический шлаковый щебень, при одинаковой объемной концентрации цементного камня в бетоне.*

Ключевые слова: перлиты, бетоны

P.K. Khardaev, D.R. Damdinova, N.N. Smirnyagina, V.E. Pavlov, B.S. Tsyrenov

## LIGHT CONCRETES ON THE BASIS OF SMALL-QUANTITY CEMENT BINDERS WITH THE USE OF ACTIVATED CRYSTALLISED PERLITES

*In the article the possibility to use of processing by electron beam of crystallised perlites for the purpose of synthesis of clinkerless binder and binder with the low content of cement for obtaining of the light concrete has been studied. It is shown that on the basis of the activated crystallised perlites Claydite-concrete on material and energy saving technology can be received.*

Keywords: perlites, binders

Проблема повышения эффективности строительных материалов тесно связана с ростом их качества при снижении ресурсных и энергетических затрат на производство. В работе решение вопроса о повышении эффективности востребованных в строительстве легких бетонов связано с использованием в качестве сырья закристаллизованных перлитов. Данная разновидность перлитовых пород составляет до 70% в общем объеме добываемого перлитового сырья Забайкалья и отнесена к некондиционному сырью при добыче стекловидных перлитов. Проведенные исследования базируются на теоретических предпосылках о возможности снижения материальных и топливно-энергетических затрат при производстве легких бетонов за счет применения в составах вяжущих закристаллизованных перлитов, подвергнутых электронно-лучевой активации.

Основной целью являлось получение создания легких бетонов на основе малоцементных вяжущих с использованием активированных закристаллизованных перлитов. Наличие огромных запасов закристаллизованных перлитов и применение нового способа их активации создают на наш взгляд реальную основу для экономии цемента и повышения эксплуатационных свойств бетонов. Интерес к повышению активности закристаллизованного перлита также связан с тем, что перлитовые породы Забайкалья, обладая постоянным химическим составом, характеризуются широким разнообразием энергетического (термодинамического) состояния [1]. Это обстоятельство позволило выдвинуть предположение о возможности повышении активности закристаллизованных перлитов путем воздействия электронного пучка на структуру перлитовой породы.

Известно, что электронными пучками, которые относятся к чистым безынерционным источникам нагрева с высокой удельной мощностью, технически, экономически и экологически выгодно плавить и рафинировать тугоплавкие, жаропрочные и химически активные металлы, сплавы и специальные конструкционные стали. Электронная плавка значительно превосходит другие виды вакуумной плавки (индукционные и дуговые) благодаря точной дозировке и высокой концентрации энергии. Кроме того, она обеспечивает особую чистоту получаемого расплава, недоступную при рафинировании тугоплавких металлов в традиционных не электронных печах [2].

К главному преимуществу электронной плавки перлитового сырья относится то, что электронно-лучевая активация обладает наименьшим энергопотреблением по сравнению с другими способами активации. Удельные энергозатраты убывают в ряду технологий: механическая (0,7 кВт·ч/кг) → ультразвуковая активация (0,1 кВт·ч/кг) → кавитационно-импульсная (0,025 кВт·ч/кг) → электронно-лучевая (0,006 кВт·ч/кг).

В монографии Аввакумова [3] указано, что при механической активации предельные значения такого параметра, как энергия механоактивации выходят на некоторое постоянное значение и не

увеличиваются с ростом механической энергии, расходуемой на единицу массы активируемого вещества, достигая величин удельных энергозатрат до 0,75-0,8 кВтч/кг порошка породы с удельной поверхностью  $S_{уд} = 610 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Поэтому механоактивация в энергонапряженных агрегатах часто сопряжена со значительными энергетическими затратами и удорожанием продукции.

В наших исследованиях при активации закристаллизованного перлита электронная пушка работала при извлекающем напряжении до  $U = 10 \text{ кВ}$  с током электронного пучка до  $I = 10^{-1} \text{ А}$ . Общая потребляемая мощность электронно-лучевой установки составляла от 5,5 до 6,0 кВт. Продолжительность активации – в пределах 4 с при толщине слоя активируемого за это время вещества (закристаллизованного перлита) 5 мм. На рис. показано изменение степени аморфизации  $C_a$  закристаллизованного перлита при электронно-лучевой активации.

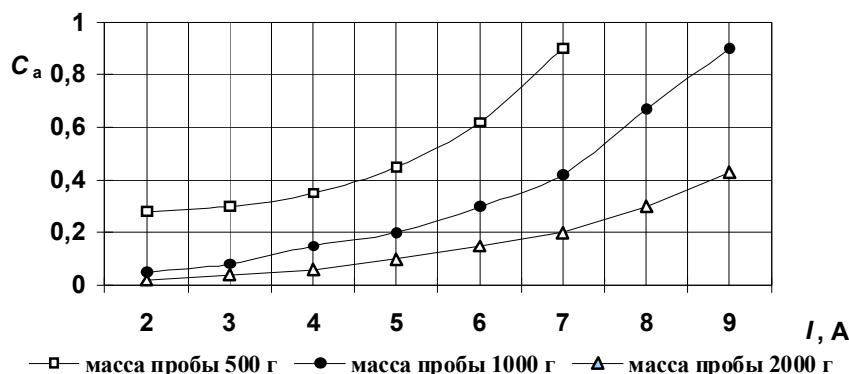


Рис. Изменение степени аморфизации ( $C_a$ ) закристаллизованного перлита в зависимости от величины тока электронно-лучевого потока  $I$

Аморфизация структуры закристаллизованного перлита происходит, благодаря интенсивной бомбардировке направленным потоком электронов частиц закристаллизованных пород вследствие снижения энергии активации процесса перехода кристаллических фаз в аморфизированные. В исследованиях при получении малоцементного вяжущего и легких бетонов на его основе предварительно было получено бесцементное вяжущее с использованием активированного вышеуказанным способом закристаллизованного перлита Мухор-Талинского месторождения Республики Бурятия (табл. 1). В составах бесцементного вяжущего использованы известь негашеная (ГОСТ 9179-74) и щелочной компонент (NaOH, KOH).

Таблица 1

*Химико-минералогический состав закристаллизованного перлита*

Содержание стеклофазы, масс. %	Содержание оксидов, масс. %							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O	П.П.П.
20-40	73,13	11,7	1,08	1,71	0,55	0,30	6,40	7,65

Установлено, что гидравлическая активность активированного закристаллизованного перлита на 20-25% ниже, чем у контрольного образца неактивированного закристаллизованного перлита. Оптические наблюдения за процессом гидратации перлитов показали интенсивный рост микроскопических хлопьевидных образований и новых фаз на активированных закристаллизованных перлитах. Рентгеноструктурным и термографическим анализами выявлено наличие в бескликерных вяжущих низкоосновных гидросиликатов кальция, количество которых растет с увеличением содержания CaO до 30%. Аморфизированный закристаллизованный перлит при пропаривании твердеет с образованием преимущественно микрокристаллического низкоосновного гидросиликата кальция CSH(B) и двухосновного C<sub>2</sub>SH(A), тогда как исходный закристаллизованный перлит твердеет с образованием в основном C<sub>2</sub>SH(A).

Получение малокликерных вяжущих осуществлялось на основе активированного закристаллизованного перлита и портландцемента Тимлойского завода в присутствии суперпластификатора С-3. Помол 50% АЗП с 50% портландцемента и 0,8-1,25% С-3 от массы цемента позволяет получить малоклинкерного вяжущего (СВ-50) с активностью 40 МПа, как и у исходного цемента. При этом на основе бездобавочного цемента ПЦ-Д0 вяжущее СВ-50 имеет следующие показатели: удельная поверхность – 479 м<sup>2</sup>/кг, нормальная плотность – 20,5%, сроки схватывания: начало – 1 ч 26 мин, конец – 3

ч 23 мин, прочность при сжатии после пропаривания – 28,2 МПа; а на основе цемента ПЦ-Д20: удельная поверхность – 509 м<sup>2</sup>/кг, нормальная густота – 23,4%, сроки схватывания: начало – 2 ч 44 мин, конец – 4 ч 10 мин, прочность при сжатии после пропаривания – 31 МПа.

Далее с применением центрального композиционного ротатбельного планирования при числе факторов  $k = 2$ , были получены зависимости физико-механических свойств малоклинкерных вяжущих от содержания портландцемента и суперпластификатора С-3:

а) нормальной густоты цементного теста, %:

$$НГ = 22,24 - 4,39 X_1 - 2,08 X_2 + 0,55 X_1^2 + 1,05 X_2^2 + 0,625 X_1 X_2 ;$$

б) средней плотности цементного камня, кг/м<sup>3</sup>:

$$\rho = 1810 + 175 X_1 + 44 X_2 + 28 X_1^2 - 9 X_1 X_2 ;$$

в) прочности при сжатии цементного камня в возрасте 28 суток нормального твердения, МПа:

$$R = 46,62 + 11,74 X_1 + 3,9 X_2 - 4,63 X_1^2 - 2,85 X_2^2 + 3,73 X_1 X_2 .$$

Исследование процесса структурообразования по результатам тепловыделения показало, что в малоклинкерных вяжущих твердение происходит более интенсивно по сравнению с исходным цементом. Фазовый состав новообразований, по данным рентгенофазового и дифференциально-термического анализов отличается значительным содержанием гидросиликатов кальция типа CSN(B). По данным электронной микроскопии в цементном камне преобладает аморфная субмикроструктурная масса с прорастающими в ней и скрепленными между собой иголочными кристаллами тоберморита, этtringита, C<sub>2</sub>SH(A) и др. Имеются вкрапления непрореагировавших зерен клинкера и аморфных перлитовых частиц, а также поры различного диаметра.

Особенности микроструктуры и фазового состава новообразований цементного камня позволили использовать разработанное вяжущее для получения легких бетонов. Малоклинкерное вяжущее СВ-50 получали на основе портландцемента бездобавочного и с активной минеральной добавкой до 20%. В качестве крупного заполнителя использовался керамзитовый гравий Ангарского завода ЖБИ фракции 5-20 мм. Основные свойства легкобетонных смесей и бетонов на основе малоклинкерного вяжущего с использованием активированных закристаллизованных перлитов в табл. 2.

Таблица 2

Составы и физико-механические свойства легкобетонных смесей и керамзитшлакобетона

Вид вяжущего	Расход материалов на 1 м <sup>3</sup> бетонной смеси				В/Ц	Удобоукладываемость, с	Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>			Предел прочности при сжатии, МПа		
	вяжущего	круп. заполнителя, дм <sup>3</sup>	шлакового песка, дм <sup>3</sup>	воды, дм <sup>3</sup>			ρ <sub>с.ул.</sub> *	ρ <sub>сст.</sub> **	ρ <sub>сух.</sub> ***	После ТВО, R <sup>1пп</sup>	Через 28 сут. нормального твердения образцов	
											R <sup>28пп</sup>	R <sup>28нт</sup>
ПЦ-Д0	140	1010	410	230	1,7	12	1220	1160	1000	5,6	8,2	7,1
-«-	205	1040	440	250	1,2	15	1320	1300	1100	11,7	13,1	13,0
-«-	260	990	420	250	1,0	15	1320	1320	1120	13,0	16,8	16,0
-«-	330	1010	400	300	0,9	15	1420	1400	1150	14,6	20,3	19,3
СВ-50	140	1050	430	240	1,7	10	1270	1250	1060	7,2	8,4	6,4
-«-	210	1050	420	245	1,2	15	1320	1280	1100	8,0	12,4	10,0
-«-	260	990	400	234	0,9	20	1300	1300	1120	10,2	15,0	14,0
-«-	330	1010	400	265	0,8	12	1380	1320	1150	11,3	18,2	17,1

ρ<sub>с.ул.</sub>\* – средняя плотность свежесделанной смеси, ρ<sub>сст.</sub>\*\* – средняя плотность бетона после пропаривания и ρ<sub>сух.</sub>\*\*\* – средняя плотность бетона в сухом состоянии.

Установлено, что замена в исходном вяжущем до 50% клинкера закристаллизованным перлитом, подвергнутым электронно-лучевой активации в комплексе с пластификатором С-3 практически не приводит к увеличению водопотребности равноподвижных легкобетонных смесей и к значительному снижению полученных бетонов.

Было выявлено, что керамзитовый гравий обеспечивает более высокую прочность бетона, чем вулканический шлаковый щебень при одинаковой объемной концентрации цементного камня в бетоне. В результате исследований основных строительно-технических свойств полученных бетонов было установлено, что:

- значение коэффициента призмочной прочности разработанного керамзитшлакобетона отличается от аналогичного показателя для легких бетонов равной прочности по СНиП 2.03.01-84 и составляет 0,75;

- начальный модуль упругости при сжатии и растяжении керамзитобетона ниже нормируемых по СНиП 2.03.01-84 для бетонов равной прочности и средней плотности в среднем на 5-10%;

- относительная предельная сжимаемость керамзитшлакобетона находится в пределах 0,14-0,16 мм/м;

- величина усадки легких бетонов на малоклинкерных вяжущих в 1,3-1,5 раза выше, чем у бетонов аналогичных составов на портландцементе и достигает 0,4÷0,57 мм/м;

- сцепление арматуры с легкими бетонами на СВ-50 на 5-15% ниже по сравнению с обычными бетонами, что обуславливает повышенные требования к анкеровке арматуры в разработанных бетонах.

Технико-экономические расчеты показали, что использование в технологии легкого бетона более дешевого малоклинкерного вяжущего за счет применения в составах вяжущего активированного закристаллизованного перлита позволит в целом снизить стоимость материалов бетонной смеси на 25-27% без потерь в качественных показателях готового легкого бетона.

#### Литература

1. Цыремпиллов А.Д., Хардаев П.К., Заяханов М.Е. Эффективные вяжущие и бетоны на основе эффузивных пород. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 1999. – 348 с.

2. Семенов А.П., Смирнягина Н.Н. Синтез карбидов кремния и вольфрама под воздействием мощного электронного пучка // Неорганич. материалы. – 1998. – Т.34, №8. – С. 982-985.

3. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск, Наука, 1986. – 137 с.

4. Хардаев П.К., Цыремпиллов А.Д., Семенов А.П. и др. Способ получения композиционного вяжущего (варианты). Патент №2000118975. – 2003.

Хардаев Петр Казакович, советник РААСН, доктор технических наук, профессор, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, 670013, Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40в, тел.: (3012)431415

Дамдинова Дарима Ракшаевна, доктор технических наук, профессор, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, 670013, Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40в, тел.: (3012) 21-19-60, Damdinova@mail.ru,

Смирнягина Наталья Назаровна, доктор технических наук, главный научный сотрудник, Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, тел.: (3012)433845, Smirnyagina09@mail.ru,

Павлов Виктор Евгеньевич, кандидат технических наук, инженер, ООО "Востокпромпроект", тел.: 8(9021)608079, 670009, Улан-Удэ, ул. Светлогорская д. 1, кв. 2, Ctx3@mail.ru

Цыренов Булат Сергеевич, инженер, ООО "Строители Забайкалья", 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 81

Khardaev Petr Kazakovich, Doctor of Technical Sciences, Professor, East-Siberian State University of Technologies and Management, 670013, Ulan-Ude, Kluchevskaya St., 40-a

Damdinova Darima Rakshaevna, Doctor of Technical Sciences, Professor, East-Siberian State University of Technologies and Management, 670013, Ulan-Ude, Kluchevskaya St., 40-a

Smirnyagina Natalia Nazarovna, Doctor of Technical Sciences, senior lecturer, Institute of Physical Material Science of the SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6.

Pavlov Viktor Evgenievich, candidate of technical sciences, engineer, Vostokpromproekt Ltd, 670009, Ulan-Ude, Svetlogorskay St., 1, apt., 2

Tsyrenov Bulat Sergeevich, engineer, "Stroitel Zabaikalia" Ltd, 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 81

## ЭФФЕКТИВНЫЕ ЯЧЕИСТЫЕ БЕТОНЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ

*Рассмотрено получение газобетона автоклавного твердения на основе гидромеханоактивированного зольного вяжущего с использованием золы уноса Гусиноозерской ГРЭС.*

Ключевые слова: зола-унос, композиционное зольное вяжущее, газобетон

L.A. Urkhanova, E.D. Balkhanova, V.V. Khakhinov

## EFFECTIVE GAS CONCRETES WITH THE USE OF HEATING POWER ENGINEERING WASTE PRODUCTS

*The production of gas concrete of autoclave hardening based on hydromechanoactivated fly ash binder with the use of fly ash of the Gusinoozersk electric power station has been studied.*

Keywords: fly ash, composited fly ash, gas concrete

Использование отходов теплоэнергетики в производстве эффективных строительных материалов является одним из путей решения проблемы снижения экологической нагрузки на окружающую среду, что особенно актуально в условиях Байкальского региона. В частности, применение зол тепловых электростанций для производства эффективных ячеистых бетонов считается одним из перспективных направлений в утилизации золошлаковых отходов. Авторами проведены исследования по получению газобетона автоклавного твердения на основе гидромеханоактивированного композиционного зольного вяжущего (КЗВ), полученного совместным измельчением золы-уноса и силикат-глыбы в присутствии воды. При этом учитывали, что едкая щелочь, перешедшая в раствор из композиционного зольного вяжущего в процессе мокрого помола, будет способствовать процессам газообразования при получении газосиликатной смеси и структурообразования газосиликата при гидротермальной обработке.

Известно, что качество, долговечность и теплозащитные свойства изделий из ячеистых бетонов зависят от их макроструктуры [1]. При определении технологических параметров производства газобетона важно определить такие параметры, которые обеспечивает получение материала с наиболее качественной макроструктурой. Были проведены многофакторные эксперименты по подбору составов газобетона автоклавного твердения, обеспечивающие качественную макроструктуру бетона. При определении оптимальных составов и режимов изготовления исследовали влияние следующих технологических факторов, которые оказывают решающее влияние на качество и свойства газобетона: наилучшее соотношение кремнеземистого компонента и вяжущего в смеси, текучесть растворной смеси и соответствующего ей водотвердого отношения, количество добавки порообразователя. В результате оперирования данными факторами можно выйти на качественную структуру и хорошие строительно-технические свойства газобетона. Силикатная масса состояла из активированного КЗВ, золы-уноса, образуемой при сжигании углей Тугнуйского угольного разреза (Республика Бурятия), с различной степенью дисперсности и песка в качестве заполнителей. В качестве газообразующей добавки использовалась алюминиевая пудра марки ПАП-1, депарафинированная сульфаноном, с содержанием активного алюминия 82% и тонкостью помола 500-600 м<sup>2</sup>/кг.

Использована зола-уноса (ЗУ), образуемая при сжигании углей в филиале ОАО «ОГК-3» «Гусиноозерская ГРЭС», химический состав которой представлен в табл. 1. Зола-унос относится к низкокальциевым золам (класс F согласно стандарту ASTM C 618), которые благодаря высокому содержанию кремнезема и глинозема, состоят в основном из алюмосиликатного стекла – от 66,32 до 81%.

Таблица 1

### Химический состав золы-уноса

Вид материала	Содержание оксидов, мас. %												
	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO <sub>св</sub>	ппп
Зола-унос	57,08	4,28	24,47	6,22	1,97	0,34	0,1	0,48	1,68	1,25	0,35	0,22	1,29

В котлах, где происходит медленное и неоднократное охлаждение больших объемов расплавленного стекла, наблюдается кристаллизация алюмосиликатов, а именно муллита  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  в виде тонких игольчатых кристаллов внутри стеклянных сфер. Это частичное расстеклование стекла в низкокальциевой золе-уносе объясняется присутствием кристаллических алюмосиликатов. Рентгенофазовый анализ (РФА) ЗУ (рис. 1) подтверждает, что основными кристаллическими минералами в низкокальциевой золе-уносе является  $SiO_2$  в форме кварца ( $d/n= 3,356; 1,821; 1,544; 1,376$ ), глинозем в виде муллита ( $d/n= 1,682$ ), оксид железа в виде гематита ( $d/n= 2,702; 2,211; 1,699$ ).

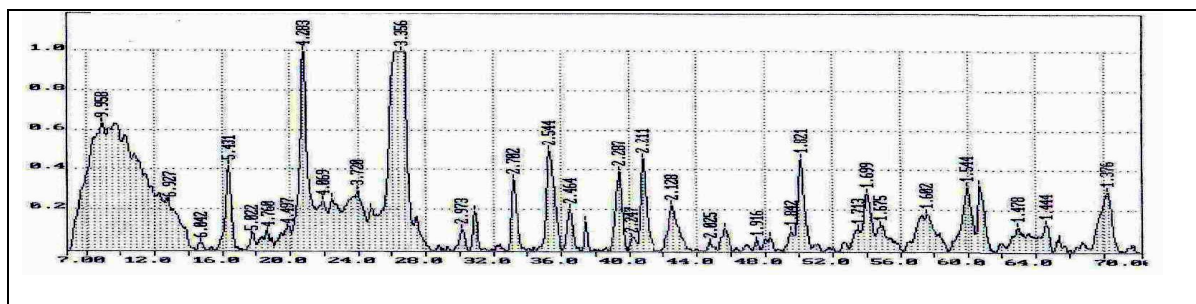


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ золы-уноса (тугуйские угли)

Электронно-микроскопический анализ (ЭМА) (рис. 2) подтверждает результаты рентгенофазового анализа. По ЭМА, зола-унос состоит из стекловидных сфер, размер которых колеблется от 0,25 до 0,001 мм.

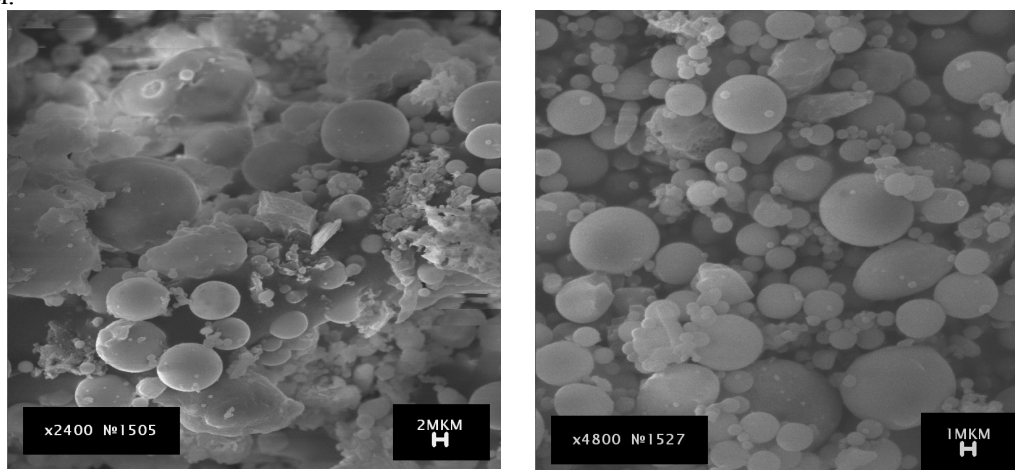


Рис. 2. Электронно-микроскопический анализ золы-уноса

КЗВ претерпевает значительные изменения в процессе механохимической активации, глубина и масштабность которых зависит от способа и продолжительности измельчения, типа измельчителя, механохимической активации и др. Наиболее сильные структурные и химические превращения отмечены в результате механоактивации КЗВ в энергонапряженных аппаратах – в стержневом виброистрателе и планетарной мельнице, где создаются условия больших плотностей энергии в рабочем пространстве, особенно в присутствии воды. Гидромеханоактивация (ГМА) КЗВ интенсифицирует процессы взаимодействия компонентов системы, что в целом ускоряет процессы гидратации и твердения данных вяжущих. В результате ГМА силикат-глыба растворяется с образованием кремнегеля и щелочи, способствующей процессу гидратации золы на стадии измельчения. В результате экспериментальных исследований активности гидромеханоактивированного композиционного зольного вяжущего установлено, что оптимальное содержание щелочного активатора безводного силиката натрия 9-11%, что в свою очередь обеспечивает водостойкость искусственного камня ( $Kp=0,8-0,85$ ) и оптимальное содержание щелочных оксидов, необходимое для растворения кремнезема и алюмосиликатов золы.

На рис. 3-8 представлены результаты исследований по оптимизации состава ячеистого бетона автоклавного твердения. Анализ полученных результатов (рис. 3, 4) показал, что увеличение отношения заполнителя к вяжущему приводит к снижению плотности и прочности бетона: оптимальное со-



отношение равно 0,5-1,0, при котором получен газобетон с маркой по плотности 800 и с маркой по прочности М35. Увеличение количества алюминиевой пудры от 0,06 до 1,2% от массы сухих материалов приводит к снижению средней плотности бетона: на песке – на 5-10%; на молотой золе – на 10-20% (рис. 5, 6). Оптимальное количество Al-пудры для получения бетона с прочностными показателями, соответствующими стандартам, лежит в пределах 0,08-0,1% по массе.

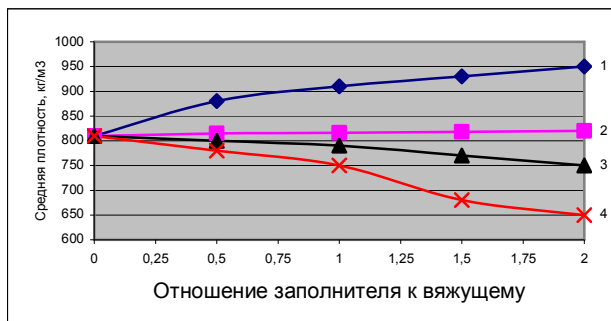
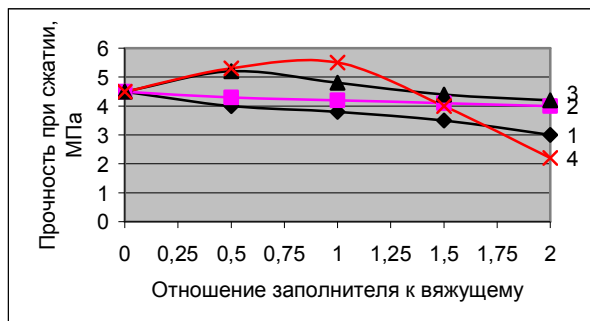


Рис. 3. Влияние отношения заполнителя к вяжущему на прочность газобетона: 1 – заполнитель-песок; 2 – заполнитель-зола-унос, S<sub>уд</sub> = 93 м<sup>2</sup>/кг; 3 – то же, S<sub>уд</sub> = 450 м<sup>2</sup>/кг; 4 – то же, S<sub>уд</sub> = 750 м<sup>2</sup>/кг

Рис. 4. Влияние отношения заполнителя к вяжущему на плотность газобетона: 1 – заполнитель-песок; 2 – заполнитель-зола-унос, S<sub>уд</sub> = 93 м<sup>2</sup>/кг; 3 – то же, S<sub>уд</sub> = 450 м<sup>2</sup>/кг; 4 – то же, S<sub>уд</sub> = 750 м<sup>2</sup>/кг

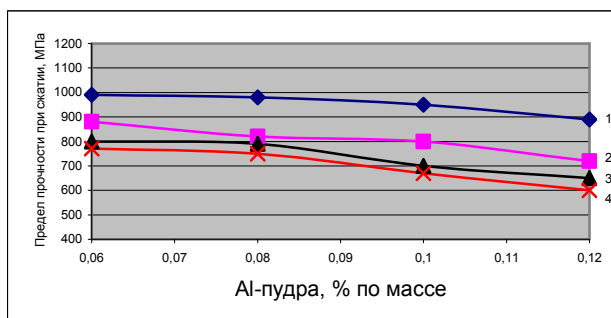
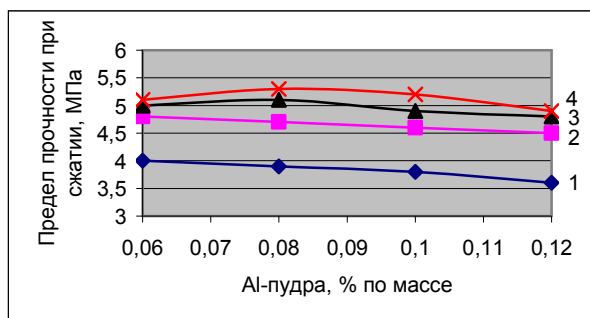


Рис. 5. Влияние расхода Al-пудры на прочность газобетона (обозначение кривых на рис. 3)

Рис. 6. Влияние расхода Al-пудры на плотность газобетона (обозначение кривых на рис. 3)

Макроструктуру и физико-механические свойства ячеистого бетона можно регулировать, меняя водотвердое отношение и, соответственно, текучесть растворной смеси по вискозиметру Суттарда. Из приведенных данных следует (рис. 7, 8), что наиболее высокими показателями прочности при сжатии (3,5-5,0 МПа) и относительно низкой плотностью (750-850 м<sup>3</sup>/кг) характеризуются бетоны при водотвердом отношении 0,40-0,45 (вибротехнология) с использованием как молотой, так и немолотой золы. Исследования показали, что одними из главных условий получения качественной макроструктуры газобетона являются: оптимальная тонкость помола, оптимальное водотвердое отношение, температуры заливки бетонной смеси в формы. Оптимальная температура газосиликатной смеси на основе КЗВ составляет 35-40°С и воздуха 20-22°С.

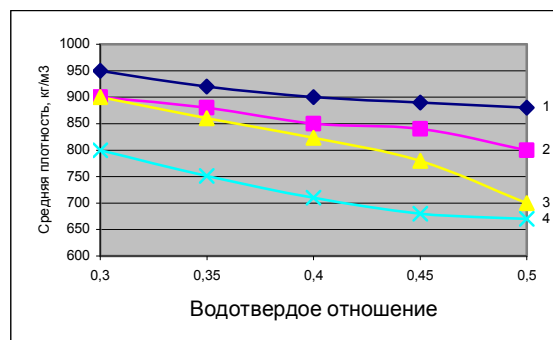
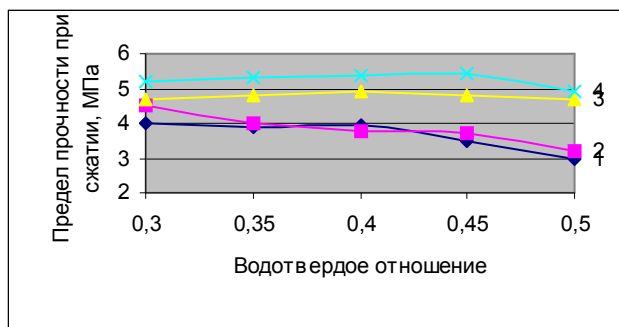


Рис. 7. Влияние водотвердого отношения на прочность газобетона (Обозначение кривых на рис. 3)

Рис. 8. Влияние водотвердого отношения на плотность газобетона (Обозначение кривых на рис. 3)

Результаты получения ячеистого бетона на оптимальных составах композиционного зольного вяжущего представлены в табл. 2. Увеличение степени дисперсности золы как заполнителя не только повышает пластичность смеси, но и плотность, и прочность бетона. Ожидаемого увеличения водопотребности бетонной смеси не произошло, что объясняется, как указывалось ранее, структурой исходной золы, представленной гидрофильными минеральными частицами.

Исследования макроструктуры газобетона на песке и золе с помощью светового микроскопа МБИ-6 показало формирование макроструктуры с большим количеством и равномерно распределенными по объему образца порами небольшого размера 0,5–1,5 мм – 40-50%, пространство между которыми заполнено ячейками меньших размеров. Характеризуя структуру, необходимо отметить наличие мелких пор диаметром 0,5-0,7 мм с высокой степенью однородности. Коэффициент однородности по средней плотности находится в пределах 0,82-0,88.

Таблица 2

Строительно-технические свойства газобетона

Марка газобетона по средней плотности	Марка газобетона по прочности	Класс газобетона по прочности при сжатии	Марка газобетона по морозостойкости	Водопоглощение, % по массе	Коэффициент теплопроводности, Вт/м <sup>2</sup> С
D700	M35	B2,5	F35	25	0,125
D800	M35	B2,5	F35	21	0,139

Параметры пор в структуре газобетона влияет на теплозащитные свойства бетона при его низкой влажности, и, соответственно, и на другие свойства: на равновесную влажность, гигроскопичность, водопоглощение, морозостойкость, а главное – долговечность газобетона. С целью получения равномерно распределенных пор сферического характера в структуре газобетона растворную смесь подвергали обработке ультразвуком с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-А, рабочая частота генератора и излучателя которого составляет 22±1,65 кГц. Электрические колебания частотой 22 кГц, генерируемые транзисторным генератором блока питания, преобразуются пьезострикционным преобразователем излучателя в механические упругие колебания соответствующей частоты, которые воздействуют на диспергируемую среду. Время и интенсивность облучения обуславливает различную степень диспергации обрабатываемого материала. Характеризуя структуру газобетона, обработанного ультразвуком, необходимо отметить увеличение количества мелких пор (на световом микроскопе МБИ-8) диаметром 0,5-0,7 мм с высокой степенью однородности от 35-40% (бетон без обработки) до 50-55% при средней плотности газобетона 800 кг/м<sup>3</sup> (рис. 9). При этом происходит снижение коэффициента теплопроводности газобетона от 0,139-0,140 Вт/м<sup>2</sup>С до 0,135-0,136 Вт/м<sup>2</sup>С.

Были проведены исследования по определению усадочных деформаций и теплопроводности полученных бетонов. Стабилизация усадочных процессов у газобетонов автоклавного твердения на гидромеханоактивированном вяжущем наступает после 120-130 сут хранения. Изменение коэффициента теплопроводности лежит в расширенных пределах λ, Вт/м<sup>2</sup>С – 0,135-0,140 при средней плотности 800 кг/м<sup>3</sup>; 0,132-0,135 при 750 кг/м<sup>3</sup>; 0,125-0,132 при 700 кг/м<sup>3</sup> и 0,118-0,125 при 600 кг/м<sup>3</sup>.

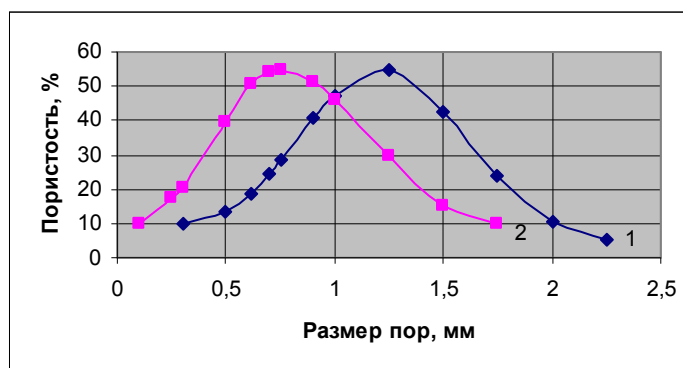


Рис. 9. Кривые нормального распределения пор по объему газобетона. 1 – без использования ультразвуковой диспергации; 2 – с использованием ультразвуковой диспергации

#### Литература

1. Чернышов Е.М., Федин А.А., Потамошнев Н.Д., Кухтин Ю.А. Газосиликат: современная гибкая технология материала и изделий // Строительные материалы. – 2006. – №4. – С. 4-10.

Урханова Лариса Алексеевна, доктор технических наук, профессор, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, 670013, Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40в, т. (3012)431415, urkhanova@mail.ru,

Балханова Елена Дмитриевна, кандидат технических наук, доцент, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, 670013, Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40в, т. (3012)43-14-15, baled67@mail.ru

Хахинов Вячеслав Викторович, доктор химических наук, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

Urkhanova Larisa Alekseevna, Doctor of Technical Sciences, Professor, East-Siberian State University of Technologies and Management, 670013, Ulan-Ude, Kluchevskaya St., 40-a

Balkhanova Elena Dmitrievna, candidat of technical sciences, Assistant Professor, East-Siberian State University of Technologies and Management, 670013, Ulan-Ude, Kluchevskaya St., 40-a

Khakhinov Viacheslav Victorovich, Doctor of Chemistry, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6

УДК 536.21      © Б.Б. Танганов, Т.В. Багаева, И.А. Бубеева, Г.Ф. Ханхасаев, В.Ч.-Д. Гармаев

### **ЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ СТРОИТЕЛЬНЫХ И СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ, ТАРЫ И УПАКОВОК**

*Разработаны установки для измерения коэффициентов теплопроводности строительных, сыпучих материалов, различных упаковок и тары.*

Ключевые слова: *теплопроводность, материалы и изделия строительные.*

V.B. Tanganov, T.V. Bagaeva, I.A. Bubeeva, G.F. Khankhasaev, V.Ch-D. Garmaev

### **SENSITIVE PLANT FOR MEASUREMENT OF THERMAL CONDUCTIVITY OF BUILDING AND LOOSE MATERIALS, PACKAGING AND PACKING**

*Plants for measuring the thermal conductivity coefficient of building, loose materials, different packages and packaging were developed.*

Keywords: *thermal conductivity, building materials and products.*

Существует множество устройств для определения теплопроводности твердых, строительных и сыпучих материалов, использующих различные методы измерения. Для измерения теплопроводности твердых материалов известно устройство, содержащее цилиндрические термоэлектроды, внутри которых помещен электрически изолированный линейный источник тепла, подключенный к источнику питания [1]. Известно устройство для измерения теплопроводности, которым измеряют перепад температур по плоскому образцу, посредством контактирующих с поверхностями измерителей температур [2], а также установка ИТ-1 для определения теплопроводности твердых материалов, состоящая из двух термостатированных верхней и нижней металлических плит размерами 250 x 250 мм, измерителя теплового потока (тепломера), располагаемого между образцом и нижней термостатированной плитой блока задания и регулирования температуры, узла зажима образца и теплоизоляционного кожуха. Образец укладывают на тепломер и плотно прижимают термостатированной плитой. В зависимости от заданной температуры испытаний, устанавливают температуру верхней и нижней термостатированных плит. Теплоизоляционный кожух обеспечивает устранение теплопотерь через торцовые грани образца

Недостатками перечисленных установок являются то, что данные устройства в основном применяются для исследования строительных материалов и не используются для определения коэффициента теплопроводности тары и упаковки.

Наиболее близким техническим решением к данному устройству является установка для определения коэффициента теплопроводности кожи, содержащая средство для измерения теплопроводности, блок регистрации, нагреватель с блоком питания, узел зажима образца и теплоизоляционный материал. Для измерения теплопроводности используется пара термоэлементов, электрически связанных между собой, для обеспечения равномерной теплоотдачи и приема по всей площади испытуемого образца кожи, помещаемого между термоэлементами, при этом тепловой поток направлен сверху вниз, термоэлементы соединены с регистрирующим блоком, в качестве которого применен потенциометр Р37.1 [3]

Работа является продолжением исследований теплопроводности различных веществ, и относится к области тепловых испытаний, а именно к измерению теплопроводности твердых образцов, например, материалов, используемых в производстве различных материалов, тары и упаковки специального назначения. Установка может использоваться для исследований по определению теплопроводности различных строительных материалов и сыпучих материалов, изделий на стеновые панели и блоки из легких бетонов с теплопроводностью от 0,1 до 1,5 Вт/(м×К) и предназначенные для жилых, общественных и производственных зданий.

Технической задачей предлагаемой установки является создание устройства, позволяющего исследовать теплопроводность различных материалов, используемых в производстве упаковочных материалов, проводить научно – исследовательские эксперименты и лабораторные работы по теплофизическим измерениям и применять полученные данные в исследовательских целях. Технический результат модели заключается в относительно быстром и точном получении данных по теплопроводности различных упаковочных материалов с возможностью автоматической регистрации результатов, что позволяет исследовать образцы различной толщины и выполненные из разного сырья.

Указанный технический результат достигается тем, что в переносной универсальной установке для определения теплопроводности материалов, содержащей термодулы, отражатель тепла и теплоулавливатель, соединенные с нагревателем, испытуемый образец, блок управления с переключателем, термометр с жидкокристаллическим экраном, блок питания, прижимной винт, штанги, прижимная подушка, теплоизоляция, согласно модели в качестве средства для измерения теплопроводности использованы термодулы, электрически связанные с блоком питания, которые устанавливаются с разных сторон испытуемого образца, сверху на образец помещается отражатель тепла с канавкой для термодулы, а снизу помещается теплоулавливатель с канавкой для термодулы, вся конструкция фиксируется на прижимной подушке, которая крепится на штангах и сверху придавливается прижимным винтом, размещенным на корпусе с блоком управления.

Новыми элементами в переносной универсальной установке для определения теплопроводности тонкослойных материалов являются:

- установка отражателя тепла с канавкой для термодулы;
- установка теплоулавливателя с канавкой для термодулы;
- фиксация всей конструкции на штангах с прижимным винтом;
- компактное устройство, удобное в использовании при различных перемещениях.

Заявляемая переносная универсальная установка для определения теплопроводности тонкослойных материалов соответствует критериям «новизна», так как заявитель не выявил источники информации по патентной и научно-технической документации, включающие признаки, сходные или эквивалентные с отличительными признаками формулы полезной модели.

Сущность предлагаемой полезной модели поясняется рисунком, где изображена принципиальная схема установки. Предлагаемая переносная универсальная установка для определения теплопроводности материалов состоит из термодулы 1, отражателя тепла 2 и теплоулавливателя 3, электрически связанных с нагревателем 4. Между отражателем тепла 2 и теплоулавливателем 3 с канавками, в которые вставляются термодулы 1, помещается испытуемый образец 5. Данная конструкция помещается на прижимной подушке 6, установленной на штангах 7, и сверху фиксируется прижимным винтом 8. Теплоизоляция 9 препятствует потере тепла в окружающую среду. Блоком управления 10 с помощью переключателя 11 установка приводится в включенное и выключенное состояние. Измеренные данные фиксируются термометром с жидкокристаллическим экраном 12.

Предлагаемая переносная универсальная установка для определения теплопроводности тонкослойных материалов работает следующим образом. Под испытуемый образец 5 помещается термодула 1, которая укладывается в канавку отражателя тепла 2. На образец 5 сверху помещается теплоулавливатель 3, в канавку которого укладывается вторая термодула 1. Вся конструкция помещается на при-

жимной подушке 6, установленной на штангах 7, и сверху фиксируется прижимным винтом 8. Теплоизоляция 9 препятствует потере тепла в окружающую среду. Переключателем 11 блока управления 10 включают нагреватель 4, который подает тепло на отражатель тепла 2. Тепло подаваемое на испытуемый образец 5 и прошедшее через него фиксируется термопарами 1 на термометре с жидкокристаллическим экраном 12.

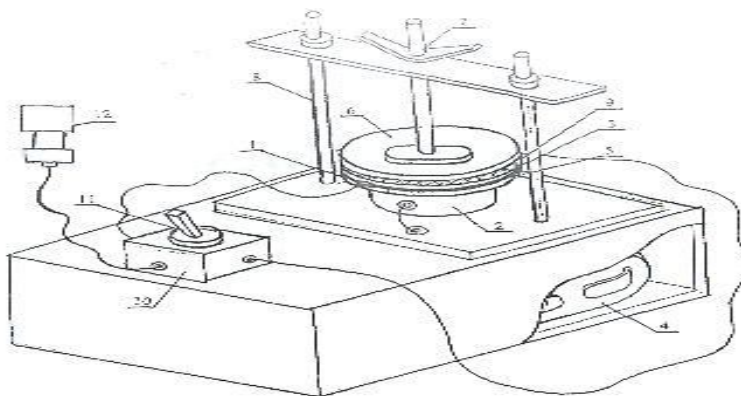


Рис. Переносная установка для определения теплопроводности твердых материалов

Полезная модель является «промышленно применимой», так как может использоваться при проведении научно-исследовательских экспериментов и лабораторных работ по теплофизическим измерениям теплопроводности твердых образцов.

Применительно к строительным материалам, образцы для определения теплопроводности изготавливают в виде пластины размером в плане от  $(20 \pm 1) \times (20 \pm 1)$  мм до  $(30 \pm 1) \times (30 \pm 1)$  мм и толщиной от  $(20 \pm 1)$  мм до  $(50 \pm 1)$  мм. Допускается изготавливать образцы в виде диска диаметром от  $(20 \pm 1)$  мм до  $(30 \pm 1)$  мм. За толщину образца принимают среднее арифметическое значение результатов всех измерений. Размеры образца измеряют линейкой с погрешностью не более 1 мм. Образцы волокнистых и сыпучих материалов помещают в рамку, изготовленную, в зависимости от температуры испытаний, из пластмассы, стеклотекстолита или керамики. Сыпучий материал засыпают с избытком в рамку, установленную на нижний термоэлемент прибора. Материал разравнивают, а излишек удаляют при помощи линейки. Далее образец или рамку с материалом устанавливают между термоэлементами. Расположение образца – горизонтальное. При горизонтальном расположении образца направление теплового потока – сверху вниз.

Устанавливают заданные значения температуры термоэлементов. Перепад температуры на поверхностях образца должен быть  $10-30^\circ\text{C}$  при средней температуре испытания образца от минус  $40$  до плюс  $40^\circ\text{C}$ . Допускается проведение испытаний при перепадах свыше  $30^\circ\text{C}$  при средней температуре испытания образцов более  $40^\circ\text{C}$ . После установления стационарного теплового состояния образца проводят в течение 30 мин последовательно десять измерений термо-ЭДС преобразователей теплового потока и температуры. Тепловое состояние образца считают стационарным, если три последовательных измерения термо-ЭДС от преобразователей теплового потока, производимые через каждые 10 мин, дают отклонения не более 5% их среднего значения. Испытание проводят при температуре нижнего термоэлемента  $(18 \pm 1)^\circ\text{C}$ , верхнего –  $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ . После установления стационарного теплового состояния образца проводят измерения теплового потока и температуры каждые 30 мин. Испытание считают законченным, если три последовательных измерения теплового потока дают отклонение не более 5% среднего значения. Теплопроводность в  $\text{Вт}/(\text{м} \times \text{К})$  вычисляют по формуле:  $\lambda = (q \cdot h) / (S \cdot \Delta T)$ , где  $q_{cp}$  – средняя плотность теплового потока, проходящего через образец,  $\text{Вт}/\text{м}^2$ ;  $h$  – толщина образца, м;  $S$  – площадь области теплообмена,  $\text{м}^2$ ;  $\Delta T$  – перепад температур верхней и нижней поверхностей образца,  $^\circ\text{C}$ .

Среднюю плотность теплового потока рассчитывают как среднее арифметическое значение плотности теплового потока. Предел допускаемой погрешности определения теплопроводности по данному методу – 7%.

Сущность метода заключается в создании теплового потока, направленного перпендикулярно к наибольшим сторонам плоского образца определенной толщины, измерении плотности стационарно-

го теплового потока и температур на противоположных гранях образца. Температура помещения, в котором проводят испытания, должна быть  $(22 \pm 5)^\circ\text{C}$ . При определении теплопроводности сыпучих материалов максимальный размер гранул не должен превышать 20 мм. Образцы, имеющие разнотолщинность и отклонение от плоскостности более 0,5 мм, шлифуют. При теплопроводности выравнивание температур происходит при передаче тепла в одном материале от молекулы к молекуле, без изменения местоположения молекул. Тепло передается за счет энергии колебания лежащих ближе к источнику тепла и поэтому более сильно колеблющихся молекул к соседним слабее колеблющимся молекулам с помощью ударных процессов. Хорошо проводят тепло твердые материалы с большой плотностью, особенно металлы. Плохо проводят тепло дерево, синтетические материалы, пористые строительные материалы. Жидкости и особенно газы тоже плохо проводят тепло, если конвекция затруднена. Материалы, плохо проводящие тепло, в строительстве называются теплоизоляционными материалами. Они применяются для уменьшения потерь энергии. Теплопроводность измеряется в Вт/(м·К).

Теплопроводность снижается тем сильнее,

- чем меньше плотность,
- чем более пористым является материал,
- чем меньше поры,
- чем меньше его влагосодержание.

Таким образом, разработанная установка для определения теплопроводности твердых образцов, например, материалов, используемых в производстве тары и упаковки самых различных вещей, может использоваться для определения теплопроводности различных строительных материалов и сыпучих материалов, например, изделий на стеновые панели и блоки из легких бетонов.

#### Литература

1. А.С. №1221567, МПК G01N25/18. – БИ № 12. – 1986.
2. А.С. №1561025, МПК G01N25/18. – БИ. №16. – 1990.
3. Паспорт к установке для испытания образцов строительных материалов на теплопроводность ИТ-1, МВ и ССО РФ. – ВСТИ. – 1989.
4. Патент №60728, МПК G01N25/18. – БИ. №3. – 2007.

Танганов Борис Бадмаевич, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой неорганической и аналитической химии, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, 670013, Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40в.

Багаева Татьяна Васильевна, кандидат технических наук, кафедра неорганической и аналитической химии, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, 670013, Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40в.

Бубеева Ирина Алексеевна, кандидат технических наук, доцент, кафедра неорганической и аналитической химии, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, 670013, Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40в.

Ханхасаев Георгий Федотович, доктор технических наук, профессор, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, 670013, Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40в.

Гармаев Владимир Чимит-Доржиевич, инженер, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, 670013, Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40в.

Tanganov Boric Badmaevich, Doctor of Chemistry, Professor, Head of Chair of Inorganic and Analytical Chemistry, East-Siberian State University of Technologies and Management, 670013, Ulan-Ude, Kluchevskaya St., 40v.

Bagaeva Tatayna Vasilevna, candidate of technical sciences, Chair of Inorganic and Analytical Chemistry, East-Siberian State University of Technologies and Management, 670013, Ulan-Ude, Kluchevskaya St., 40v.

Bubeeva Irina Alekseevna, candidate of technical sciences, associate professor, Chair of Inorganic and Analytical Chemistry, East-Siberian State University of Technologies and Management, 670013, Ulan-Ude, Kluchevskaya St., 40v.

Khakhasaev Georgiy Fedotovich, Doctor of Technical Sciences, Professor, Chair of Inorganic and Analytical Chemistry, East-Siberian State University of Technologies and Management, 670013, Ulan-Ude, Kluchevskaya St., 40v.

Garmaev Vladimir Chimit-Dorgievich, engineer, Chair of Inorganic and Analytical Chemistry, East-Siberian State University of Technologies and Management, 670013, Ulan-Ude, Kluchevskaya St., 40v.

## СТРОИТЕЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДОБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

*Рассмотрена возможность использования полимеров на основе полиамидобензимидазолов в качестве строительных термостойких пленочных материалов.*

Ключевые слова: *термостойкость, строительные материалы*

V.V. Khakhinov

### BUILDING COMPOSITIONAL MATERIALS BASED ON POLYAMIDOBENZIMIDAZOLES

*Possibility to use polymers based on polyamidobenzimidazoles as building thermoresistant materials was observed.*

Keywords: *thermoresistance, building thermoresistant materials*

Современные композиционные полимерные материалы нашли широкое применение в строительных и отделочных изделиях, пленочных покрытиях. Преимуществом таких материалов является повышенная стойкость к агрессивным средам, износостойкость, устойчивость к резким перепадам температур и рядом других не менее важных свойств. Однако, большинство полимерных материалов имеют низкую тепло- и термостойкость, малую поверхностную твердость и высокий коэффициент термического расширения, повышенную ползучесть. Существенным недостатком является их горючесть, к малоизученным свойствам следует отнести их эксплуатационную долговечность, особенно в условиях резкого перепада температур.

В этой связи представляет интерес применение гетероцепных полимеров, которые дают промышленности новые виды материалов, свободных от вышеперечисленных недостатков. Из наиболее известных тепло-, термо-, холодо-, химстойкими свойствами обладают полигетероарилены [1]. Были исследованы композиционные материалы на основе полиамидобензимидазолов (ПАБИ) полученных из 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида, дифенилового оксида адипиновой кислоты и  $\epsilon$ -капролактама с 1% вес. сажи методом прямого прессования. Пленочные материалы изготовлены методом полива из 10-12%-ных растворов ПАБИ.

Для повышения стабильности материала к воздействию высоких температур была исследована композиция полибисмалеимида (ПБМИ) и 5-15 масс.% наполнителя, в качестве последнего использовали угольную пыль (фракция 2-40 мкм). Согласно данным технического и петрографического анализов, угольная пыль содержит 45-75 масс.% витрена, 15-45 масс.% фюзена с зольностью до 10 масс.%. Композицию ПБМИ (ТУ-605-23-12-59-84) с угольной пылью (дисперсностью 5-14, 19, 35-40, 38 мкм) готовили сухим перемешиванием компонентов в механическом диспергаторе при скорости ротора 900 об/мин. Образцы прессовали на гидравлическом прессе в разъемной пресс-форме при температуре 100-120°C и удельном давлении 25-30 МПа с последующим отверждением при 200°C в течение 12 ч.

Климатическую устойчивость полимерных материалов оценивали по существующим в настоящее время ГОСТам, по изменению физико-механических свойств в процессе старения в конкретных климатических условиях. Количественным показателем старения является коэффициент сохранения  $K_t = x_t/x_0$  где  $x_0$ ,  $x_t$  – значения параметра материала до и после испытания. Композиционные и пленочные полимерные материалы экспонировали в естественных условиях холодного климата на полигоне г. Якутска в течение трех лет. Механические испытания проведены на универсальной разрывной машине "Instron" 1195.

В табл. 1 приведены составы полимерной композиции при различных соотношениях ее компонентов и их сравнительные показатели термостойкости. Исследовано влияние дисперсности наполнителя на термостойкость полимерной композиции (оптимальный состав содержания наполнителя 10 масс.%). Как видно, термостойкость полимера возрастает с добавками стабилизатора на 40-50°. Более эффективно работа стабилизатора проявляется при воздействии высоких температур в процессе длительного старения прессованных образцов при 200°C, что подтверждаются расчетами энергии активации данных процессов. Так, разрушающее напряжение при изгибе без добавки стабилизато-

ра снижается на 30% после 500 ч выдерживания, тогда как введение угольной пыли (15 масс.%, дисперсность 35-40 мкм) позволяет сохранить 90% исходных механических показателей.

Таблица 1

*Состав полимерной композиции и их сравнительные показатели термостойкости*

Содержание ПБМИ, масс.%	Содержание угольной пыли, масс.%	$T_{разл.}, ^\circ C$	$E_{эфф.}, кДж/моль$
100	-	260	178,4
98	2	270	180,1
95	5	290	205,2
90	10	310	212,0
85	15	290	212,7
80	20	285	202,8
60	40	240	167,6

Полимерные материалы разрушаются гораздо интенсивнее при резких перепадах температур, чем в стационарных условиях. Проведены испытания композиционных материалов на основе ПАБИ с добавками угольной сажи, полученные путем прессования в различных массовых соотношениях. Образцы экспонировались в естественных условиях перепада температур от  $-40^\circ C$  до  $+40^\circ C$ , в течение трех лет и сравнивались с промышленным полиамидом-6 (ПА-6). В процессе старения полимерных композиций были отслежены следующие характеристики: молекулярная масса (приведенная вязкость растворов полимеров), разрушающее напряжение при растяжении, относительное удлинение при разрыве, снимались кривые термогравиметрического анализа и ИК-спектры.

В табл. 2 приведены данные по изменению прочностных свойств исследованных композиций, которые показывают стабилизирующий эффект в сравнениями с композициями без добавок углеродной сажи. Необходимо отметить, что внешний вид образцов ПАБИ в течение трех лет не изменился, а у ПА-6 через полгода на поверхности появились трещины. Исходя из того, что ПА-6 представляет собой сополимер на основе поликапроамида можно сделать вывод о положительном влиянии бензимидазольных фрагментов на физико-химические и механо-прочностные свойства ПАБИ.

Таблица 2

*Состав полимерной композиции и изменение прочностных показателей*

Композиция	Время вы- держки, мес.	Прочностные показатели			
		$\sigma_p, МПа$	$K\sigma_p$	$\epsilon_p, \%$	$K\epsilon_p$
ПАБИ	0	51,8	1,00	3,5	1,00
ПАБИ + С		63,2	1,00	3,45	1,00
ПАБИ	6	53,2	1,03	3,4	0,97
ПАБИ + С		64,8	1,03	3,7	1,07
ПАБИ	12	51,0	0,98	2,0	0,57
ПАБИ + С		62,5	0,99	4,0	1,16
ПАБИ	24	63,3	1,22	2,0	0,57
ПАБИ + С		73,0	1,15	2,45	0,71
ПАБИ	36	58,4	1,13	2,45	0,70
ПАБИ + С		63,6	1,00	3,2	0,93

Количество сажи составляло 1 вес.%;  $K$  – коэффициент сохранения свойств,  $K = A/A_0$ ;  $A_0$  – величина показателя до экспозиции,  $A$  – после экспозиции



Как видно композиции с наличием сажи имеют более стабильные характеристики показателей. Величина разрушающего напряжения ПАБИ с добавками стабилизатора практически не изменяется за три года. У промышленного ПА-6 происходит снижение данного показателя через два года на 40%, после трех лет на 70%. Изменение относительного удлинения при разрыве свидетельствует о том, что у композиций без добавок стабилизатора данные показатели довольно резко снижаются за первый год и далее сохраняются примерно на одном уровне. У композиций с добавками стабилизатора лишь после первого года начинает падать и через три года изменяются не более чем на 20%. Показатели относительного удлинения при разрыве ПА-6 начинают стабильно изменяться в сторону уменьшения сразу же после начала экспонирования.

Таким образом, композиционные материалы на основе полиамидобензимидазолов являются перспективными для строительных целей.

#### Литература

1. Ильина О.М., Хахинов В.В. Термические свойства полимерных материалов на основе полибензимидазолов // Строительные материалы. – 2004. – №7. – С. 64-65.

Хахинов Вячеслав Викторович, доктор химических наук, Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, khakhinov@mail.ru

Khakhinov Vyacheslav Victorovich, Doctor of Chemistry, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6

УДК 624

© И.А. Иванов, Б.К. Сергеев

### **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В БЕТОНЕ МОНОЛИТНЫХ КОНСТРУКЦИЙ**

*Исследованы физико-химические свойства бетона при низких температурах.*

Ключевые слова: бетон, монолитные конструкции.

I.A. Ivanov, B.K. Sergeev

### PHYSICAL-CHEMICAL PROCESSES IN THE CONCRETE OF MONOLITHIC CONSTRUCTIONS

*Physical-chemical properties of concrete at low temperatures were investigated.*

Keywords: concrete, monolithic constructions.

В настоящее время одним из самых экономичных, быстрых и перспективных, с точки зрения решения архитектурно-строительных задач, является монолитное домостроение. Строительство зданий монолитным способом завоевало заслуженную популярность за рубежом. Свыше 70% зданий возводится этим способом. В нашей же стране монолитное домостроение применяется в три раза реже. Энергичное развитие монолитного домостроения в ряде случаев сдерживается тем, что на значительной части территории страны в течении 6 и более месяцев преобладают отрицательные температуры воздуха, и проведение строительных работ в этих условиях требует использования различных противоморозных добавок, или одного из методов зимнего бетонирования с прогревом бетона, или применения специальных вяжущих.

Задачей исследования было с помощью комплексных физико-химических методов изучить влияние различных способов выдерживания в зимнее время на структуру и свойства цементного камня и бетона.

Известно, что при температуре +5°C бетонные смеси резко снижают набор прочности. Все реакции гидратации замедляются. При температуре ниже 0°C химически несвязанная вода превращается в лед и увеличивается в объеме на 9,7%. В результате в бетоне возникают напряжения, разрушающие его структуру. Замерзший бетон обладает высокой прочностью, но только за счет сцепления замерзшей воды. При оттаивании процесс гидратации возобновляется, но из-за нарушений структуры бетон не может набрать проектной прочности, т.е. его прочность значительно ниже, чем прочность бетона, не подвергавшегося замерзанию. Экспериментами установлено, что на процесс набора прочности бе-

тона существенно влияют условия твердения. Если бетон до замерзания наберет 30-50% прочности от проектной, то дальнейшее воздействие низких температур не влияет на его физико-механические характеристики.

При визуальном осмотре и при изучении образцов с помощью бинокулярной лупы МБС-2 можно видеть, что контакт разных заполнителей с цементным камнем различный. У крупных обломков с ровными гладкими краями, как правило, наблюдается плохое сцепление с цементным камнем, вокруг них развиваются трещины отслоения, на поверхности заполнителя можно видеть светлые известковые пленки. Обломки, имеющие неровные, зубчатые края, обладают более хорошим сцеплением с цементным камнем, контакт между ними плотный. При изучении прозрачных шлифов при увеличении 56\*, 72\* можно наблюдать, что трещины развиваются по контакту крупного заполнителя, затем переходят в цементирующую массу, используя наиболее ослабленные места контакта мелкого заполнителя с цементным камнем. При возведении монолитных конструкций в зимнее время в целях предотвращения преждевременного замораживания бетона применяют различные виды опалубки, утепления и греющие элементы. Однако влияние их при всех прочих равных условиях на характер охлаждения бетона мало изучено.

Экспериментальные исследования характера охлаждения бетона проводились на образцах-моделях в зависимости от вида опалубки на строительной площадке в зимнее время. Температура смеси в момент укладки составляла 10-20°C. Бетонные образцы-модели отличались между собой типом опалубки и утепления. Анализ распределения температуры в бетоне образцов-моделей с воздушной прослойкой показывает, что в течение 7 ч после укладки бетонной смеси в холодную опалубку и на холодное основание температура ее резко понижается: достигает 4°C вблизи основания, 11,5°C в средней части опалубки, 10°C в верхней части образца модели. После 13 ч с момента укладки температура бетона в центре понижается до 13°C, а в металлической опалубке в этот момент температура понижается до 7°C и в некоторых точках наблюдается процесс последовательного замерзания по сечению образца, и уже после 23 ч выдерживая при температуре наружного воздуха 11°C в образце модели полностью замерзает.

В результате тщательного обследования микроскопом ПМБ-2 были выявлены вертикальные трещины на поверхности образца. Образование трещин можно объяснить замерзанием образца модели на раннем этапе, когда твердые частицы, составляющие бетон, еще не соединены в единое целое и фактически разобщены тонкими водяными пленками. При действии отрицательной температуры на свежий бетон вода начинает замерзать, тем самым разобщенные твердые частицы соединяются в единую монолитную систему льдом. Процесс замерзания происходит постепенно от периферии к ядру конструкции, замыкая внутренний объем. Дальнейшее замерзание вследствие расширения материала приводит к повышению давления, могущего достигнуть величины, равной 250 МПа во внутреннем замкнутом объеме. Наружные замерзшие слои бетона вследствие этого начинают работать на растяжение, в результате чего образуются трещины в поверхностных слоях образца. Температура бетона после укладки у холодного основания остается пониженной по сравнению с температурой в средней и верхней части образца, хотя скорости дальнейшего охлаждения в них практически одинаковы.

В металлической опалубке с воздушной прослойкой полное замерзание наступает после 31 ч выдерживания, причем в период остывания бетона в образце-модели наблюдается выделение экзотермического тепла. Воздушная прослойка опалубки создает благоприятные условия твердения бетона. Тем самым способствует росту его прочности и влияет на сроки распалубки конструкций в зимнее время. Прочность бетона на поверхности образца, выдержанного в металлической опалубке определялась склерометрическим методом после 47 ч выдерживания (в замороженном состоянии) и составляла 53% от R-28, а прочность бетона на поверхности образца, выдержанного в металлической опалубке с воздушной прослойкой, соответственно 61% от R-28.

Изучение характера формирования температурного поля в бетоне и продолжительность остывания образца-модели в фанерной опалубке показывает, что скорость изменения температуры значительно понижается. Продолжительность охлаждения увеличивается, и создаются более благоприятные условия для твердения бетона при положительных температурах. Градиент температуры по сечению образца в фанерной опалубке маленький и значительно отличается от такого в образцах, выдерживавшихся в металлических опалубках, особенно на начальном этапе наблюдения. Тепловыделение бетона увеличивает продолжительность охлаждения образца. Полное замерзание бетона об-

разцов в фанерной опалубке происходит через 40 ч. После укладки смеси. Прочность бетона после 47 ч. Выдерживания составила 43% от R-28.

Анализ продолжительности остывания и характера формирования температурного поля в бетоне образцов, выдерживавшихся в фанерной опалубке с воздушной прослойкой, показывает, что изменение температуры несколько замедляется, особенно в средней и верхней части образца. Первые 2 ч после укладки у холодного основания наблюдается интенсивное охлаждение, после чего скорость уменьшается. Бетон в образце даже после 46 ч выдерживания имеет низкую положительную температуру, и прочность бетона в таком состоянии составила 16% R-28 толщиной 5 см.

Экспериментальные данные показали, что наиболее благоприятные условия твердения бетона создает фанерная опалубка с утеплителем из стекловаты толщиной 5 см. Утепленная опалубка не только замедляет скорость охлаждения, но и благоприятствует тепловыделению бетона. Наиболее интенсивное выделение тепла имеет место в средней части образца: в течение 27 ч температура достигает максимального значения 22,5°C. Прочность бетона в поверхностном слое образца после 47 ч. Выдерживания составила более 50% от R-28.

### **Выводы**

Применение металлической опалубки для конструкций средней массивности приводит к быстрому охлаждению бетона. Ранее замораживание его может являться причиной возникновения трещин.

Использование опалубок с воздушной прослойкой удлиняет продолжительность остывания бетона.

Утепленная опалубка является более эффективной, создает благоприятные условия твердения бетона, способствует сокращению срока распалубки конструкций в условиях отрицательных температур.

Иванов Игорь Алексеевич, доктор технических наук, кафедра промышленного и гражданского строительства, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, 670013, Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40в

Сергеев Баир Карлович, аспирант, кафедра промышленного и гражданского строительства, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, 670013, Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40в

Ivanov Igor Alekseevich, Doctor of Technical Sciences, East-Siberian State University of Technologies and Management, 670013, Ulan-Ude, Kluchevskaya St., 40в

Sergeev Bair Karlovich, postgraduate, East-Siberian State University of Technologies and Management, 670013, Ulan-Ude, Kluchevskaya St., 40в

**ВЫВОД УРАВНЕНИЯ ВЯЗКОСТИ В РАМКАХ МОДЕЛИ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ**

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта БГУ «Лучшая научная школа»*

*Из модели возбужденного состояния получено уравнение вязкости, которое совпадает с известным соотношением Дулиттла для вязкости стеклообразующих жидкостей.*

Ключевые слова: вязкость, модель возбужденного состояния, уравнение Дулиттла.

B.D. Sanditov, S.Sh. Sangadiev

**DERIVATION OF VISCOSITY EQUATION OF THE EXCITED STATES MODELS**

*Viscosity equation was derived from the model of the excited state that coincides with the famous formula of Doolittle viscosity of glass-forming liquids.*

Keywords: viscosity, the model of the excited state, the equation of Doolittle.

В молекулярно-кинетических процессах в жидкостях и стеклах важную роль играет локальная предельная упругая деформация межатомной связи  $\Delta r_m$ , обусловленная критическим смещением кинетической единицы из равновесного положения  $r_m$ , соответствующим максимуму силы межатомного притяжения. Кинетическая единица (атом, молекула), способная к такому критическому смещению – делокализации, названа возбужденным атомом, а сам подход – моделью возбужденного состояния (моделью делокализованных атомов) [1, 2].

Вероятность критического смещения (возбуждения) атома определяется по формуле [3]

$$W = \exp\left(-\frac{\Delta v_e}{v_f}\right), \tag{1}$$

$$\Delta v_e = \pi d^2 \Delta r_m, \tag{2}$$

где  $\Delta v_e$  – элементарный флуктуационный объем, необходимый для возбуждения атома,  $v_f = (\Delta V_e/N)$  – средний флуктуационный объем, приходящийся на частицу,  $\pi d^2$  – площадь эффективного сечения атома.

Настоящее сообщение посвящено выводу уравнения вязкости на основе соотношения (1) с привлечением известных положений молекулярной физики жидкостей [4].

Согласно уравнению Стокса-Эйнштейна, вязкость  $\eta$  выражается через коэффициент самодиффузии  $D=gdvW$  следующим образом

$$\eta = \frac{kT}{3\pi dD} = \frac{kT}{3\pi d^2 gv} \cdot \frac{1}{W}, \tag{3}$$

где  $g$  – геометрический фактор,  $d$  – диаметр кинетической единицы,  $v$  – газовая кинетическая скорость,  $v = \sqrt{3kT/m}$ ,  $m$  – масса кинетической единицы.

Подставив в равенство (3) величину  $W$  из соотношения (1), получаем уравнение вязкости в виде

$$\eta = A \exp\left(\frac{\Delta v_e}{v_f}\right), \tag{4}$$

$$A = (mk/3)^{1/2} / 3\pi d^2 g. \tag{5}$$

Элементарный объем  $\Delta v_e$ , необходимый для критического смещения атома, в равенстве (2) по порядку величины совпадает с объемом атома  $\Delta v_e \approx v_0$ . Поэтому величина

$$V_0 = N\Delta v_e \approx Nv_0 \tag{6}$$

представляет собой объем системы в отсутствие флуктуационного объема и выполняет роль "занятого" объема в определении флуктуационного свободного объема аморфных сред [4, 5]

$$V_f = V - V_0$$

В самом деле, ранее было развито представление о том, что флуктуационный объем  $\Delta V_e = N_e \Delta v_e = N_e v_f$ , где  $N_e$  – число возбужденных (делокализованных) атомов, совпадает с флуктуационным свободным объемом  $\Delta V_e = V_f$ , а элементарный объем возбуждения атома  $\Delta v_e$  – с объемом флуктуационной дырки  $\Delta v_e = v_h$  [3]. Объем дырки  $v_h$ , куда может перескочить соседний атом, фактически совпадает с объемом атома  $v_h \approx v_0$ . Элементарный объем  $\Delta v_e$  в модели возбужденного состояния [2, 3] можно рассматривать как объем флуктуационной дырки, куда может сместиться атом.

Из приведенных соображений следует, что полученное уравнение вязкости (4) с точностью до коэффициента  $B$  совпадает с известным уравнением Дулитла [4, 6]

$$\eta = A \exp \left( B \frac{V_0}{V_f} \right), \quad (7)$$

где  $B$  – коэффициент порядка единицы, учитывающий перекрытие дырок ( $0 < B < 1$ ),  $V_f$  – флуктуационный свободный объем,  $V_0$  – объем системы в отсутствие флуктуационного свободного объема (занятый объем).

Таким образом, из модели возбужденного состояния [2, 3] можно вывести уравнение Дулитла (7), получившее широкое распространение в физике жидкостей, стекол [4] и аморфных полимеров.

#### Литература

1. Сандитов Д.С. Условие стеклования жидкостей и критерий плавления Линдемана в модели возбужденного состояния // Докл. РАН. – 2003. – Т.390, №2. – С. 209-213.
2. Сандитов Д.С. Модель возбужденного состояния и элементарный акт процесса размягчения стеклообразных твердых тел // ЖЭТФ. – 2009. – Т.135, Вып.1. – С. 108-121.
3. Сандитов Д.С., Сангадиев С.Ш., Мантатов В.В. Модель возбужденного состояния и дырочная теория жидкостей и стекол // Вестник Бурятского государственного университета. – 2011. – Вып.3. – С. 144-159.
4. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. – Новосибирск: Наука, 1982. – 259 с.
5. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. – М.: ИЛ, 1963. – 535 с.
6. Doolittle A.K. Studies in Newtonian flow. II. The dependence of the viscosity of liquids on free space. // J. Appl. Phys. – 1951. – V.22, №12. – P. 1471-1475.

Сандитов Баир Дамбаевич, кандидат технических наук, Бурятский госуниверситет, sanditov@bsu.ru

Сангадиев Сергей Шойжинимаевич, кандидат физико-математических наук, доцент, Бурятский госуниверситет, sanser@mail.ru

Sanditov Bair Dambaevich, candidate of technical sciences, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24a

Sangadiev Sergey Shoizhinimaevich, candidate of physical-mathematical sciences, Buryat State University

УДК 534.2

© С.Ш. Сангадиев

## ЭНЕРГИЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ АТОМА В СТЕКЛАХ

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта БГУ «Лучшая научная школа»*

*Расчет энергии критического смещения атома как работы предельной упругой деформации межатомной связи в упругой сплошной среде находится в удовлетворительном согласии с результатами расчета по формуле модели возбужденного состояния.*

Ключевые слова: энергия возбуждения атома, модель возбужденного состояния.

S.Sh. Sangadiev

## EXCITATION ENERGY OF ATOM IN GLASSES

*The energy of the critical atom displacement as the limiting elastic deformation of the interatomic bond in an elastic solid medium is in satisfactory agreement with the results calculated by the excited state model formula.*

Keywords: atom excitation energy, excited state model.

В элементарных актах ряда молекулярно-кинетических процессов в жидкостях и стеклах важную роль может сыграть локальная предельная упругая деформация межатомной связи  $\Delta r_m$ , обусловленная флуктуационным критическим смещением кинетической единицы  $\Delta r_m$  из равновесного положения до точки, соответствующей максимуму силы межатомного притяжения. Кинетическая единица (атом, группа атомов), способная к такому критическому смещению – делокализации, названа "возбужденным атомом", а сам подход – моделью возбужденного состояния (моделью делокализованных атомов) [1]. Под "делокализацией атома" подразумевается его значительное отклонение из равновесного положения (характерное для процессов типа структурной релаксации), а не потеря локализации при небольших тепловых колебаниях около положения равновесия.

Энергия возбуждения (критического смещения) атома  $\Delta \epsilon_e$  и элементарный флуктуационный объем  $\Delta v_e = \pi d^2 \Delta r_m$ , необходимый для возбуждения атома, определяются следующими соотношениями [1, 2]

$$\Delta \epsilon_e = RT_g \ln(1/f_g) \tag{1}$$

$$\Delta v_e = \frac{3(1-2\mu)RT_g}{f_g E} \tag{2}$$

где  $R$  – газовая постоянная,  $T_g$  – температура стеклования,  $f_g$  – доля флуктуационного объема системы, замороженная при температуре стеклования,  $\mu$  – коэффициент Пуассона,  $E$  – мгновенный модуль упругости при одноосной деформации,  $\pi d^2$  – площадь эффективного сечения атома.

Флуктуационный объем аморфных сред  $\Delta V_e$  обусловлен критическими флуктуационными отклонениями частиц из равновесных положений

$$\Delta V_e = N_e \Delta v_e$$

Здесь  $N_e$  – число возбужденных (делокализованных) атомов. Его объемная доля при температуре стеклования  $f_g = (\Delta V_e/V)_{T_g}$  определяется из данных о вязкости вблизи  $T_g$ :  $f_g \approx \text{const} \approx 0.02-0.03$  (табл.) [1].

Настоящее сообщение посвящено оценке энергии делокализации атома  $\Delta \epsilon_e$  как работы предельной упругой деформации межатомной связи  $\Delta r_m$  в упругой сплошной среде.

Таблица

Сравнение результатов расчета энергии возбуждения атома  $\Delta \epsilon_e$  по формулам (1) и (8)

стекло	$T_g$ , К	$f_g$	$\mu$	$E \cdot 10^7$ , Па	$\Delta v_e$ , см <sup>3</sup> /моль	$\Delta \epsilon_e$ , кДж/моль	
						(1)	(8)
16Na <sub>2</sub> O·84SiO <sub>2</sub>	703	0.026	0.218	6027	6.3	23.3	21.3
20Na <sub>2</sub> O·80SiO <sub>2</sub>	740	0.026	0.235	5647	6.7	21.9	22.4
33.3Na <sub>2</sub> O·66.7SiO <sub>2</sub>	744	0.028	0.255	5879	5.5	17.7	22.1
10Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·90NaPO <sub>3</sub>	451	0.014	0.300	4061	7.9	15.1	15.9
20Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·80NaPO <sub>3</sub>	447	0.013	0.303	4130	8.2	15.7	16.1
30Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·70NaPO <sub>3</sub>	429	0.014	0.304	4150	7.2	13.9	15.2
БК4	478	0.024	0.255	7032	3.5	13.3	14.8
БК10	501	0.026	0.244	7343	3.3	13.9	15.2
БФ12	400	0.023	0.243	6115	3.6	12.7	12.5
ТФ1	370	0.027	0.227	5368	3.5	11.1	11.1
ТФ10	357	0.025	0.245	5422	3.3	10.2	10.9
ОФ1	385	0.026	0.225	5312	3.8	12.2	11.7

### Теоретическая часть

Указанная работа деформации идет на приращение упругой энергии связи

$$\Delta \epsilon_e = \frac{k(\Delta r_m)^2}{2} \tag{3}$$

где  $k$  – коэффициент упругости, который можно выразить через модуль упругости при одноосной деформации  $E$

$$E \cong \frac{k}{r_0} \tag{4}$$

$r_0$  – межатомное равновесное расстояние.

Полагаем, что закон Гука в первом приближении справедлив вплоть до предельной деформации  $\Delta r_m$ , а также допускаем, что критическое локальное смещение атома может происходить при постоянном объеме системы, без его приращения.

Умножив и разделив на площадь эффективного сечения атома  $r_0^2$ , формулу упругой энергии предельно растянутой межатомной связи (3) представим в виде

$$\Delta \varepsilon_e = \frac{1}{2} \left( \frac{k}{r_0} \right) \left( \frac{\Delta r_m}{r_0} \right) (r_0^2 \Delta r_m) = \frac{1}{2} E \left( \frac{1}{6\gamma} \right) \Delta v_e, \quad (5)$$

где учтено, что произведение площади сечения атома  $r_0^2$  на его критическое смещение  $\Delta r_m$  имеет смысл элементарного объема  $\Delta v_e$ , необходимого для возбуждения атома [1],

$$\Delta v_e \cong r_0^2 \Delta r_m,$$

а относительная предельная деформация связи между атомами ( $\Delta r_m/r_0$ ) выражается через параметр Грюнайзена  $\gamma$  [3, 4]

$$\frac{\Delta r_m}{r_0} \cong \frac{1}{6\gamma}. \quad (6)$$

Принято также во внимание связь между  $k$  и  $E$  в виде (4).

Используя для  $\gamma$  соотношение Беломестных-Теслевой [5]

$$\gamma = \frac{3}{2} \left( \frac{1+\mu}{2-3\mu} \right), \quad (7)$$

равенство (5) приводим окончательно к следующему виду

$$\Delta \varepsilon_e = \frac{(2-3\mu)}{18(1+\mu)} E \Delta v_e \quad (8)$$

Как видим, с этой точки зрения энергия критического смещения атома  $\Delta \varepsilon_e$  оказывается функцией параметров теории упругого континуума  $E$  и  $\mu$ .

#### Сравнение с экспериментом. Обсуждение результатов

Оценка  $\Delta \varepsilon_e$  по формуле (8) из данных о модуле упругости  $E$ , коэффициенте Пуассона  $\mu$  и об элементарном объеме  $\Delta v_e$ , вычисленном с помощью соотношения (2), для ряда стекол (табл.), в частности, для натриевосиликатного стекла (20 мол.%  $\text{Na}_2\text{O}$ ),

$$\Delta \varepsilon_e = \frac{(2-3\mu)}{18(1+\mu)} E \Delta v_e = 21.9 \text{ кДж / моль}$$

находится в удовлетворительном согласии с расчетом  $\Delta \varepsilon_e$  по уравнению модели возбужденного состояния (1)

$$\Delta \varepsilon_e = RT_g \ln(1/f_g) = 22,4 \text{ кДж/моль}$$

Немиловым [6] предложено обоснование сочетания континуальных теорий (теорий упругости и гидродинамики) и молекулярно-кинетических (дискретных) моделей при анализе вязкого течения и стеклования жидкостей. Развито представление о том, что "смещения частиц при преодолении потенциальных барьеров есть реальные молекулярные процессы, сводящиеся к локальным возбуждениям (локальным упругим деформациям). Окружающая среда реагирует на такое возмущение как непрерывный упругий континуум, в котором тензоры упругих напряжений и деформаций описываются в рамках теории сплошной среды – теории упругого (или вязкого) континуума [6]".

На наш взгляд, модель возбужденного состояния с некоторой натяжкой вписывается в данную концепцию. Критическое смещение атома, соответствующее максимуму силы межатомного притяжения, можно рассматривать как локальное возбуждение (локальную упругую деформацию) в упругой сплошной среде. Тогда становится понятным, почему дискретные микроскопические параметры модели оказываются связанными с модулем упругости и коэффициентом Пуассона.

В теории Немилова [6] атом взбирается на вершину потенциального барьера, т.е. он смещается из равновесного положения до точки, соответствующей вершине барьера. А в нашей модели атом смещается до точки перегиба кривой потенциала. Кроме того, в модели возбужденного состояния положение максимума силы межатомного притяжения  $F_m$ , соответствующее критическому смещению атома  $\Delta r_m$ , сильно зависит от вида потенциала взаимодействия атомов, тогда как в теории Немилова

[6] расчеты не зависят от формы потенциала, ибо никакие сомножители, содержащие коэффициент Пуассона, в его теорию не входят.

В развиваемой нами модели в явном виде не учитывается коллективный характер взаимодействия атомов. В дальнейшем от рассмотрения деформации одиночной межатомной связи необходимо переходить к подходу типа дилатонной модели [7, 8], в которой твердое тело выступает как совокупность взаимодействующих фононов. Дилатоном называется микрообласть структуры с растянутыми связями. Его линейный размер определяется длиной свободного пробега фононов [7].

Дилатонная модель предложена с целью интерпретации разрыва межатомной связи и зарождения зародыша микротрещины. Тем не менее, считаем, что для развития модели возбужденного состояния можно привлекать те положения дилатонной модели, которые относятся к предразрывному подготовительному этапу. Вследствие пониженной плотности дилатоны оказываются ловушками для фононов. Как показано авторами [7, 8], при благоприятных условиях они могут кумулировать энергию из окружающей среды, что приводит к разогреву, тепловому расширению дилатонов и в конечном итоге к возникновению предельно растянутых межатомных связей. В данной модели принципиальным оказывается учет динамики решетки в ангармоническом приближении, позволяющий обосновать деформацию связей в дилатоне под действием флуктуационного теплового давления. Полагаем, что именно тепловое давление ответственно за возбуждение межатомной связи (возбуждение атома) в дилатоне.

Ранее предполагалось [9], что как при температуре плавления кристалла, так и при температуре размягчения стекла под действием теплового давления происходит предельная деформация межатомной связи (ее возбуждение). В самом деле, недавно экспериментально установлено, что при температуре плавления полиэтилена межмолекулярные связи растянуты до предельной величины [10]. Другая слабая сторона модели возбужденного состояния [1] – это то, что остается без ответа вопрос: почему критическое смещение атома соответствует перегибу потенциальной кривой, а не максимуму потенциального барьера?

По данному вопросу можем дать пояснения лишь общего характера. В исследованиях внутреннего трения, диэлектрических потерь и уплотнения под высоким давлением у силикатных и других неорганических стекол обнаруживаются низкоэнергетические мелкомасштабные процессы с низкой энергией активации около 16-23 кДж/моль (4-5 ккал/моль), которая совпадает с энергией делокализации атома  $\Delta\varepsilon_c$  [4]. Под действием больших механических напряжений при 20<sup>0</sup>С (при температурах ниже температуры стеклования  $T_g$ ) в силикатных стеклах возникает деформация, которая после снятия напряжения может сохраняться сколь угодно долго. Такую деформацию стали называть пластической. Она характеризуется энергией активации порядка 20 кДж/моль [4]. Примечательно, что при нагревании (ниже  $T_g$ ) пластическая деформация релаксирует с такой же низкой энергией активации вплоть до исчезновения. Следовательно, она оказывается замороженной обратимой деформацией.

Модель возбужденного состояния первоначально была предложена для интерпретации данного явления [11, 12]. Представление о том, что элементарный акт пластической деформации стекол сводится к критическому смещению мостикового атома, соответствующему максимуму силы межатомного притяжения, находится в согласии с экспериментальными данными. Расчеты в рамках модели предела текучести, энергии активации и других параметров пластической деформации согласуются с экспериментом. Тот факт, что данная деформация стекол оказывается замороженной обратимой деформацией, можно объяснить недостаточностью интенсивности теплового движения при 20<sup>0</sup>С для возвращения критически смещенного атома в исходное недеформированное состояние. Для этого необходима, например, термическая стимуляция – нагревание.

Таким образом, при трактовке и описании замороженной обратимой деформации стекол критическое смещение атома в модели возбужденного состояния должно быть в принципе обратимым процессом и поэтому такой атом не должен переходить через потенциальный барьер. По-видимому, данный молекулярный механизм играет важную роль и в других низкоактивационных мелкомасштабных процессах в стеклах и их расплавах.

#### Заключение

Показано, что энергию возбуждения (делокализации) атома можно оценить как работу предельной локальной упругой деформации межатомной связи в упругой сплошной среде.



Литература

1. Сандитов Д.С. Модель возбужденных атомов и вязкоупругие свойства аморфных полимеров и стекол // Высокомолек. соед. А. – 2005. – Т.47, №3. – С. 478-489.
2. Сандитов Д.С., Бадмаев С.С., Мельниченко Т.Н., Сандитов Б.Д. О критическом смещении возбужденных кинетических единиц в жидкостях и стеклах // Физ. и хим. стекла. – 2007. – Т.33, №6. – С. 56-64.
3. Бурштейн А.И. Молекулярная физика. – Новосибирск: Наука, 1986. – 284 с.
4. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. – Новосибирск: Наука, 1982. – 259 с.
5. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. Взаимосвязь ангармонизма и поперечной деформации квазиизотропных поликристаллических тел // ЖТФ. – 2004. – Т.74, Вып.8. – С. 140-142.
6. Немиллов С.В. Релаксационные процессы в неорганических расплавах и стеклах: модель упругого континуума как перспективная основа описания вязкости и электропроводности // Физ. и хим. стекла. – 2010. – Т.36, №3. – С. 315-351.
7. Петров В.А., Башкарев А.Я., Веттегрень В.И. Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов. – СПб.: Политехника, 1993. – 475с.
8. Петров В.А. К дилатонной модели термофлуктуационного зарождения трещин // ДАН СССР. – 1988. – Т.301, №5. – С. 1107-1110.
9. Сандитов Б.Д., Дармаев М.В., Сандитов Д.С., Мантатов В.В. Температура плавления и ангармонизм колебаний решетки твердых тел // Журн. физич. химии. – 2008. – Т.82, №7. – С. 812-817.
10. Веттегрень В.И., Слуцкер А.И., Кулик В.Б. Напряжения в полимерных кристаллах, вызываемые внутренней атомно-молекулярной динамикой // ФТТ. – 2009. – Т.51, Вып.1. – С. 198-205.
11. Сандитов Д.С. Термостимулированная низкотемпературная релаксация пластической деформации стеклообразных органических полимеров и силикатных стекол // Высокомолек. соед. А. – 2007. – Т.49, №5. – С. 832-842.
12. Сандитов Д.С. Модель возбужденного состояния и элементарный акт размягчения стеклообразных твердых тел // ЖЭТФ. – 2009. – Т.135, Вып.1. – С. 108-121.

Сангадиев Сергей Шойжинимаевич, кандидат физико-математических наук, доцент, Бурятский госуниверситет, 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24a, sanser@mail.ru.

Sangadiev Sergey Shoizhinimaevich, candidate of physical-mathematical sciences, Associate Professor, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24a

УДК 534.2

© Б.Д. Сандитов

## ФЛУКТУАЦИОННЫЙ ОБЪЕМ И ПАРАМЕТР ГРЮНАЙЗЕНА В ОБЛАСТИ ПЕРЕХОДА ЖИДКОСТЬ-СТЕКЛО

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта БГУ «Лучшая научная школа»*

*У аморфных полимеров и стекол доля флуктуационного объема (в модели возбужденного состояния) при температуре стеклования линейно зависит от параметра Грюнайзена – меры ангармонизма колебаний решетки.*

Ключевые слова: *доля флуктуационного объема, параметр Грюнайзена.*

B.D. Sanditov

## ELUCTUATION VOLUME AND GRUNEISEN PARAMETER IN LIQUID-GLASS TRANSITION

*Amorphous polymers and glasses share of fluctuation volume (in a model of the excited state) at the glass transition temperature depends linearly on the Gruneisen parameter – the measures of the anharmonicity of lattice vibrations.*

Keywords: *proportion of fluctuation volume, Gruneisen parameter.*

В ряде молекулярно-кинетических процессов в жидкостях и аморфных средах важную роль играет предельная упругая деформация межатомной связи  $\Delta r_m$ , которая обусловлена критическим смещением кинетической единицы из равновесного положения  $\Delta r_m$ , соответствующим максимуму силы межатомного притяжения. Кинетическая единица (атом, группа атомов), способная к такому крити-

ческому смещению, названа "возбужденным атомом", а сам подход – моделью возбужденного состояния [1, 2].

Флуктуационный объем аморфной системы обусловлен критическими смещениями возбужденных частиц из равновесных положений [2]

$$\Delta v_e = N_e \Delta v_e,$$

где  $N_e$  – число возбужденных атомов,  $\Delta v_e$  – элементарный флуктуационный объем, необходимый для возбуждения (критического смещения) атома:  $\Delta v_e = \pi d^2 \Delta r_m$ ,  $\pi d^2$  – площадь эффективного сечения атома.

Доля флуктуационного объема  $f = (\Delta V_e/V)$  выражается формулой [2]

$$f = \frac{\Delta v_e}{v} \exp\left(-\frac{\Delta H_e}{kT}\right), \tag{1}$$

где  $\Delta H_e$  – энтальпия возбуждения атома,  $v = V/N$  – атомный объем.

Возбуждение атома связано с его значительным флуктуационным смещением из равновесного положения, при котором нарушается линейная зависимость силы межатомного притяжения от смещения атома и проявляется ангармонизм колебаний решетки, мерой которого служит параметр Грюнайзена  $\gamma_D$ .

Настоящее сообщение посвящено установлению определенной взаимосвязи между долей флуктуационного объема  $f = f_g$  при температуре стеклования  $T = T_g$  и параметром Грюнайзена  $\gamma_D$  для аморфных органических полимеров и неорганических стекол.

Легко убедиться, что для коэффициента теплового расширения флуктуационного объема  $\beta_f = (df/dT)_f$  из уравнения (1) следует соотношение

$$\beta_f = f \frac{\Delta H_e}{kT^2},$$

откуда, используя для  $(\Delta H_e/kT)$  зависимость (1), имеем

$$\beta_f T = f \ln(1/f), \tag{2}$$

где учтено, что  $\Delta v_e$  и  $v$  по порядку величины близки ( $\Delta v_e/v \approx 1$ ), поскольку  $\Delta v_e$  представляет собой минимальный флуктуационный объем, куда может перескочить соседний атом с объемом  $v$  [2].

Коэффициент объемного теплового расширения (КТР) стеклующегося расплава  $\beta_l$  можно представить в виде суммы двух слагаемых [3, 4]

$$\beta_l = \beta_g + \beta_f, \tag{3}$$

где  $\beta_g$  – КТР стекла ниже  $T_g$ , обусловленный пропорциональным увеличением среднего межатомного расстояния,  $\beta_f$  – структурное слагаемое, равное КТР флуктуационного объема жидкости, который обусловлен изменением взаимных расположений частиц относительно друг друга в результате их локальных перегруппировок. В этих перегруппировках решающую роль играет ангармонизм колебаний возбужденных атомов, который выражен значительно сильнее, чем ангармонизм колебаний атома в узлах решетки твердого стекла.

В КТР расплава  $\beta_l$  доминирующий вклад вносит структурная составляющая  $\beta_f$ , наличием которой объясняется существенно больший КТР жидкостей в сравнении с КТР твердых тел. Согласно (3), величина  $\beta_f$  равна скачку КТР при температуре стеклования  $T_g$

$$\beta_f = (\beta_l + \beta_g) = \Delta\beta$$

Принимая это во внимание и  $f = f_g$  при  $T = T_g$ , соотношение (2) запишем в виде

$$\Delta\beta T_g = f_g \ln(1/f_g). \tag{4}$$

Таким образом, из экспериментальных данных  $\Delta\beta$  и  $T_g$  можно определить  $f_g$ . В таблице приведены полученные таким образом значения  $f_g$  для неорганических стекол и аморфных полимеров [5]. Беломестных и Теслева [6] недавно предложили соотношение

$$\gamma_D = \frac{3}{2} \left( \frac{1 + \mu}{2 - 3\mu} \right), \tag{5}$$

которое позволяет оценить параметр Грюнайзена  $\gamma_D$  из данных о коэффициенте Пуассона  $\mu$ . Примечательно то, что формула Беломестных-Теслевой (5) находится в согласии с уравнением Грюнайзена [6, 7].

В таблице приведены значения  $\gamma_D$ , рассчитанные по формуле (5). Обращает внимание согласованное изменение величин  $f_g$  и  $\gamma_D$  при переходе от одних стекол к другим: с ростом  $\gamma_D$  закономерно увеличивается и  $f_g$ .

Из общих соображений следует ожидать линейной зависимости  $f_g$  от  $\gamma_D$ : чем сильнее выражен ангармонизм колебаний решетки, тем больше должен быть флуктуационный объем. В самом деле, у исследованных стекол и аморфных полимеров наблюдается линейная корреляция между долей флуктуационного объема  $f_g$  и параметром Грюнайзена  $\gamma_D$  (рис.). По отношению к зависимости  $f_g$  от  $\gamma_D$  рассмотренные стеклообразные системы делятся на три группы (табл. и рис.).

Таблица.

Коэффициент Пуассона  $\mu$ , коэффициенты объемного теплового расширения  $\beta_g, \beta_l$ , температура стеклования  $T_g$ , доля флуктуационного объема  $f_g$  при  $T_g$ , параметр Грюнайзена  $\gamma_D$  (использованы данные [5])

	Стекло	$\mu$	$\beta_g \cdot 10^6$	$\beta_l \cdot 10^6$	$T_g$ , К	$\Delta\beta T_g$	$f_g$	$\gamma_D$	$\ln(1/f_g)$
			1/град						
1	Тяжелый флинт SF64	0.264	29.3	206	851	0.150	0.054	1.57	2.9
2	Флинтглас F51	0.257	32.7	240	688	0.142	0.049	1.53	3.0
3	Тяжелый флинт SF16	0.252	27.9	208	716	0.129	0.043	1.42	3.1
4	Флинтглас F2	0.225	25.9	213	705	0.131	0.044	1.39	3.1
5	Стекло для спаев с коваром 8250	0.19	15.2	157	763	0.108	0.033	1.25	3.4
6	Стекло Дуран-50	0.17	11.3	132	803	0.097	0.028	1.18	3.6
7	$\text{Cs}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	0.29	43.0	173	693	0.090	0.025	1.71	3.7
8	Телевизионный экран 8209	0.26	30.3	136	785	0.083	0.022	1.55	3.8
9	Телевизионная трубка 8198	0.25	28.9	142	703	0.079	0.021	1.50	3.9
10	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	0.215	24.7	140	693	0.080	0.021	1.34	3.9
11	Стекло Керан 8558	0.213	14.8	96	948	0.077	0.020	1.34	3.9
12	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	0.145	13.2	116	693	0.071	0.019	1.10	4.0
13	Полиакрилат	0.40	220	545	378	0.123	0.039	2.62	3.2
14	Поливинилацетат	0.39	266	664	301	0.120	0.038	2.51	3.2
15	Поливинилхлорид	0.38	200	525	354	0.115	0.036	2.41	3.3
16	Полистирол	0.37	169	459	370	0.107	0.032	2.31	3.4
17	Полибутадиен	0.32	195	677	189	0.091	0.026	1.90	3.6
18	Полиизопрен	0.31	158	593	200	0.087	0.024	1.84	3.7

обозначения стекол по каталогу фирмы "Шотт" [5].

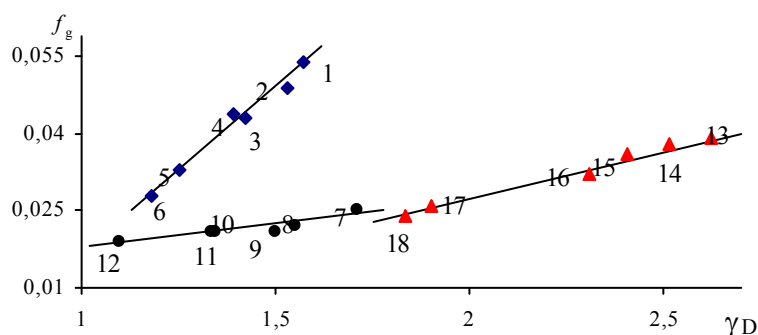


Рис. Зависимость доли флуктуационного объема  $f_g$  от параметра Грюнайзена  $\gamma_D$ . Номера точек соответствуют номерам стекол в табл.

Можно попытаться обосновать этот факт, если воспользуемся соотношением [4]

$$\Delta\beta T_g = \left( \frac{3RT_g}{BV} \right) \gamma_D, \tag{6}$$

где  $B$  – изотермический модуль объемного сжатия.

В равенстве (4) в первом приближении можно принять  $\ln(1/f_g) \approx 3$  (табл.), тогда из выражений (4) и (6) получим

$$f_g \approx \left( \frac{RT_g}{BV} \right) \gamma_D.$$

У стекол одного класса температура стеклования оказывается пропорциональной модулю упругости:  $T_g \sim B$  [8, 9]. Поэтому в первом приближении можно принять

$$\frac{RT_g}{BV} \approx const \quad (7)$$

Из приведенных соображений следует ожидать линейную корреляцию между  $f_g$  и  $\gamma_D$  (рис.).

Таким образом, между долей флуктуационного объема при температуре стеклования и параметром Грюнайзена стеклообразных систем имеет место вполне определенная взаимосвязь, что согласуется с моделью возбужденного состояния.

#### Литература

1. Сандитов Д.С., Дармаев М.В., Сандитов Б.Д., Мантатов В.В. Температура плавления и ангармонизм колебаний решетки твердых тел // Журн. физич. химии. – 2008. – Т.82, №7. – С. 812-813.
2. Сандитов Д.С. Модель возбужденного состояния и элементарный акт процесса размягчения стеклообразных твердых тел // ЖЭТФ. – 2009. – Т.135, Вып.1. – С. 108-121.
3. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1945. – 494 с.
4. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. – Новосибирск: Наука, 1982. – 259 с.
5. Coenen M. Sprung im Ausdehnungs Koeffizienten und Leerstellen konzentration bei  $T_g$  von glasigen Systemen // Glastechn. Ber. – 1977. – Bd.50, №4. – S. 74-78.
6. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. Взаимосвязь ангармонизма и поперечной деформации квазиизотропных поликристаллических тел // ЖТФ. – 2004. – Т.74, Вып.8. – С. 140-142.
7. Сандитов Д.С., Мантатов В.В., Сандитов Б.Д. Ангармонизм колебаний решетки и поперечная деформация кристаллических и стеклообразных твердых тел // ФТТ. – 2009. – Т.51, Вып.5. – С. 947-951.
8. Немилов С.В., Романова Н.В., Крылова Л.А. Кинетика элементарных процессов в конденсированном состоянии. V. Объем единиц, активирующихся при вязком течении силикатных стекол // Журн. физич. химии. – 1969. – Т.43, №8. – С. 2131-2134.
9. Сандитов Д.С., Козлов Г.В. О линейной корреляции между модулем упругости и температурой стеклования аморфных полимеров и стекол // Физика и химия стекла. – 1993. – Т.19, №4. – С. 561-572.

Сандитов Баир Дамбаевич, кандидат технических наук, Бурятский госуниверситет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, sanditov@bsu.ru

Sanditov Bair Dambaevich, candidate of technical sciences, Buryat State University, Ulan-Ude, Smolina St., 24a, sanditov@bsu.ru

УДК 534.2

© С.Ш. Сангадиев, Б.Д. Сандитов, В.Б. Шагдаров, Д.С. Сандитов

### ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ПАРАМЕТРОВ УРАВНЕНИЯ БАРТЕНЕВА ДЛЯ ЗАВИСИМОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ОТ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта БГУ «Лучшая научная школа»*

*На основе уравнения Бартенева для зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения установлена аналогичная зависимость для доли флуктуационного объема, замороженной при температуре стеклования. Постоянство отношения эмпирических постоянных данного уравнения является следствием критерия стеклования в модели возбужденного состояния.*

Ключевые слова: вязкость, модель возбужденного состояния, уравнение Дулиттла.

S.Sh. Sangadiev, B.D. Sanditov, V.B. Shagdarov, D.S. Sanditov

### THE PHYSICAL MEANING OF BARTENEV EQUATION FOR THE DEPENDENCE OF GLASS TRANSITION TEMPERATURE ON THE COOLING RATE

*On the basis of the equation for the dependence of Bartenev glass transition temperature on the cooling rate is set to share a similar dependence of the fluctuation volume, frozen at the glass transition temperature. Constancy of the ratio of empirical constants of the equation is a consequence of the criterion of glass in a model of the excited state.*

Keywords: viscosity, the model of the excited state, the equation of Doolittle.

Известно, что характер изменения физических свойств в области стеклования одинаков для всех аморфных веществ независимо от их природы. Например, зависимость температуры стеклования  $T_g$  стеклующихся систем от скорости охлаждения расплава  $q=dT/dt$  описывается одним и тем же эмпирическим соотношением, которое называют уравнением Бартенева [1],

$$\frac{1}{T_g} = C_1 - C_2 \ln q \quad (1)$$

Отношение параметров данного уравнения оказалось универсальным для всех стеклующихся веществ (табл.) [2]

$$\frac{C_1}{C_2} \approx const \approx 0.03 \quad (2)$$

Данное сообщение посвящено интерпретации этого факта в рамках релаксационной теории [1-3] с привлечением модели возбужденного состояния [4], согласно которой жидкость переходит в стекло, когда средняя энергия тепловых колебаний решетки  $3kT$ , отнесенной к атому, становится равной или меньше энтальпии предельной упругой деформации межатомной связи  $\Delta H_e$ :  $3kT \leq \Delta H_e$ .

При  $T=T_g$  отношение  $\Delta H_e/kT$  фактически постоянно и равно около трех [4]

$$\frac{\Delta H_e}{kT_g} \approx const \approx 2.5 \div 3.5 \quad (3)$$

что равносильно утверждению о том, что доля флуктуационного объема  $f=\Delta V_e/V$ , образованного за счет критических смещений кинетических единиц из равновесных положений ( $\Delta V_e=N_e \cdot \Delta v_e$ ), при  $T=T_g$  достигает минимального постоянного значения  $f=f_g$  [4]

$$f_g \approx \exp\left(-\frac{\Delta H_e}{kT_g}\right) \approx const \approx 0.02 \div 0.03 \quad (4)$$

Здесь  $N_e$  – число возбужденных кинетических единиц,  $\Delta v_e$  – элементарный флуктуационный объем, необходимый для реализации критического смещения (возбуждения) частицы.

Таблица.

Параметры уравнения Бартенева (1) и доля флуктуационного объема  $f_g$  при температуре стеклования (использованы данные [2])

Стекло	$T_g$ , К	$C_1 \cdot 10^3$	$C_2 \cdot 10^5$	$C_2/C_1$	$C_1/C_2 + 3.5$	$f_g$
		град <sup>-1</sup>				
Канифоль	313	3.098	8.3	0.027	41	0.024
Полистирол	345	2.78	9.0	0.032	34	0.029
Полиметилметакрилат	349	2.75	8.9	0.032	34	0.029
Эбонит	349	2.72	9.6	0.035	32	0.031
Борный ангидрид	534	1.81	5.6	0.031	36	0.028
Силикатные стекла №1	714	1.34	4.28	0.032	35	0.029
№2	744	1.29	4.24	0.033	34	0.029
№3	809	1.19	3.60	0.030	37	0.027
№4	885	1.086	3.33	0.031	36	0.028
№5	1025	0.94	2.67	0.028	39	0.026

№1: SiO<sub>2</sub> – 55.3, Na<sub>2</sub>O – 3.8, K<sub>2</sub>O – 9.2, PbO – 30, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1.7; №2: SiO<sub>2</sub> – 38.1, Na<sub>2</sub>O – 1.3, K<sub>2</sub>O – 2.5, PbO – 52, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3.4, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1.8, CaO – 0.4, MgO – 0.4; №3: SiO<sub>2</sub> – 70.9, Na<sub>2</sub>O – 16.1, K<sub>2</sub>O – 0.6, CaO – 8.1, MgO – 2.9, другие оксиды – 1.4; №4: SiO<sub>2</sub> – 56, Na<sub>2</sub>O – 10.1, CaO – 17, MgO – 4, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 11; №5: SiO<sub>2</sub> – 57.6, CaO – 7.4, MgO – 8, K<sub>2</sub>O – 2, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 25. Составы стекол даны в мас.%.

Флуктуационный объем  $\Delta V_e$  практически совпадает с флуктуационным свободным объемом аморфных веществ:  $V_f = N_h \cdot v_h$  ( $N_h$  – число дырок,  $v_h$  – объем дырки) [4]. С этой точки зрения образование флуктуационной дырки обусловлено критическим смещением молекулы, соответствующим максимуму силы межмолекулярного (межатомного) притяжения, иначе, процессом возбуждения молекулы (атома). Приближенное условие стеклования (4) выполняется для неорганических стекол, аморфных органических полимеров и металлических стекол (аморфных сплавов) [4].

Соотношение (1) можно вывести из релаксационной теории стеклования [1-3] с привлечением уравнения вязкости, записанного при температуре стеклования [5]

$$\eta_g = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta F_{ng}}{kT_g}\right), \tag{5}$$

где  $\Delta F_{ng}$  – свободная энергия активации процесса вязкого течения при  $T_g$ . При этом параметр  $C_2$  приобретает следующий физический смысл

$$C_2 = \frac{k}{\Delta F_{ng}}. \tag{6}$$

Принимая во внимание данное равенство, уравнение Бартенева (1) можно представить в виде

$$\frac{\Delta F_{ng}}{kT_g} = \left(\frac{C_1}{C_2}\right) - \ln q \tag{7}$$

Из сравнения (5) с уравнением Дулитла [5] при  $T=T_g$

$$\eta_g \cong \eta_0 \exp(1/f_g)$$

следует связь свободной энергии активации текучести  $\Delta F_{ng}$  с долей флуктуационного объема  $f_g$

$$\frac{\Delta F_{ng}}{kT_g} \approx \frac{1}{f_g}. \tag{8}$$

В рамках модели возбужденного состояния можно вывести уравнение Дулитла. При этом  $f$  принимает смысл доли флуктуационного объема [6]. Из выражений (7) и (8) приходим к выводу о том, что доля флуктуационного объема  $f_g$ , замороженная при температуре стеклования, как и следовало, ожидать, оказывается функцией скорости охлаждения стеклообразующего расплава

$$\frac{1}{f_g} = \left(\frac{C_1}{C_2}\right) - \ln q \tag{9}$$

Авторы [2] предложили ввести стандартную температуру стеклования  $T_g^c$  как температуру, соответствующую вязкости  $\eta_g=10^{12}$  Па·с ( $10^{13}$  П), ибо подавляющее большинство стеклующихся жидкостей переходит в твердое стеклообразное состояние именно при этой вязкости [5]

$$\eta(T_g) = \eta_g \approx const \approx 10^{12} \text{ Па} \cdot \text{с}$$

Стандартной температуре стеклования соответствует скорость охлаждения  $q=1.8$  град/мин= $0.03$  град/с. Примерно такая скорость  $q \approx 1-3$  град/мин используется во многих странах в дилатометрии стекол и аморфных полимеров. Поэтому можно считать, что имеющиеся данные о  $T_g$  относятся к стандартной температуре стеклования:  $T_g \cong T_g^c$ .

Зависимость  $T_g=T_g(q)$ , как правило, является слабой и  $q$  входит в уравнения (1) и (9) под логарифмом: при изменении скорости охлаждения  $q$  в 10 раз температура стеклования смещается лишь на  $\Delta T_g \approx 0.03 T_g^c$ , где  $T_g^c$  – стандартная температура стеклования,  $\Delta T_g=(T_g^c - T_g)$ . Тем не менее, при более строгом подходе необходимо указывать, к какой скорости охлаждения относится значение  $f_g$ . Принимая во внимание приведенные выше соображения, можно утверждать, что существующие в настоящее время данные о  $f_g$  (а также данные об отношении (3)) соответствуют стандартной скорости охлаждения  $q=0.03$  град/с и стандартному значению  $f_g=f_g^c$ .

Подставив в равенство (9) данное значение  $q$  ( $\ln q=-3.5$ ), получим стандартное значение доли флуктуационного объема (табл.)

$$f_g = \left(\frac{C_1}{C_2} + 3.5\right)^{-1} \approx const \approx 0.02 \div 0.03,$$

которое согласуется с критерием стеклования (4).

Таким образом, постоянство отношения эмпирических коэффициентов уравнения Бартенева (2) можно рассматривать как следствие критерия стеклования в модели возбужденного состояния (4) [4]. Кроме того, проведенный анализ показывает, что доля флуктуационного объема  $f_g$ , замороженная при температуре стеклования, зависит (хотя и слабо) от скорости охлаждения стеклообразующего расплава. Имеющиеся данные о величине  $f_g$  относятся к стандартной скорости охлаждения  $q=0.03$  град/с [2], применяемой в дилатометрии стекол и полимеров.

Литература

1. Бартнев Г.М. О зависимости между температурой стеклования силикатных стекол и скоростью охлаждения // ДАН СССР. – 1951. – Т.76, №2. – С. 227-230.

2. Бартенев Г.М., Лукьянов И.А. Зависимость температуры стеклования аморфных веществ от скорости охлаждения и связь температуры стеклования с энергией активации // Журн. физич. химии. – 1955. – Т.29, №8. – С. 1486-1498.
3. Волькенштейн М.В., Птицын О.Б. Релаксационная теория стеклования // ДАН СССР. – 1955. – Т.103, №5. – С. 795-798.
4. Сандитов Д.С. Модель возбужденного состояния и элементарный акт размягчения стеклообразных твердых тел // ЖЭТФ. – 2009. – Т.135, Вып.1. – С. 108-121.
5. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. – Новосибирск: Наука, 1982. – 259 с.
6. Сандитов Д.С., Сангадиев С.Ш., Мантатов В.В. Модель возбужденного состояния и дырочная теория жидкостей и стекол // Вестник Бурятского государственного университета. Физика. Химия. – 2011. – Вып.3. – С. 144-159.

Сангадиев Сергей Шойжинимиевич, кандидат физико-математических наук, доцент, Бурятский госуниверситет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а sanser@mail.ru

Сандитов Баир Дамбаевич, кандидат технических наук, Бурятский госуниверситет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, sanditov@bsu.ru

Шагдаров Валерий Баторович, кандидат физико-математических наук, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, 670013, Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40в

Сандитов Дамба Сангадиевич, доктор физико-математических наук, профессор. Бурятский госуниверситет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а sanditov@bsu.ru

Sangadiev Sergey Shoizhinimaevich, candidate of physical-mathematical sciences, associate professor, 670000, Buryat State University 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24a

Sanditov Bair Dambaevich, candidate of technical sciences, Buryat State University, 670000, Buryat State University 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24a

Shagdarov Valery Batorovich, candidate of physical-mathematical sciences, East-Siberian State University of Technologies and Management, 670013, Ulan-Ude, Kluchevskaya str., 40-a

Sanditov Damba Sangadievich, Doctor of Physics-Mathematics, professor. Buryat State University, 670000, Buryat State University, Smolina St., 24a

УДК 534.22; 541.64

© В.Б. Шагдаров, Д.З. Батлаев, С.Ш. Сангадиев, С.Б. Мункуева

## О ПРИРОДЕ СКАЧКА КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ СТЕКОЛ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ЖИДКОСТЬ–СТЕКЛО

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта БГУ «Ведущие научные школы»*

*Обсуждается природа эмпирического правила Симхи-Бойера для скачка коэффициента теплового расширения стеклообразующих систем при температуре стеклования. Показано, что у веществ различного химического строения относительное изменение объема в интервале от температуры стеклования до температуры плавления является постоянной величиной.*

*Ключевые слова: температура стеклования, скачок коэффициента теплового расширения, модель делокализованных атомов.*

V.B. Shagdarov, D.Z. Batlaev, S.Sh. Sangadiev, S.B. Munkueva

## ON THE NATURE OF COEFFICIENT JUMP OF THERMAL EXPANSION OF GLASSES IN THE LIQUID-GLASS TRANSITION

*The nature of the rule of thumb, Simcha-Boyer for the jump of thermal expansion coefficient of glass-forming systems at the glass transition temperature. It is shown that for substances of different chemical structure of the relative change in volume in the range of the glass transition temperature to the melting temperature is constant.*

*Keywords: glass transition temperature, jump in thermal expansion coefficient, a model of delocalized atoms.*

Симха и Бойер [1] для аморфных органических полимеров установили эмпирическое правило

$$\Delta\beta T_g \approx const \approx 0.1, \tag{1}$$

где  $\Delta\beta = (\beta_l - \beta_g)$  – скачок коэффициента объемного теплового расширения (КТР) при температуре стеклования  $T_g$ ,  $\beta_l$  и  $\beta_g$  – КТР выше и ниже  $T_g$ .

Это правило оказалось справедливым не только для аморфных полимеров, но и для других стеклообразных систем, в частности, для низкомолекулярных неорганических стекол [2]. На рис. приводится схема типичной температурной зависимости удельного объема системы в жидком (1), переохлажденном (2), стеклообразном (3) и кристаллическом (4) состояниях. Здесь  $T_f$  – температура плавления кристалла, которая равна температуре кристаллизации  $T_s$ , если пренебречь явлением гистерезиса в области плавления – кристаллизации. На основе данной схемы будем анализировать природу правила Симхи-Бойера (1).

Очевидно, что объем жидкости выше температуры плавления  $T_f$  один и тот же, независимо от того, получена ли жидкость путем плавления кристалла или размягчения стекла (для данного вещества). Поэтому началом совмещения значений объема должна служить точка А при  $T_f$ . Из нее по разным путям расходятся кривые  $V(T)$  для стекла (ACD) и кристалла (ABEE<sub>0</sub>), которые ниже  $T_g$  становятся параллельными прямыми (CD и EE<sub>0</sub>). В самом деле, известно, что КТР в стеклообразном и кристаллическом состояниях равны. Поэтому наклоны прямых CD и EE<sub>0</sub> одинаковы.

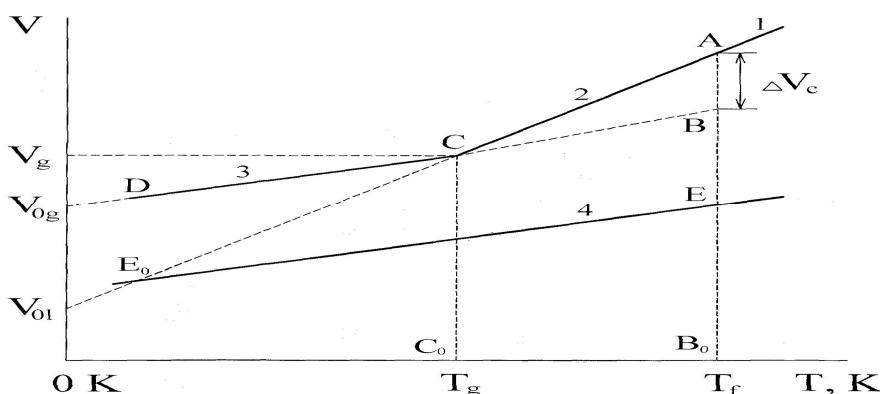


Рис. Температурная зависимость объема тела в жидком (1), переохлажденном (2), стеклообразном (3) и кристаллическом (4) состояниях.  $T_g$  – температура стеклования,  $T_f$  – температура плавления.

Из определения коэффициента объемного теплового расширения (КТР)

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\Delta V}{\Delta T} \right) \tag{2}$$

следует соотношение  $\beta\Delta T = \Delta V/V$ , которое позволяет определить относительное изменение объема "жидкости" (если бы она, не стеклуясь, оставалась жидкостью до 0 К)

$$\beta_l T_g = \frac{V_g - V_{0l}}{V_g} \tag{3}$$

и стекла

$$\beta_g T_g = \frac{V_g - V_{0g}}{V_g} \tag{4}$$

при их охлаждении от температуры стеклования до 0 К, т.е. в интервале температуры  $\Delta T = (T_g - 0 \text{ К}) = T_g$ . Здесь  $V_g = V(T_g)$  – объем при  $T_g$ ,  $V_{0g}$  и  $V_{0l}$  – объемы стекла и жидкости при 0 К (рис.). Вычитая почленно из выражения (3) соотношение (4), имеем

$$\Delta\beta T_g = \frac{(V_{0g} - V_{0l})}{V_g} \tag{5}$$

Таким образом, величина  $\Delta\beta T_g$  в правиле Симхи-Бойера (1) имеет смысл относительной разности объемов стекла и жидкости, экстраполированных к абсолютному нулю температуры 0 К (иначе, относительного изменения объемов стекла и "жидкости" в интервале  $T_g - 0 \text{ К}$ ).

Из рис. видно, что переход жидкость–стекло можно реализовать в принципе двумя путями: обычным изобарическим AD и изотермическим AB. В том и другом случаях процесс стеклования сопро-



воздается изменением удельного объема на одну и ту же величину  $\Delta V_c$ , которая определяется разностью объемов жидкости  $V_l(T_f)$  и стекла  $V_g(T_f)$

$$\Delta V_c = V_l(T_f) - V_g(T_f),$$

где  $V_g(T_f)$  находится экстраполяцией объема стекла к температуре  $T_f$ . Геометрической мерой этого объема  $V_g(T_f)$  служит отрезок  $BB_0$ , а объема  $V_l(T_f)$  – отрезок  $AB_0$ , для  $V_g = V_g(T_g)$  – отрезок  $CC_0$  (рис.).

Используя определение КТР (2) и процедуру, аналогичную (3)–(5), для интервала температуры  $\Delta T = (T_f - T_g)$ , для относительного приращения объема жидкости в интервале от температуры  $T_g$  до  $T_f$  получаем соотношение

$$\frac{\Delta V_c}{V_g} = \Delta \beta (T_f - T_g) \quad (6)$$

Вводя обозначение

$$f_c = \frac{\Delta V_c}{V_g},$$

после небольшого преобразования равенство (6) можно представить в виде

$$f_c = \Delta \beta T_g \left( \frac{T_f}{T_g} - 1 \right) \quad (7)$$

Для отношения температуры стеклования к температуре плавления известно эмпирическое правило Кауцмана-Бимена [3, 4], которое иногда называют правилом "двух третей"

$$\frac{T_g}{T_f} \approx \text{const} \approx \frac{2}{3} \quad (8)$$

Из приведенных соображений следует, что величина  $f_c$  в равенстве (7) является однозначной функцией двух эмпирических правил (1) и (8), откуда она должна быть постоянной величиной:  $f_c \approx \text{const}$ .

В самом деле, на основе известных экспериментальных данных нами установлено, что относительное изменение объема вещества в интервале от температуры стеклования до температуры плавления  $(T_f - T_g)$  у веществ различного химического строения в первом приближении постоянно (см. табл.)

$$f_c = \Delta V_c / V_g \approx \text{const} \approx 0.03 \div 0.04 \quad (9)$$

Таблица

Относительное изменение объема  $\Delta V_c / V$  в интервале от температур стеклования  $T_g$  до плавления  $T_f$

Вещество	$T_g$	$T_f$	$V_l(T_f)$	$V_g(T_f)$	$f_c = \Delta V_c / V_g$
	К		см <sup>3</sup> /г		
Глицерин	185	291	0.795	0.765	0.037
Натуральный каучук	198	281	1.000	0.970	0.030
Манноза	297	405	0.689	0.669	0.030
Глюкоза	301	419	0.690	0.670	0.030
Галактоза	303	438	0.696	0.672	0.036
Полистирол	353	508	1.020	0.990	0.030
Поликарбонат	413	493	0.895	0.865	0.033
Кварцевое стекло	1473	1983	28.000*	27.300*	0.025
Стекло Na <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub> **	673	1173	44.000*	42.000*	0.045

\* значения молярного объема, см<sup>3</sup>, \*\* содержание Na<sub>2</sub>O составляет 33.3 мол.%

Таким образом, в результате анализа правила Симхи-Бойера установлено новое эмпирическое правило – постоянство относительного изменения объема в интервале от температуры стеклования до температуры плавления у веществ различного химического строения.

#### Литература

1. Simha R., Boyer R.F. On a general relation involving the glass temperature and coefficients of expansion of polymers // J. Chem. Phys. – 1962. – V.37, №5. – P. 1003-1007.
2. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. – Новосибирск: Наука, 1982. – 269 с.
3. Kauzmann N. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures // Chem. Rev. – 1948. – V.43, №2. – P. 219-256.

4. Beaman R. Relation between (apparent) second-order transition temperature and melting point // J. Polymer Sci. – 1952. – V.9, №5. – P. 470-472.

Шагдаров Валерий Баторович, кандидат физико-математических наук, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, 670013, Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40в

Батлаев Данзан Загдаевич, аспирант, Бурятский госуниверситет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

Сангадиев Сергей Шойжинимавич, кандидат физико-математических наук, доцент, Бурятский госуниверситет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, sanser@mail.ru

Мункуева Светлана, аспирант, Восточно-Сибирский государственный университет технологии и управления, 670013, Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40в

Shagdarov Valery Batorovich, candidate of physical-mathematical sciences, East-Siberian State University of Technologies and Management, 670013, Ulan-Ude, Kluchevskaya St., 40v.

Batlaev Danzan Zagdaevich, postgraduate, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24a

Sangadiev Sergey Shoizhinimavich, candidate of physical-mathematical sciences, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24a

Munkueva Svetlana, postgraduate, East-Siberian State University of Technologies and Management, 670013, Ulan-Ude, Kluchevskaya St., 40v.

УДК 534.2; 541.64

© Д.З. Батлаев, С.Ш. Сангадиев, В.В. Мантатов, Д.С. Сандитов

## КРИТИЧЕСКОЕ СМЕЩЕНИЕ АТОМА И КОЭФФИЦИЕНТ ПУАССОНА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта БГУ «Лучшая научная школа»*

*Коэффициент поперечной деформации стеклообразных полимеров и неорганических стекол является одностепенной функцией доли флуктуационного объема этих систем вблизи температуры стеклования.*

Ключевые слова: коэффициент Пуассона, флуктуационный объем, коэффициент теплового расширения, модель возбужденного состояния.

D.Z. Batlaev, S.Sh. Sangadiev, V.V. Mantatov, D.S. Sanditov

## CRITICAL DISPLACEMENT OF ATOM AND POISSON RATIO OF INORGANIC GLASSES

*The coefficient of lateral deformation of glassy polymers and inorganic glasses is a unique function of volume fraction of the fluctuation of these systems near the glass transition temperature.*

Keywords: Poisson ratio, fluctuation volume, thermal expansion ratio, model of the excited state.

В последнее время наблюдается заметный интерес к взаимосвязи между коэффициентом Пуассона (коэффициентом поперечной деформации) и рядом структурно-чувствительных свойств материалов, в частности, свойств, связанных с тепловыми колебаниями атомов в решетке [1-12].

В теории упругости он определяется отношением поперечной деформации тела  $\varepsilon_z = \Delta d / d_0$  к его продольному удлинению  $\varepsilon_x = \Delta l / l_0$  при одноосном растяжении:  $\mu = -\varepsilon_z / \varepsilon_x$ . Коэффициент Пуассона отражает не только характер прямой деформации в направлении действия внешней силы, но и особенности поперечной деформации, происходящей в направлении, не совпадающем с направлением действия внешней силы. Поперечная деформация  $\varepsilon_z$  определяется свойством тела передавать внешнее воздействие в других направлениях, что зависит от атомно-молекулярного строения тела и динамики решетки.

Из известного уравнения для параметра Грюнайзена  $\gamma_D$ , характеризующего агармонизм колебаний решетки, следует, что функция коэффициента Пуассона (1-2 $\mu$ ) выражается через физические величины, связанные с тепловыми колебаниями атомов в решетке и с температурой Дебая  $\theta$  [3],

$$1 - 2\mu = \frac{\alpha E V}{\gamma_D C_V},$$

где  $\alpha$  – коэффициент линейного теплового расширения,  $E$  – модуль упругости,  $C_V$  – теплоемкость.

Как показано в [3], для изотропных структур с гранецентрированной и объемноцентрированной кубическими решетками зависимость  $(1-2\mu)$  от  $\Theta\sqrt{m}/T_e$  оказывается линейной (точки на графиках ложатся на прямые,  $m$  – атомная масса,  $T_e$  – температура испарения). Это означает, что величина  $(1-2\mu)$  есть фактически функция среднеквадратического смещения атома из равновесного положения  $\langle \Delta r_m^2 \rangle$ , ибо произведение  $\Theta\sqrt{m}$  тесно связано с  $\langle \Delta r_m^2 \rangle$ .

Аналогичная зависимость коэффициента Пуассона  $\mu$  от среднеквадратичного смещения атомов  $\langle \Delta r_m^2 \rangle$  имеет место и в случае изотропных стеклообразных систем [5,13]. За меру  $\langle \Delta r_m^2 \rangle$  можно принять аналогичную характеристику, а именно элементарный флуктуационный объем

$$\Delta v_e = \pi d^2 \Delta r_m, \quad (1)$$

необходимый для критического смещения атома  $\Delta r_m$ , соответствующего максимуму силы межатомного притяжения [14, 15] ( $\pi d^2$  – площадь эффективного сечения атома).

Флуктуационный объем аморфной системы обусловлен критическими смещениями кинетических единиц из равновесных положений

$$\Delta V_e = N_e \Delta v_e,$$

где  $N_e$  – число возбужденных (критически смещенных) атомов. Кинетическая единица (атом, группа атомов), способная к критическому смещению, названа "возбужденным атомом", а сам подход – моделью возбужденного состояния (моделью делокализованных атомов, если под делокализацией атома понимать его критическое смещение из положения равновесия).

Флуктуационный объем  $\Delta V_e$ , по существу, совпадает с флуктуационным свободным объемом аморфных веществ  $V_f = N_h \cdot v_h$ , поскольку элементарный объем  $\Delta v_e$  можно интерпретировать как объем флуктуационной дырки  $v_h$ , куда может перескочить соседняя частица ( $N_h$  – число флуктуационных дырок) [15]. Следует заметить, что пустой статический объем между молекулами по Ван-дер-Ваальсу, который называют иногда структурно-обусловленным [16], геометрическим [17] свободным объемом, практически не имеет никакого отношения к флуктуационному (свободному) объему [15].

Настоящее сообщение посвящено исследованию связи коэффициента Пуассона со структурно-чувствительными параметрами модели возбужденного состояния, а именно с элементарным объемом возбуждения атома  $\Delta v_e$  и долей флуктуационного объема в области стеклования  $f_g = (\Delta V_e/V)_{T=T_g}$ .

#### Коэффициент Пуассона и критическое смещение атома

В модели возбужденного состояния [15] доля флуктуационного объема  $f = \Delta V_e/V$  определяется формулой

$$f = \frac{\Delta v_e}{v} \exp\left(-\frac{\Delta \varepsilon_e + P \Delta v_e}{kT}\right) \quad (2)$$

где  $v = V/N$  – атомный объем,  $\Delta \varepsilon_e$  – энергия возбуждения атома,  $k$  – постоянная Больцмана. Разрешив это уравнение относительно давления  $P$  и полагая постоянство параметров модели, возьмем производную от давления по температуре при постоянном объеме

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_v \cong \frac{k \ln(1/f)}{\Delta v_e}, \quad (3)$$

где учли, что объемы  $\Delta v_e$  и  $v$  по порядку величины близки. Из термодинамики известно, что эта производная равна произведению коэффициента объемного теплового расширения  $\beta$  на изотермический модуль объемного сжатия  $B$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_v = \beta B \quad (4)$$

В свою очередь данное произведение можно выразить из уравнения Грюнайзена следующим образом

$$\beta B = \gamma_D \frac{c_V}{v}, \quad (5)$$

где  $c_V$  – теплоемкость, отнесенная к атому.

Из последних трех соотношений (3)-(5) находим относительный объем атомного возбуждения (критического смещения атома)

$$\frac{\Delta v_e}{v} = \frac{k \ln(1/f)}{c_v \gamma_D}$$

Если примем приближенное условие стеклования  $f = f_g \approx \text{const}$  при  $T = T_g$  [17, 18] и предположим, что в стеклообразном состоянии выполняется закон Дюлонга и Пти  $c_v = 3k$ , это выражение упрощается

$$\frac{\Delta v_e}{v} = \frac{\ln(1/f_g)}{3\gamma_D} \tag{6}$$

Воспользуемся формулой Беломестных-Теслевой [6]

$$\gamma_D = \frac{3}{2} \left( \frac{1 + \mu}{2 - 3\mu} \right) \tag{7}$$

которая позволяет оценить параметр Грюнайзена  $\gamma_D$  из данных о коэффициенте Пуассона  $\mu$ . Полагая  $\ln(1/f_g) \approx 3$  и используя (7) в (6), приходим к заключению, что коэффициент Пуассона является функцией относительного объема атомного возбуждения

$$\frac{2}{3} \left( \frac{2 - 3\mu}{1 + \mu} \right) \cong \frac{\Delta v_e}{v} \tag{8}$$

Отсюда следует, что зависимость  $(2-3\mu)/(1+\mu)$  от отношения  $(\Delta v_e/v)$  должна быть линейной, что в самом деле подтверждается для силикатных стекол (рис.)

$$\left( \frac{2 - 3\mu}{1 + \mu} \right) \sim \left( \frac{\Delta v_e}{v} \right) \tag{9}$$

Здесь относительный объем  $(\Delta v_e/v)$ , необходимый для возбуждения атома, был рассчитан по данным о микротвердости  $H_v$  и модуле упругости при одноосной деформации  $E$  [19, 20]

$$\frac{\Delta v_e}{v} \cong 6 \frac{H_v}{E}$$

Полученный результат (9) означает, что коэффициент Пуассона  $\mu$  определяется главным образом критическим смещением атома из равновесного положения  $\Delta r_m \sim \Delta v_e$ , соответствующим максимуму силы межатомного притяжения.

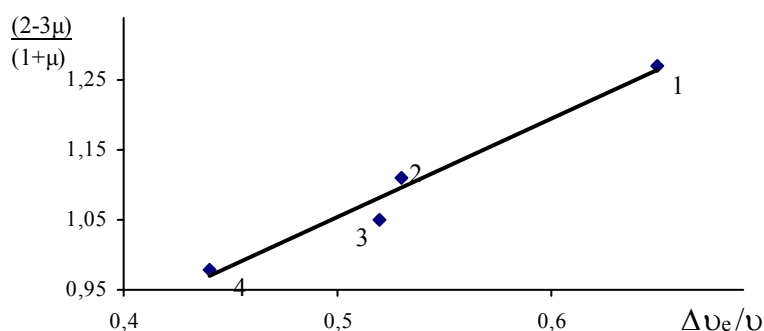


Рис. Зависимость функции коэффициента Пуассона  $(2-3\mu)/(1+\mu)$  от относительного объема возбуждения атома  $\Delta v_e/v$  для силикатных стекол. 1 – кварцевое стекло, 2-4 – натриевосиликатные стекла  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ , содержание  $\text{Na}_2\text{O}$ , мол. %: 2 – 16, 3 – 20, 4 – 33.3.

Литература

1. Конёк Д.А., Войцеховски К.В., Плещачевский Ю.М., Шилько С.В. Материалы с отрицательным коэффициентом Пуассона // Механика композитных материалов и конструкций. – 2004. – Т.10, №1. – С. 35-69.
2. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т.1. Атомно-молекулярный уровень. – М.: Научный мир, 1999. – 543 с.
3. Микитишин С.И. К вопросу о взаимосвязи коэффициента Пуассона с другими характеристиками чистых металлов // Физико-химическая механика материалов. – 1982. – Т.18, №3. – С. 84-88.
4. Xi B., Arias F., Brittain S.T. and oth. Making negative Poissons ratio microstructures by soft lithography // Advanced material. – 1999. – V.11, №14. – P. 1186-1189.

5. Сандитов Д.С., Сангадиев С.Ш. Коэффициент Пуассона и флуктуационный свободный объем аморфных полимеров и стекол // Высокомолек. соед. Серия А. – 1998. – Т.40, №12. – С. 1996-2003.
6. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. Взаимосвязь ангармонизма и поперечной деформации квазиизотропных поликристаллических тел // ЖТФ. – 2004. – Т.74, Вып.8. – С. 140-142.
7. Сандитов Д.С., Мантатов В.В., Сандитов Б.Д. Ангармонизм колебаний решетки и поперечная деформация кристаллических и стеклообразных твердых тел // ФТТ. – 2009. – Т.51, Вып.5. – С. 947-951.
8. Перепечко И.И. Свойства полимеров при низких температурах. – М.: Химия, 1977. – 271 с.
9. Кузьменко В.А. Новые схемы деформирования твердых тел. – Киев: Наукова думка, 1973. – 200 с.
10. Pineda E. Theoretical approach to Poisson ratio behavior during structural changes in metallic glasses // Phys. Rev. – 2006. – V.173. – P. 104109-1-104109-6.
11. Сандитов Б.Д., Дармаев М.В., Сандитов Д.С., Мантатов В.В. Поперечная деформация и температура размягчения стеклообразных материалов // Деформация и разрушение материалов. – 2008. – №4. – С. 18-23.
12. Сандитов Д.С., Машанов А.А., Сандитов Б.Д., Мантатов В.В. Коэффициент поперечной деформации и хрупкость стеклообразных материалов // Деформация и разрушение материалов. – 2008. – №6. – С. 8-11.
13. Сандитов Д.С., Хинданов М.А., Сангадиев С.Ш. Коэффициент Пуассона и среднеквадратичные смещения атомов неорганических стекол // Физ. и хим. стекла. – 1998. – Т.24, №6. – С. 752-757.
14. Сандитов Д.С. Условие стеклования жидкостей и критерий плавления Линдемана в модели возбужденного состояния // Докл. РАН. – 2003. – Т.390, №2. – С. 209-213.
15. Сандитов Д.С. Модель возбужденного состояния и элементарный акт размягчения стеклообразных твердых тел // ЖЭТФ. – 2009. – Т.135, Вып.1. – С. 108-121.
16. Бетехтин В.И., Глезер А.М., Кадомцев А.Г., Кипяткова А.Ю. Избыточный свободный объем и механические свойства аморфных сплавов // ФТТ. – 1998. – Т.40, №1. – С. 85-89.
17. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. – Новосибирск: Наука, 1982. – 259 с.
18. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. – М.: ИЛ, 1963. – 535 с.

Батлаев Данзан Загдаевич, аспирант, Бурятский госуниверситет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а  
Сангадиев Сергей Шойжинимаевич, кандидат физико-математических наук, доцент, Бурятский госуниверситет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, sanser@mail.ru

Мантатов Владимир Владимирович, доктор физико-математических наук, Бурятский госуниверситет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

Сандитов Дамба Сангадиевич, доктор физико-математических наук, профессор. Бурятский госуниверситет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, sanditov@bsu.ru

Batlaev Danzan Zagdaevich, postgraduate, Ulan-Ude, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24a  
Sangadiev Sergey Shoizhinimaevich, candidate of physical-mathematical sciences, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24a

Mantatov Vladimir Vladimirovich, Doctor of Physics-Mathematics, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24a

Sanditov Damba Sangadievich, Doctor of Physics-Mathematics, professor. Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24a

УДК 539.4

© А.Д. Насонов, Е.В. Лагуткина, П.Д. Голубь, М.А. Калинин, А.В. Волошин

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИБИСМАЛЕИНИМИДОВ

*Методом динамического механического анализа было проведено исследование динамических механических характеристик полибисмалеинимидов, синтезированных различными способами. Исследования проводились в интервале температур от 20 до 350°C. Было показано влияние способа синтеза на механические характеристики полимера не только в стеклообразном, но и в высокоэластическом состоянии.*

Ключевые слова: динамический модуль сдвига, температура стеклования, сетчатые полимеры.

A.D. Nasonov, E.V. Lagutkina, P.D. Golub, M.A. Kalinin, A.V. Voloshin

THE INVESTIGATION OF DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES OF POLIBISMALEINIMIDS

*The dynamic mechanical properties of polybismaleinimids, synthesized in different ways by dynamic mechanical analysis were investigated. The investigation was performed at the interval of temperatures from 20 to 350°C. The influence of synthesis way on the mechanical characteristic of polymer was showed not only under glassy, but also viscoelastic conditions.*

Keywords: *dynamic shear modulus, glassy temperature, mesh polymer.*

Ранее с целью выяснения влияния диаминов (ДА) на свойства сетчатых полибисмалеинимидов (ПБМИ) как нами, так и другими исследователями была изучена блочная полимеризация бисмалеинимидов (БМИ) в присутствии различных количеств ДА в интервале температур от 150 до 250°C [1-4]. Анализ данных исследований приводит к следующему выводу: степень сшивки ПБМИ практически не зависит от соотношения БМИ и ДА и обусловлена, по-видимому, микрогетерогенностью процесса образования данных полимеров [5, 6].

Синтез ПБМИ осуществлялся в две стадии. Первая – получение олигомера суспензионным способом в интервале температур от 90 до 110°C в течение 15-30 мин. На второй стадии полученный олигомер сушили при температуре 50-60°C при пониженном давлении. Трёхмерная полимеризация до полного, вернее, максимального отверждения осуществлялась в режиме равномерного нагрева от 80° до 250°C. Скорость нагрева реакционной массы 5°/мин. Контроль за ходом блочной полимеризации БМИ олигомера осуществляли методом дифференциального термического анализа (ДТА) и по степени превращения мономера в полимер. Принимая во внимание сложный для интерпретации характер физико-химических процессов гетерофазной полимеризации БМИ, нахождение характеристических параметров процесса, таких как начало полимеризации, точка стеклования, является наиболее актуальной задачей при изучении закономерностей образования трёхмерных. (Образцы синтезированы кандидатом химических наук, доцентом В.В. Вагиным и его сотрудниками).

Исследование динамических механических свойств ПБМИ проводилось методом динамического механического анализа (ДМА) на обратном крутильном маятнике [7], на частоте ~1 Гц в интервале температур от 20 до 350°C. Погрешность определения динамического модуля сдвига  $G$  не превысила 3% в стеклообразном состоянии и 7% в области стеклования. Основные результаты измерений представлены на рис.

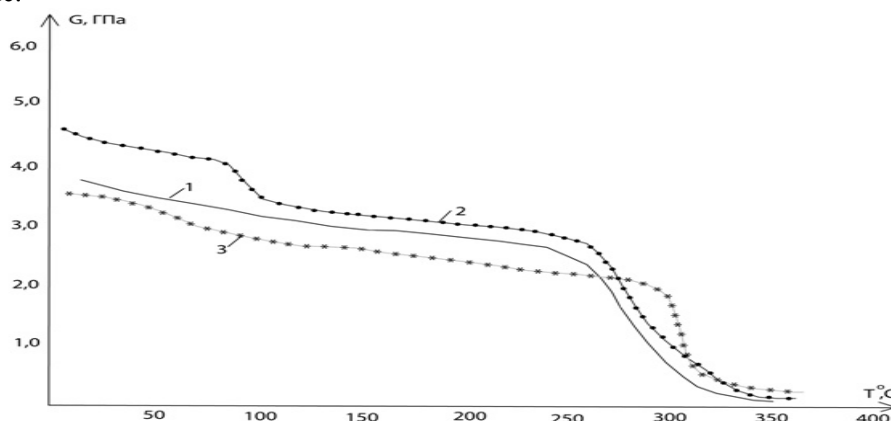


Рис. Температурные зависимости динамического модуля сдвига ПБМИ. 1 – блочный способ полимеризации олигомеров; 2 – суспензионный способ полимеризации олигомеров, где в качестве модификатора использовался кремний органический эмульгатор (КОЭ); 3 – суспензионный способ полимеризации олигомеров, где в качестве модификатора использовался КОЭ и ультрадисперсный углерод.

Как видно из рисунка, для ПБМИ, полученных блочным способом (кривая 1) типичным является монотонный характер изменения модуля сдвига в стеклообразном состоянии (область температур 50-250°C) и резкое уменьшение  $G'$  в области стеклования (интервал температур 250-300°C). В то же время ПБМИ, синтезированный суспензионным способом с модификатором КОЭ (кривая 2) имеет большее значение динамического модуля сдвига во всем интервале температур, включая не только стеклообразное, но и высокоэластическое состояние. Очевидно, что одной из причин такого поведения ПБМИ является увеличение степени сшивки данного полимера. На это указывает увеличение динамического модуля сдвига в области высокоэластического состояния (320-350°C). При этом в области температур 70-100°C для данного полимера наблюдается дополнительный излом на температур-

ной зависимости динамического модуля сдвига. Иная картина наблюдается для ПБМИ (кривая 3), у которого в качестве модификатора используется КОЭ и ультрадисперсный углерод (УДУ). В стеклообразном состоянии (20-250°C) динамический модуль сдвига имеет меньшее значение, чем описанные выше образцы. Однако, при температуре 300°C и выше наблюдается иная картина. Можно предположить, что такая «аномальная» зависимость  $G' = f(T)$ , как указано ранее, связана с изменениями, происходящими в надмолекулярной организации полимера [7]. По методике, описанной ранее [8], нами была оценена величина температуры стеклования полимера. Оказалось, что у полимеров, синтезированных суспензионным способом, она несколько выше, чем у ПБМИ, синтезированных блочным способом. Кроме того, испытания показали, что для всех ПБМИ, синтезированных суспензионным способом наблюдается исключительно низкая усадка, что, как правило, на порядок отличается от большинства известных полимеров. Этот показатель в совокупности с другими достаточно высокими физико-химическими характеристиками ставит полиамидный стеклопластик в ряд наиболее перспективных материалов при получении прецизионных микросхем для электронной техники.

#### Литература

1. Михайлин Ю.А. Применение полиимидных материалов в зарубежной авиационной и космической технике // Пластические пластмассы. – 1981. – №10. – С. 23-30.
2. Бессонов М.И. Полиимиды – класс термостойких полимеров. – Л.: Наука, 1983. – 605 с.
3. Суслев А.П., Прокопкина В.А., Долматов С.А. и др. Стеклопластик на основе полибисмале-имидамина // Пластические массы. – 1981. – №7. – С. 27-28.
4. Коршак В.В., Русанов А.Л., Батиров И.Р. Новое в области термостойких полиимидов. – Душанбе: ДОНИШ, 1986. – 534 с.
5. Вагин В.В., Насонов А.Д., Степченко В.В. Исследование механизма образования полималеинимидов // Научно-технические достижения в области наполненных пластиков, применяемых в машиностроении: материалы семинара. – М.: Знание, 1987. – С. 70–75.
6. Вагин В.В., Хомичева Т.В., Насонов А.Д. и др. Способ получения полибисмалеинимидных форполимеров. Патент №2186793 от 20.03.2000.
7. Насонов А.Д. Исследование влияния пространственной сетки на вязкоупругие свойства аморфных полимеров низкочастотным акустическим методом: дис. ... канд. физ.-мат. наук – Калинин, 1980. – 208 с.
8. Калинин М.А., Насонов А.Д., Лагуткина Е.В., Голубь П.Д. Исследование вязкоупругих свойств стеклообразных полимеров на основе полиимидного связующего // Вестник Бурятского госуниверситета. – 2011. – Вып.3, – С. 244-246.

Насонов Алексей Дмитриевич, кандидат физико-математических наук, профессор, кафедра физики и методики обучения физике, Алтайская государственная педагогическая академия, 656031, Барнаул, ул. Ядринцева, 130-52.

Лагуткина Екатерина Васильевна, кандидат химических наук, доцент, кафедра органической химии, Алтайский государственный университет, 656019, Барнаул, ул. Островского, 4А, корп.2, кв.101.

Голубь Павел Дмитриевич, кандидат физико-математических наук, профессор, кафедра физики и методики обучения физике, Алтайская государственная педагогическая академия, 656056, Барнаул, ул. Чернышевского, 28-41.

Калинин Максим Александрович, аспирант, Алтайская государственная педагогическая академия, 656031, Барнаул, ул. Н.Крупской, 139-309.

Волошин Александр Викторович, студент, Алтайская государственная педагогическая академия, 656015, Барнаул, пр. Социалистический, 126-а.

Nasonov Alexey Dmitrievich, candidate of physical-mathematical sciences, Professor, Chair of Physics and Methods of Teaching Physics, Altay State Academy of Pedagogy, 656031, Barnaul, Jadrintseva St., 135-52

Lagutkina Ekaterina Vasilievna, candidat of chemical sciences, Associate Professor, Chair of Organic Chemistry, Altay State University, 656019, Barnaul, Ostronskogo St., 4A, building 2, art.101.

Golub Pavel Dmitrievich, candidate of physical-mathematical sciences, Professor, Chair of Physics and Methods of Teaching Physics, Altay State Academy of Pedagogy, 656056, Barnaul, Chernishevskogo St., 28-41.

Kalinin Maxim Alexandrovich, postgraduate, Altaian State Academy of Pedagogy, 656031, Barnaul, N. Krupskoy St., 139-309.

Voloshin Alexandr Vichtorovich, student, Altay State Academy of Pedagogy, 656015, Barnaul, Sotsialistichesky St., 126-a.

УДК 534.8.081.7

© Ф.М. Бетенков, А.Д. Насонов, П.Д. Голубь

## ИССЛЕДОВАНИЕ КРИОГЕННОЙ ДЕСТРУКЦИИ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Исследование деструкции высоконаполненных эластомерных полимерных материалов проводилось низкочастотным акустическим методом в интервале температур от -100 до +60°C. Отмечено, что циклическое воздействие низких температур приводит к изменению механических свойств полимерного материала.*

Ключевые слова: механические свойства полимеров, циклическое охлаждение, температура стеклования.

F.M. Betenkov, A.D. Nasonov, P.D. Golub

## STUDY OF CRYOGENIC DESTRUCTION OF HIGHLY FILLED ELASTOMERIC POLYMER MATERIALS

*Investigation of the destruction of highly filled elastomeric polymer materials was carried out by low-frequency acoustic method within the temperature range from -100 to +60°C. It is noted, that the cyclical impact of low temperatures leads to the change in the mechanical properties of the polymer material.*

Keywords: mechanical properties of polymers, cyclical cooling, temperature of glass transition.

Высоконаполненные эластомерные полимерные материалы (ВЭПМ) находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Нередко изделия из данных материалов подвергаются воздействию низких температур. При этом данные воздействия часто носят циклический характер. Однако, до настоящего времени, не до конца изученным оставался вопрос о механизме и характере такого влияния низких температур на эксплуатационные свойства ВЭПМ. Более того, открытым остается вопрос стабилизации эксплуатационных характеристик, которые изменяются в результате циклического воздействия низких температур.

### Объект и метод исследования

В качестве объекта исследования был выбран ВЭПМ на основе СКД, модифицированный олеиновой кислотой в количестве 1 м.д. и ортофталевой кислотой в количестве 3 м.д. [1, 2] Исследуемые образцы были подвергнуты циклическому криогенному воздействию. Их выдерживали в среде жидкого азота в течение 7 мин, затем извлекали и оставляли при комнатной температуре до полного прогрева. Когда температура образца становилась комнатной, его вновь помещали в жидкий азот. Количество циклов «криогенное охлаждение-нагрев» составило – 0, 4, 8, 16 и 32.

Исследования проводились методом динамического механического анализа [3] на обратном крутильном маятнике в интервале температур от -100°C до 60°C с частотой 1 Гц. Из экспериментальных результатов рассчитывались основные вязкоупругие характеристики: динамический модуль сдвига ( $G'$ ) и тангенс угла механических потерь ( $\text{tg}\delta$ ). Погрешность определения  $G'$  составила 3-7%. Погрешность определения  $\text{tg}\delta$  не превышает 6%.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости динамического модуля сдвига исходных образцов (не подвергавшихся циклическому воздействию криогенных температур). Исходя из полученных данных проводились расчеты температуры стеклования и границ области стеклования). Методика расчетов была описана ранее [4]. Суть данной методики заключается в следующем:

- методом «сплайн»-аппроксимации строится сглаживающая кривая функции  $G'=f(T)$  – рис. 1а;
- методом наименьших квадратов определяется зависимость  $(d^2G'/dT^2)=f_2(T)$  – рис. 1в;
- область перехода функции  $f_2(T)$  из минимума в максимум будет являться областью стеклования, а точки экстремумов – границами области стеклования ( $T_n-T_k$ ). На рис. 2 представлены температурные зависимости тангенса угла механических потерь исходных образцов (не подвергавшихся циклическому воздействию криогенных температур).

Из рисунков видно, что введение модификаторов в ВЭПМ, приводит к снижению величины  $G'$  в области стеклообразного состояния, которая, в свою очередь, характеризует прочностные свойства материала. Введение олеиновой кислоты приводит к увеличению температуры стеклования исследуемого ВЭПМ.



На рис. 3-4 представлены температурные зависимости  $G'$  и  $tg\delta$  исследуемых ВЭМ, подвергнутых воздействию циклов «криогенное охлаждение-нагрев». Согласно данным, представленным на рисунках, следует отметить, что характер изменения прочностных характеристик в области стеклообразного состояния в зависимости от вида модификатора остается прежним. Воздействие циклов «криогенное охлаждение-нагрев», в свою очередь, приводит также к снижению температуры стеклования.

Дальнейшее увеличение количества циклов «криогенное охлаждение-нагрев» и их влияние на вязкоупругие свойства исследуемых ВЭПМ носит стабилизирующий характер. Особенно отчетливо это наблюдается после 16 циклов «криогенное охлаждение-нагрев» (смотри рис. 5 и 6, рядом с экспериментальными точками на графиках указано число циклов «криогенное охлаждение-нагрев»).

Согласно рис. 5 и 6, следует отметить, что вид модификатора влияет на степень стабилизации и характер изменения вязкоупругих характеристик ВЭПМ, подвергнутого циклическому воздействию криогенных температур. Степень стабилизации характеризуется количеством циклов «криогенное охлаждение-нагрев», после которого начинает наблюдаться стабильность вязкоупругих свойств, а также величиной изменения данных свойств.

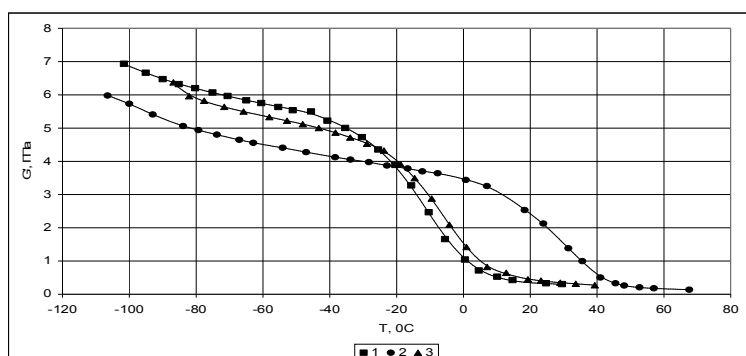


Рис. 1. Температурные зависимости  $G'$  исследуемых ВЭПМ, не подвергавшихся циклическому воздействию криогенных температур. 1 – не модифицированный ВЭПМ; 2 – ВЭПМ, модифицированный 1 м.д. ОК (олеиновая кислота); 3 – ВЭПМ, модифицированный 3 м.д. ОФК (ортофталевая кислота)).

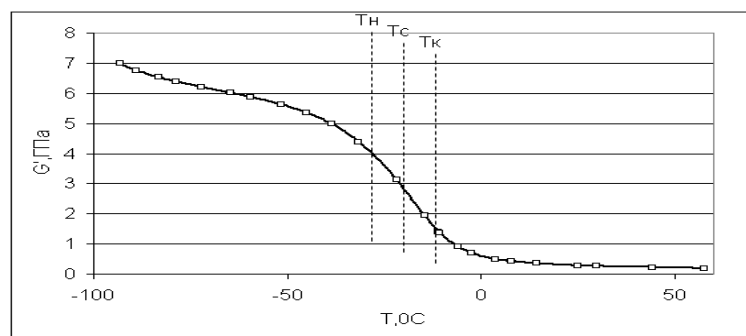


Рис. 1а. Температурная зависимость динамического модуля сдвига немодифицированного ВЭПМ (маркеры – экспериментальные точки, линия – «сплайн»-аппроксимация) – методом наименьших квадратов определяется зависимость  $(dG'/T)=f_1(T)$  – рис. 16;

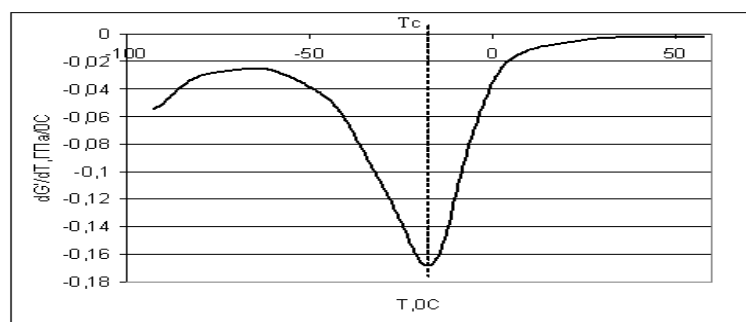


Рис. 1б. Температурная зависимость первой производной динамического модуля сдвига немодифицированного ВЭПМ – точка минимума на графике функции  $f_1(T)$  будет являться характеристической температурой –  $T_c$  (температура стеклования);

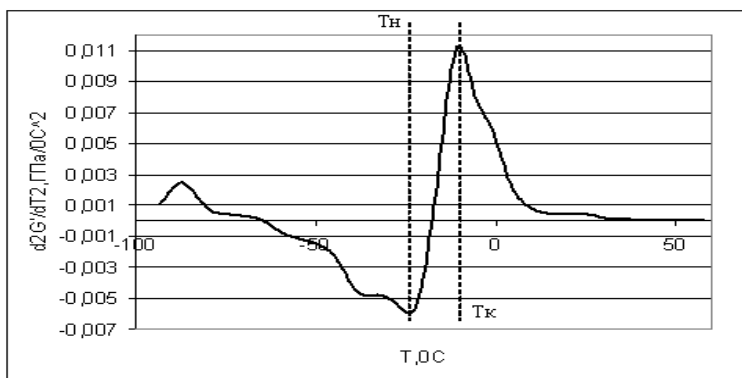


Рис. 1в. Температурная зависимость второй производной динамического модуля сдвига немодифицированного ВЭПМ

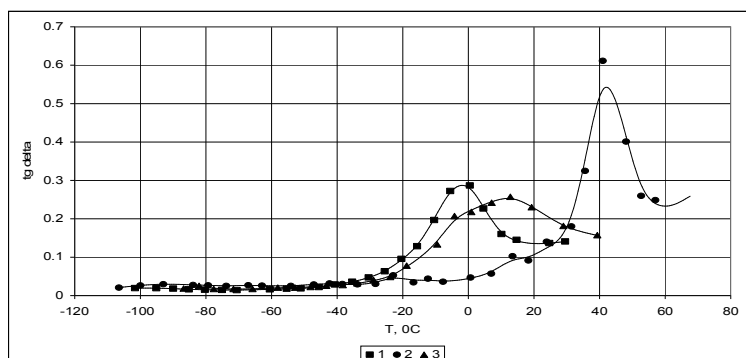


Рис. 2. Температурные зависимости tgδ исследуемых ВЭПМ, не подвергавшихся циклическому воздействию криогенных температур. 1 – не модифицированный ВЭПМ; 2 – ВЭПМ, модифицированный 1 м.д. ОК; 3 – ВЭПМ, модифицированный 3 м.д. ОФК)

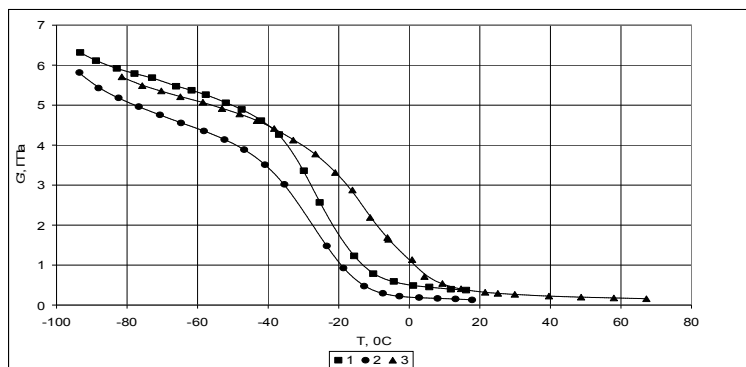


Рис. 3. Температурные зависимости G' (1 – не модифицированный ПКМ; 2 – ПКМ, модифицированный 1 м.д. ОК; 3 – ПКМ, модифицированный 3 м.д. ОФК) исследуемых ПКМ, подвергнутых 4-кратному циклу «криогенное охлаждение-нагрев»

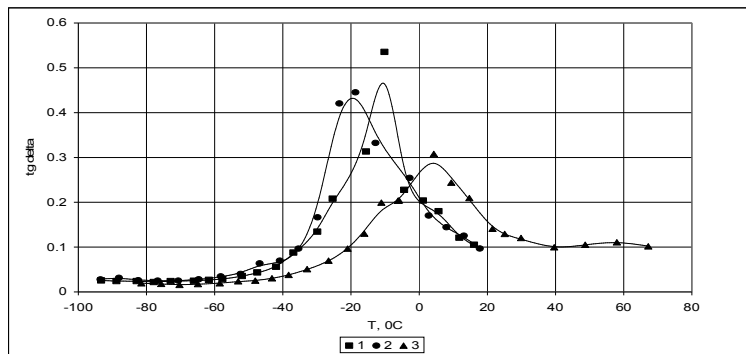


Рис. 4. Температурные зависимости tgδ (1 – не модифицированный ПКМ; 2 – ПКМ, модифицированный 1 м.д. ОК; 3 – ПКМ, модифицированный 3 м.д. ОФК) исследуемых ПКМ, подвергнутых 4-кратному циклу «криогенное охлаждение-нагрев»

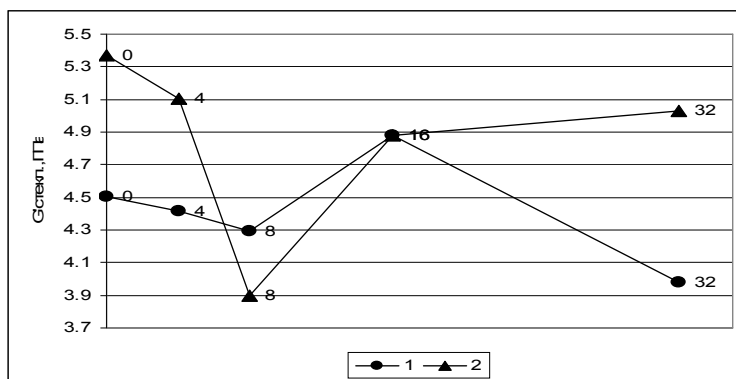


Рис. 5. Влияние числа циклов «криогенное охлаждение-нагрев» на величину  $G'$  в стеклообразном состоянии (1 – ВЭПМ, модифицированный 1 м.д. ОК; 2 – ВЭПМ, модифицированный 3 м.д. ОФК)

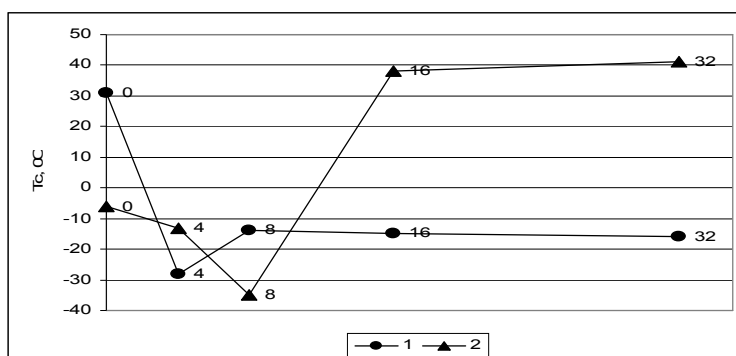


Рис. 6. Влияние числа циклов «криогенное охлаждение-нагрев» на изменение  $T_g$  (1 – ВЭПМ, модифицированный 1 м.д. ОК; 2 – ВЭПМ, модифицированный 3 м.д. ОФК)

### Выводы

Анализируя сказанное выше, следует отметить, что циклы «криогенное охлаждение-нагрев» снижают прочностные характеристики ВЭПМ и этот процесс практически не зависит от типа модификатора, за исключением степени стабилизации. Изменение свойств ВЭПМ при воздействии циклов «криогенное охлаждение-нагрев», в количестве до 16, носит неоднозначный экстремальный характер. Такое поведение ВЭПМ, скорее всего, связано с первичным образованием и накоплением в них различных дефектов (микротрещин, отслоений). Увеличение числа циклов «криогенное охлаждение-нагрев» приводит к слабо выраженному изменению вязкоупругих характеристик, так называемой стабилизации свойств. Изменение этих показателей и степень их стабильности в основном определяется видом модификатора. Эластомерные композиционные материалы, работающие в условиях циклического воздействия криогенных температур, следует перед введением в эксплуатацию, предварительно подвергать криогенной обработке.

### Литература

1. Насонов А.Д., Бетеньков Ф.М., Викторов А.А., Белоусов А.М. Акустическое исследование физико-механических свойств фрикционных полимерных композитных материалов // Ультразвук и термодинамические свойства вещества: сб. науч. тр. – Курск: Изд-во Курского госуниверситета, 2006. – Вып. 33. – С. 45-49
2. Маркин В.Б., Бетеньков Ф.М., Насонов А.Д., Петрова А.А. Влияние степени сшивки на физико-механические свойства полимерных композиционных диэлектриков // Физика диэлектриков: материалы XI международного конф. Т. 2. – СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2008. – С. 368-371.
3. Насонов А.Д. Исследование влияния пространственной сетки на вязкоупругие свойства аморфных полимеров низкочастотным акустическим методом: дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Калинин, 1980. – 208 с.
4. Бетеньков Ф.М., Насонов А.Д., Голубь П.Д. Исследование влияния дисперсного наполнителя волластонита на вязкоупругие свойства стеклопластиков // Вестник Бурятского госуниверситета. – 2011. – Вып. 3. – С. 244-246.

Бетенков Федор Михайлович, кандидат технических наук, доцент, кафедра технологических дисциплин, Алтайская государственная педагогическая академия, 656066, Барнаул, ул. Малахова, 158-90, bfm1982@yandex.ru

Насонов Алексей Дмитриевич, кандидат физико-математических наук, профессор, кафедра физики и методики обучения физике, Алтайская государственная педагогическая академия, 656031, Барнаул, ул. Ядринцева, 130-52.

Голубь Павел Дмитриевич, кандидат физико-математических наук, профессор, кафедра физики и методики обучения физике, Алтайская государственная педагогическая академия, 656056, Барнаул, ул. Чернышевского, 28-41.

Betenkov Fyodor Mikhailovich, candidate of technical sciences, Associate Professor, Chair of Technological Disciplines, Altay State Academy of Pedagogical, Barnaul, Malakhova St., 158-90

Nasonov Alexey Dmitrievich, candidate of physical-mathematical sciences, Professor, Chair of Physics and Methods of Teaching Physics, Altay State Academy of Pedagogy, 656031, Barnaul, jadrinseva St., 130-52

Golub Pavel Dmitrievich, candidate of physical-mathematical sciences, Professor, Chair of Physics and Methods of Teaching Physics, Altay State Academy of Pedagogy, 656056, Barnaul, Chernishevskogo St., 28-41.

УДК 539.21

© В.Н. Беломестных, Е.П. Теслева

### АКУСТИЧЕСКИЕ, УПРУГИЕ И АНГАРМОНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ С ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ $Sm_{1-x}Tm_xS$

*Исследованы анизотропные и изотропные акустические, упругие и ангармонические свойства монокристаллов сплавов  $Sm_{1-x}Tm_xS$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ). Обсуждается аномальное поведение перечисленных характеристик при изоструктурных электронных фазовых переходах в изучаемых смешанных системах в состоянии с промежуточной валентностью.*

Ключевые слова: твердые растворы, упругие постоянные, модули упругости, коэффициенты Пуассона, параметры Грюнайзена.

V.N. Belomestnykh, E.P. Tesleva

### ACOUSTIC, ELASTIC AND ANHARMONIC PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS WITH MIXED VALENCE $Sm_{1-x}Tm_xS$

*Anisotropic and isotropic acoustic, elastic and anharmonic properties of monocrystals of samarium monosulfide alloys  $Sm_{1-x}Tm_xS$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ). Anomalous behavior of the properties named above at isostructural electron phase transitions in the studied mixed systems in the intermediate valence state is discussed.*

Keywords: solid solutions, elastic constants, elastic modules, Poisson ratios, Grüneisen parameters.

В последней четверти прошлого века большой интерес исследователей вызвал новый класс полупроводников – редкоземельные полупроводники [1]. Почти одновременно с этими системами с нецелочисленной валентностью, например, иона самария, начал формироваться и в настоящее время интенсивно развивается еще один новый класс материалов, получивший наименование ауксетики [2]. Ауксетики обладают необычными механическими свойствами, обязанными, в первую очередь, отрицательному коэффициенту Пуассона. Примечательным фактом является то обстоятельство, что в некоторых составах твердых растворов  $SmS$  с моносulfидами редкоземельных элементов состояния с промежуточной валентностью одновременно характеризуются и отрицательными коэффициентами Пуассона. Наиболее выражена эта взаимосвязь при изоструктурных электронных фазовых переходах, когда проявляется аномально высокая сжимаемость [3]. Рост сжимаемости при фазовых переходах аналогичен уменьшению объемного модуля  $B$ . При этом возможны случаи, когда  $B$  становится меньше  $2/3 G$  ( $G$  модуль сдвига) – материал превращается в ауксетик.

Ранее нами были изучены акустические, упругие и ангармонические свойства соединений с промежуточной валентностью на примере смешанных кристаллов системы  $Sm_xLa_{1-x}S$  [4] и  $Sm_{1-x}Y_xS$  [5, 6]. В данной работе анализируются аналогичные свойства монокристаллов твердых растворов  $Sm_{1-x}Tm_xS$  при стандартных условиях (атмосферное давление,  $T=300$  К).

### Исходные экспериментальные данные и расчетные соотношения

Полученные в работе [7] для кубических кристаллов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}$  экспериментальные значения постоянной решетки ( $a$ ), плотности ( $\rho$ ), постоянных жёсткости ( $c_{11}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{44}$ ), модуля объёмной упругости ( $B$ ) приведены в табл. 1. Здесь же помещены определённые нами на основе  $c_{ij}$  фактор упругой анизотропии  $A$  и соотношение Коши  $\Delta$ . Из данных таблицы видно, что начальная примесь тулия в системе  $\text{SmS-TmS}$  резко увеличивает анизотропию упругости и уже составы с концентрацией  $\text{Tm}$  менее 10 ат.% проходят точку упругой изотропии, при этом  $A$  становится  $>1$ . Однако уже 15 ат.% тулия вновь повышает анизотропию упругости ( $A < 0,5$ ). Это говорит о том, что допированием и комбинацией примеси можно сравнительно просто управлять фактором упругой анизотропии данных смешанных систем.

Соотношение Коши  $\Delta$  в данных твердых растворах, также как и фактор упругой анизотропии  $A$ , во-первых, имеет большие отклонения от единицы ( $\Delta=1$  – критерий центральности сил межионного взаимодействия), а, во-вторых, принимает даже отрицательные значения для некоторых составов. Физическая сущность последнего факта не совсем понятна. В имеющейся литературе данное обстоятельство никак не объясняется и пока можно только констатировать, что отрицательное значение соотношения Коши присуще аксиально-ауксетичным кристаллам.

Таблица 1

*Параметр решетки, плотность, постоянные жесткости, модуль объёмной упругости, фактор упругой анизотропии и соотношение Коши кубических монокристаллов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}$  при стандартных условиях [7]*

	a, Å	$\rho, 10^3 \text{ кг/м}^3$	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{44}$	B	A	$\Delta$
SmS	5,97	5,690	127	12	26,9	50,3	0,468	0,446
$\text{Sm}_{0,90}\text{Tm}_{0,10}\text{S}$	5,905	5,946	93	52	23	66	1,122	2,261
$\text{Sm}_{0,85}\text{Tm}_{0,15}\text{S}$	5,860	6,114	106	-3	26	33	0,477	-0,115
$\text{Sm}_{0,75}\text{Tm}_{0,25}\text{S}$	5,682	6,772	92	-29	37	12	0,612	-0,784

Постоянные жесткости  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  и  $c_{44}$  кубических кристаллов твердых растворов использовались для расчета постоянных податливости  $s_{11}$ ,  $s_{12}$ ,  $s_{44}$ , концентрационной зависимости упругих модулей (модуля Юнга  $E_{\langle hkl \rangle}$ , модуля сдвига  $G_{\langle hkl \rangle}$ ) и коэффициента Пуассона  $\sigma_{\langle hkl \rangle}$  в разных кристаллографических направлениях. Кроме этого, были определены упругие характеристики изотропных твердых растворов (модули упругости  $B$ ,  $E$ ,  $G$ , коэффициент Пуассона  $\sigma$ ), для нахождения которых использовали приближения Фохт-Ройс-Хилла (ФРХ) [8], Пересада [9] и Александрова [10].

Постоянные податливости связаны с постоянными жесткости кубических кристаллов следующими формулами:

$$s_{11} = \frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}, \quad s_{12} = \frac{c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}, \quad s_{44} = \frac{1}{c_{44}}. \quad (1)$$

Модули упругости в разных кристаллографических направлениях определялись по соотношениям:

$$\begin{aligned} \frac{1}{E_{(100)}} = s_{11}, \quad \frac{1}{G_{(100)}} = s_{44}, \\ \frac{1}{E_{(110)}} = \frac{1}{2}(s_{11} + s_{12} + 0,5 s_{44}), \quad \frac{1}{G_{(110)}} = s_{11} - s_{12} + 0,5 s_{44}, \\ \frac{1}{E_{(111)}} = s_{11} - 2/3(s_{11} - s_{12} + 0,5 s_{44}), \quad \frac{1}{G_{(111)}} = s_{44} - 4/3(s_{11} - s_{12} + 0,5 s_{44}) \end{aligned} \quad (2)$$

Формулы для расчета коэффициента Пуассона  $\sigma_{\langle hkl \rangle}$  приведены в табл. 2. Приближение Фохт-Ройс-Хилла (кубическая сингония)

$$B_{\text{ФРХ}} = \frac{B_{\phi} + B_p}{2}, \quad B_{\phi} = 1/3(c_{11} + 2c_{12}), \quad 1/B_p = 3(s_{11} + 2s_{12}),$$

$$\begin{aligned}
 G_{\text{ФРХ}} &= \frac{G_{\Phi} + G_P}{2}, & G_{\Phi} &= 1/5(c_{11} - c_{12} + 3c_{44}), \\
 1/G_P &= 1/5[4(s_{11} - s_{12}) + 3s_{44}], \\
 E_{\text{ФРХ}} &= \frac{E_{\Phi} + E_P}{2}, & E_{\Phi} &= \frac{(c_{11} - c_{12} + 3c_{44})(c_{11} + 2c_{12})}{2c_{11} + 3c_{12} + c_{44}}, \\
 & & E_P &= \frac{5c_{44}(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}{c_{44}(3c_{11} + c_{12}) + (c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}.
 \end{aligned} \tag{3}$$

Приближения Пересада и Александра (кубическая сингония)

$$\begin{aligned}
 G &= \frac{G_{\text{ФРХ}} + G_{\text{Пер}} + G_{\text{Ал}}}{3}, & G_{\text{Пер}}^5 &= 1/4c_{44}^3(c_{11} - c_{12})^2, \\
 G_{\text{Ал}}^3 + 1/8(9B_{\Phi} + 4C')G_{\text{Ал}}^2 - 3/8(B_{\Phi} + 4C')c_{44}G_{\text{Ал}} - 3/4B_{\Phi}C'c_{44} &= 0, \tag{4}
 \end{aligned}$$

где  $C' = 1/2 (c_{11} - c_{12})$ .

Скорости распространения продольных в изотропной неограниченной среде  $v_L$  и поперечных  $v_t$  упругих волн находили из модулей объемной упругости  $B$  и сдвига  $G$  по известным соотношениям теории упругости и физической акустики [8]:

$$v_L^2 \rho = B + 4/3G, \quad v_t^2 \rho = G, \tag{5}$$

где  $\rho$  – плотность вещества. Среднюю  $\bar{v}$  и среднеквадратичную  $\bar{v}_{\text{кв}}$  скорости звука вычисляли по определению

$$\bar{v}^3 = \frac{3}{1/v_L^3 + 2/v_t^3}, \quad \bar{v}_{\text{кв}}^2 = \frac{v_L^2 + 2v_t^2}{3}. \tag{6}$$

Среднюю скорость звука использовали для расчета характеристической температуры Дебая  $\Theta_D$  как функции концентрации примесей в исследуемых твердых растворах, а среднеквадратичную скорость для определения их усредненного модуля объемного сжатия [8]:

$$\Theta_D = \frac{h}{k} \left( \frac{3sN\rho}{4\pi M} \right)^{1/3} \bar{v}, \quad K = \rho \bar{v}_{\text{кв}}^2, \tag{7}$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $k$  – постоянная Больцмана,  $N$  – число Авогадро,  $M$  – молярная масса,  $s$  – число атомов в молекуле.

Параметр Грюназейна  $\gamma$ , меру ангармонизма межатомных колебаний и нелинейности сил межатомного взаимодействия, вычисляли через скорости звука [11]:

$$\gamma = \frac{3(3x^2 - 4)}{2(x^2 + 2)}, \quad x = \frac{v_L}{v_t}. \tag{8}$$

Коэффициент Пуассона квазиизотропных поликристаллов твердых растворов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}$  находили по стандартной формуле

$$\sigma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \tag{9}$$

### Результаты и их обсуждение

Согласно теории упругости кубических кристаллов модуль объемной упругости в разных приближениях должен быть одинаковым и  $B$  моно- и поликристаллов равны. Расчеты этого модуля для твердых растворов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}$  не нарушили данное теоретическое положение (значения  $B$  в табл. 1).

Таблица 2

Расчетные формулы по коэффициентам Пуассона кубических монокристаллов

Параметры	направление в кристалле (направление деформации)			
	<100> (001)	<110,001>	<110, 1 $\bar{1}$ 0>	<111> (111)
$s_{ij}$	$-\frac{s_{12}}{s_{11}}$	$-\frac{2s_{12}}{s_{11} + s_{12} + 0,5s_{44}}$	$-\frac{s_{11} + s_{12} - 0,5s_{44}}{s_{11} + s_{12} + 0,5s_{44}}$	$-\frac{s_{11} + 2s_{12} - 0,5s_{44}}{s_{11} + 2s_{12} + s_{44}}$

$c_{ij}$	$\frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}}$	$\frac{2c_{12}}{c_{11} + 3BC' / c_{44}}$	$\frac{3BC' - c_{11}c_{44}}{3BC' + c_{11}c_{44}}$	$\frac{3B - 2c_{44}}{6B + 2c_{44}}$
----------	----------------------------------	--	---	-------------------------------------

Таблица 3

Модули сдвига поликристаллов твердых растворов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}$  по разным приближениям (ГПа)

	$G_{\Phi}$	$G_P$	$G_{\Phi PX}$	$G_{\text{Пер}}$	$G_{\text{Ал}}$	$G$
SmS	39,1	34,2	36,7	36,5	36,4	36,5
$\text{Sm}_{0,90}\text{Tm}_{0,10}\text{S}$	22,0	21,9	22,0	22,0	22,0	22,0
$\text{Sm}_{0,85}\text{Tm}_{0,15}\text{S}$	37,4	32,9	35,1	35,0	35,0	35,0
$\text{Sm}_{0,75}\text{Tm}_{0,25}\text{S}$	46,4	43,8	45,1	45,0	44,8	45,0

Модуль сдвига, наоборот, может различаться по величине, что и подтверждают данные табл. 3. При этом все модули сдвига в модели усреднения Фохта, как и следует из теории, оказались больше соответствующих модулей сдвига в модели Ройса ( $G_{\Phi} > G_P$ ).  $G_{\Phi PX}$ ,  $G_{\text{Пер}}$  и  $G_{\text{Ал}}$  по нашим расчетам достаточно близки (максимальное отклонение между ними не превышает 4%) и для исследуемых составов твердых растворов выполняется неравенство  $G_{\Phi PX} > G_{\text{Пер}} > G_{\text{Ал}}$ .

Концентрационные зависимости упругих модулей и коэффициента Пуассона в разных кристаллографических направлениях  $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}$  представлены на рис. 1-2. На рис. 2 приведены также зависимости упругих модулей для поликристаллических смешанных систем. В твердых растворах  $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}$  упругие модули и коэффициенты Пуассона в зависимости от их составов изменяются без скачков, разрывов (плавно), но существенно нерегулярным образом. Функции  $E_{\langle hkl \rangle}(x)$  монокристаллов твердых растворов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}$  (рис. 1а) достаточно сложные. Они содержат совпадающую по значениям модулей Юнга точку при  $x$  тулия вблизи 0,1 (первую точку упругой изотропии), затем проходят через максимум ( $x \approx 0,15$ ) и опять сближаются (указывают на возможную вторую точку упругой изотропии при  $x > 0,25$ ).

Для всех составов справедливы следующие соотношения:  $E_{(100)} > E_{(110)} > E_{(111)}$  и  $G_{(111)} > G_{(110)} > G_{(100)}$ . Такие неравенства анизотропных упругих модулей характерны для кристаллов с решеткой типа NaCl. Обращают на себя внимание отрицательные значения коэффициента Пуассона в разных кристаллографических направлениях в исследуемых смешанных системах. Это возможно в случае, если материал при продольном растяжении расширяется в поперечном направлении. Подобные аномальные деформационные свойства характерны для нового класса материалов – “ауксетиков”, имеющих большие перспективы для практического применения [2]. При увеличении концентрации ионов  $\text{Tm}^{3+}$  в сульфиде самария первыми приобретают отрицательные значения коэффициенты Пуассона в кристаллографических направлениях  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 110 \rangle$  (при деформации в плоскости куба), затем  $\sigma_{\langle 111, 111 \rangle}$  и последним  $\sigma_{\langle 111, 110 \rangle}$ . Собственно ауксетиком ( $\sigma < 0$ ) изученная система становится при концентрации примеси сульфида тулия  $x > 0,215$ .

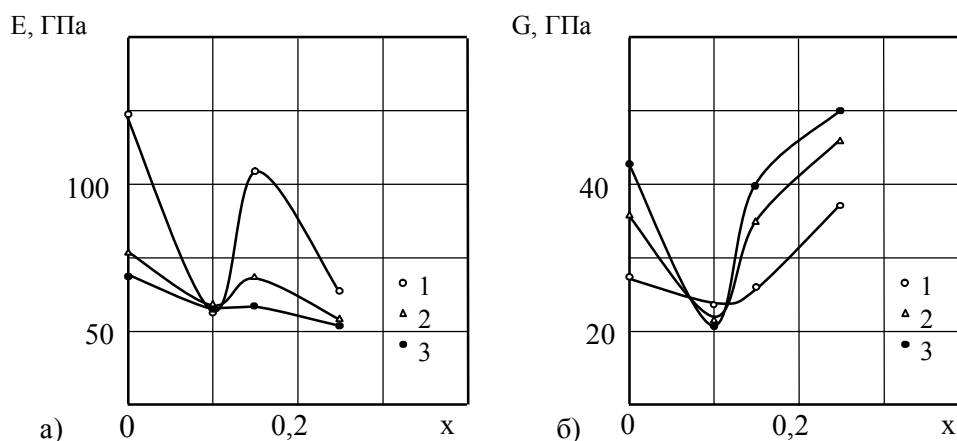


Рис. 1. Анизотропия модулей Юнга и сдвига в  $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}$  (а: 1 –  $E_{(100)}$ , 2 –  $E_{(110)}$ , 3 –  $E_{(111)}$ , б: 1 –  $G_{(100)}$ , 2 –  $G_{(110)}$ , 3 –  $G_{(111)}$ )

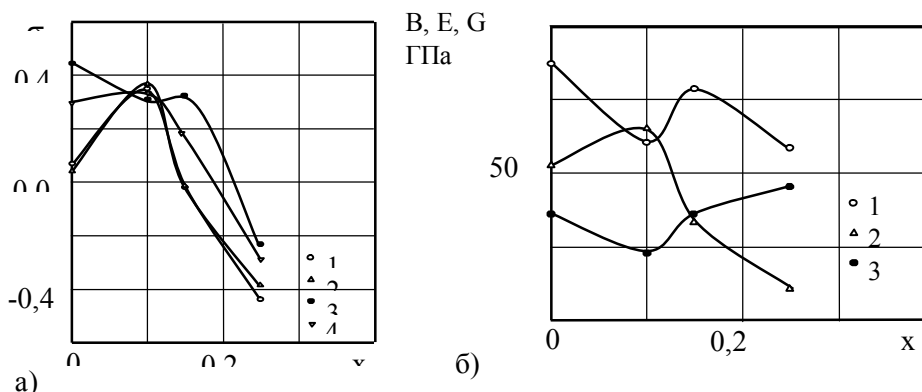


Рис. 2. Концентрационная зависимость коэффициента Пуассона в разных кристаллографических направлениях

Таблица 4

Скорости распространения продольных и поперечных упругих волн, средней и среднеквадратичной скоростей звука, температура Дебая, параметр Грюнайзена и коэффициент Пуассона поликристаллов твердых растворов  $Sm_{1-x}Tm_xS$

	$v_L$	$v_t$	$\bar{v}$	$\bar{v}_{KB}$	$\Theta_D$	$\gamma$	$\sigma$
	$10^3$ м/с				К		
SmS	4,171	2,533	2,798	3,174	319	1,316	0,208
Sm <sub>0,90</sub> Tm <sub>0,10</sub> S	3,998	1,924	2,162	2,792	246	2,126	0,349
Sm <sub>0,85</sub> Tm <sub>0,15</sub> S	3,617	2,393	2,618	2,859	302	0,999	0,111
Sm <sub>0,75</sub> Tm <sub>0,25</sub> S	3,245	2,578	2,739	2,818	318	0,315	-0,356

Модули объемной упругости, Юнга и сдвига для поликристаллов твердых растворов  $Sm_{1-x}Tm_xS$  в зависимости от их составов изменяются неодинаково и нерегулярным образом. Повышенная концентрационная зависимость упругих модулей в данном твердом растворе сохраняется для всех составов. В табл. 4 приведены результаты расчетов скоростей звука и остальных параметров по формулам (5)–(9). Они показывают, что для твердого раствора, который можно квалифицировать как ауксетики ( $\sigma < 0$ ), отношение скоростей звука  $v_L/v_t$  существенно отличается от величины  $\sqrt{3}$ , то есть здесь явно имеет место нецентральный характер взаимодействия между ионами. Для всех рассматриваемых составов скорости продольных волн больше скоростей поперечных волн.

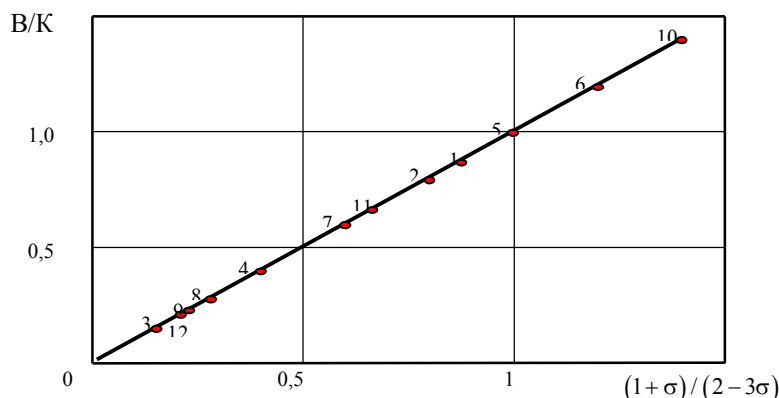


Рис. 3. Зависимость отношения  $(V/K)$  от функции коэффициента Пуассона  $(1+\sigma)/(2-3\sigma)$  для твердых растворов моносульфидов самария, иттрия, их твердых растворов и твердых растворов с примесями лантана и тулия: 1 – SmS, 2 – Sm<sub>0,91</sub>Y<sub>0,09</sub>S, 3 – Sm<sub>0,75</sub>Y<sub>0,25</sub>S, 4 – Sm<sub>0,58</sub>Y<sub>0,42</sub>S, 5 – Sm<sub>0,2</sub>Y<sub>0,8</sub>S, 6 – YS, 7 – Sm<sub>0,90</sub>La<sub>0,10</sub>S, 8 – Sm<sub>0,75</sub>La<sub>0,25</sub>S, 9 – Sm<sub>0,65</sub>La<sub>0,35</sub>S, 10 – Sm<sub>0,90</sub>Tm<sub>0,10</sub>S, 11 – Sm<sub>0,85</sub>Tm<sub>0,15</sub>S, 12 – Sm<sub>0,75</sub>Tm<sub>0,25</sub>S

Представляет интерес отдельно остановиться на анализе зависимости  $V/K$  как функции  $(1+\sigma)/(2-3\sigma)$  для разных составов твердых растворов на основе сульфида самария. Вид указанной



функции представлен на рис. 3. Зависимость  $V/K = f(\sigma)$  является линейной и проходит через начало координат с наклоном, равном единице.

### Заключение

Исследованы анизотропные и изотропные акустические (скорости звука), упругие (модули упругости, коэффициенты Пуассона) и ангармонические (параметры Грюнайзена) свойства монокристаллов твердых растворов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}$  при стандартных условиях. Установлено, что все упругие характеристики в области валентного перехода изменяются плавно (сам переход размыт). Обнаружено, что изотропный коэффициент Пуассона принимает отрицательные значения в  $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}$  при  $x > 0,215$ . Эти составы твердого раствора представляют собой аксиально-ауксетичные системы. В составах с отрицательными значениями  $\sigma$  параметр Грюнайзена принимает минимальные значения, что свидетельствует о гармонизации межатомных (межмолекулярных) взаимодействий в таких кристаллических решетках.

### Литература

1. Смирнов И.А., Оскотский В.С. Фазовый переход полупроводник-металл в редкоземельных полупроводниках (монохалькогениды самария) // УФН. – 1978. – Т.124, №2. – С. 241–279.
2. Конек Д.А., Войцеховски К.В., Плескачевский Ю.М., Шилько С.В. Материалы с отрицательным коэффициентом Пуассона // Механика композитных материалов и конструкций. – 2004. – Т.10, №1. – С. 35–69.
3. Хомский Д.И. Проблема промежуточной валентности // УФН. – 1979. – Т.129, №3. – С. 443–485.
4. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. Анизотропия ангармонизма в смешанных кристаллах с промежуточной валентностью // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. тр. междунар. научн. конф. – Минск, 2009. – С. 195–197.
5. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. Анизотропия ангармонизма межатомных колебаний в кристаллах  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  с промежуточной валентностью // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2010. – Т.7, №1. – С. 61–63.
6. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. Упругие свойства поликристаллов сплавов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  с промежуточной валентностью // Вестник Бурятского государственного университета. – 2011. – Вып.3. – С. 220–226.
7. Schärer U., Jung A., Wachter P. Brillouin spectroscopy with surface acoustic waves on intermediate valent, doped  $\text{SmS}$  // Physica B. – 1998. – V.244. – P. 148–153.
8. Физическая акустика / под ред. И.П. Фабелинского. – М.: Мир, 1968. – 391 с.
9. Peresada G.L. On the calculation of elastic moduli of polycrystal-line systems from single crystal data // Phys. Status Solidi. – 1971. – V.A4. – P. K23-K27.
10. Александров К.С. К вычислению упругих констант квазиизотропных поликристаллических материалов // ДАН СССР. – 1967. – Т.176, №2. – С. 295–297.
11. Беломестных В.Н. Акустический параметр Грюнайзена твердых тел // Письма в ЖТФ. – 2004. – Т.30, Вып.3. – С. 14–19.

Беломестных Владимир Николаевич, доктор физико-математических наук, профессор, кафедра естественно-научного образования, Юргинский технологический институт, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, т. 8(384-51)53590, [bvnilat@yandex.ru](mailto:bvnilat@yandex.ru).

Теслева Елена Павловна, кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра естественно-научного образования, Юргинский технологический институт, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, т. 8(384-51)53590, [tesleva@mail.ru](mailto:tesleva@mail.ru).

Belomestnykh Vladimir Nikolaevich, Doctor of Physics-Mathematics, Professor, Chair of Natural Science Education, Yurga Institute of Technology of Tomsk National Research Polytechnic University

Tesleva Elena Pavlovna, candidate of physical-mathematical sciences, Associate Professor, Chair of Natural Science Education, Yurga Institute of Technology of Tomsk National Research Polytechnic University

УДК 534.6.08:534.222.1

© А.А. Коваленко, А.С. Грязнов

## К МЕТОДИКЕ ИЗМЕРЕНИЯ ПРОДОЛЬНОЙ И ПОПЕРЕЧНОЙ СКОРОСТЕЙ УЛЬТРАЗВУКА В ЛИСТОВЫХ МАТЕРИАЛАХ

*Применение современных цифровых методов обработки сигналов позволяет с помощью иммерсионного метода прямого измерения времени распространения зондирующего импульса измерять скорости продольных и сдвиговых волн на одном образце в условиях одного эксперимента. При наличии анизотропии упругих свойств в плоскости листа она может быть выявлена путём измерения скорости сдвиговых волн с разной поляризацией.*

Ключевые слова: *скорость продольных волн, скорость сдвиговых волн, иммерсионный метод, анизотропия.*

A.A. Kovalenko, A.S. Gryaznov

## METHODOLOGY TO MEASURE THE SPEED OF ULTRASOUND LONGITUDINAL AND SHEAR WAVES IN PLATE MATERIALS

*The modern digital methods of signals processing allow measuring the speed of sound of the longitudinal and shearing waves under the same experiment conditions. The immersion method of direct measure of time spreading of ultrasound outgoing pulse is used in this experiment. The method allows to measure speed of shear waves of different polarization. That is the construction materials with the anisotropic properties may be investigated.*

Keywords: *ultrasound speed, shear wave, longitudinal wave, immerses method, anisotropic properties, construction materials.*

Ультразвуковые методы давно и по праву занимают ведущие позиции в арсенале экспериментаторов, занимающихся исследованиями упругих свойств вещества [1]. Наиболее информативным параметром, позволяющим оценить механические свойства материала, является скорость распространения акустических колебаний разного вида (продольных и поперечных). Как правило, для целей акустического контроля применяются отдельные датчики продольных и поперечных волн. Для получения надёжных результатов желательно, чтобы измерения продольной и поперечной скорости звука производились в одинаковых условиях на одном образце и при одинаковой частоте (для исключения эффектов, связанных с дисперсией). Заметим, что на поперечных волнах весьма серьёзной проблемой является обеспечение надёжного акустического контакта между датчиком и образцом.

Отмеченные проблемы легко разрешаются применением иммерсионного метода, который позволяет обеспечить идеальный и не меняющийся со временем акустический контакт с образцом, а также избавляет от необходимости учитывать задержку распространения сигнала в протекторах акустических датчиков и в элементах электронной схемы. Идея определения скорости продольных волн основана на сравнении результатов прямых измерений времени распространения зондирующего сигнала через иммерсионную жидкость при наличии и отсутствии образца [2].

Если волновое сопротивление иммерсионной жидкости существенно меньше, чем у образца, то в нём (в случае достаточно малого затухания) могут наблюдаться серии отражений зондирующего импульса. В этом случае скорость продольной волны в материале образца вычисляется [1] по величине временного интервала между отражениями, что повышает точность.

Измерение скорости поперечных волн основано на том, что при наклонном падении продольной волны на границу раздела жидкость-образец в последнем в общем случае возникают две преломленные волны: продольная и сдвиговая. Поворотом образца можно найти положение, при котором продольная волна испытывает полное отражение. При углах падения, превышающих это значение, в твердом теле распространяется только волна сдвига, которая при переходе через границу раздела образец-жидкость вновь трансформируется в продольную волну. Аналогичное явление может (при определенных условиях) наблюдаться и для сдвиговых волн, а метод измерения скорости ультразвука по значениям критических углов отражения неоднократно описан [1, 2]. Однако авторам неизвестны иные попытки использования для расчета скорости сдвиговых волн непосредственного измерения времени распространения зондирующего импульса через образец, расположенный под углом к звуковому пучку, кроме собственных [3].

Результаты измерения скорости звука в различных материалах

Материал	Толщина образца, мм	Угол падения, град.	Скорость звука, м/с	
			продольная	поперечная
Вода (при 17 °С)	70,70	0	1473,5±1,5	-
Сталь	8,91	0	*5933±10	-
Сталь	8,91	0 / 17,5	5931±80	3204±23
Стекло	6,08	0	**5816±17	-
Стекло	6,08	0 / 23,5	5813±113	3432±17
Дюралюминий	12,03	0 / 16,25	6193±70	3120±20
Дюралюминий	1,86	0 / 15	6146±440	3052±45
Стальной прокат	7,51	0 / 19	*5918±12	***3300±21
Стальной прокат	7,51	0 / 19	5928±98	***3263±20
Оргстекло	10,28	0 / 31	2724±18	1365±3
Однонаправленный органолокнит	0,95	0 / 10	2588±146	2061±45
Однонаправленный органолокнит	0,95	0 / 53,5		1066±10

\*измерение скорости по моментам регистрации 1-го и 5-го отражения, \*\*измерение скорости по моментам регистрации 1-го и 3-го отражения, \*\*\*измерения поперечной скорости выполнялись для двух взаимно перпендикулярных по отношению к направлению проката ориентаций образца.

Если  $d$  – толщина образца,  $c_0$  – скорость звука в жидкости,  $\alpha$  – угол падения звуковой волны, а  $t_0$  и  $t$  соответственно время распространения сигнала через жидкость и систему жидкость-образец, можно показать, что скорость  $c$  звука в образце можно найти по формуле:

$$c = \frac{c_0 \cdot d}{\sqrt{d^2 \sin^2 \alpha + (d \cos \alpha - c_0 \cdot (t_0 - t))^2}}$$

Очевидно, что поперечная волна в образце, возникшая в результате трансформации продольной, имеет в этом случае определённую поляризацию. Этот факт может быть использован для выявления возможной анизотропии упругих свойств материала в плоскости листа, что наглядно демонстрирует результат измерения скорости поперечных волн в однонаправленном органолокните (табл. 1), где в силу технологии изготовления анизотропия механических свойств априори должна быть резко выражена.

Измерения, выполненные для стального проката, не позволяют однозначно говорить о значимых различиях упругих модулей, соответствующих разным направлениям поляризации поперечных волн. Однако наличие анизотропии и в этом случае следует считать весьма вероятным, т.к. доверительные интервалы значений скорости сдвиговых волн с разной поляризацией в этом материале перекрываются незначительно.

Результаты эксперимента сведены в таблице и не противоречат известным из литературы значениям [2]. Полученные данные подтверждают возможность применения импульсного иммерсионного метода измерения скоростей продольных и сдвиговых волн на одном образце в условиях одного эксперимента. При наличии достаточно выраженной (свыше 2...3%) анизотропии в плоскости листа она может быть выявлена путём измерения скорости сдвиговых волн с разной поляризацией.

#### Литература

1. Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твёрдого тела. – М.: Мир, 1972. – 308 с.
2. Бражников Н.И. Ультразвуковые методы. – М.: Энергия, 1965. – 248 с.
3. Коваленко А.А., Насонов А.Д., Жолнеров А.В. Расширение возможностей импульсного иммерсионного метода измерения скорости звука // Перспективные методы исследования физико-химических свойств веществ: межвуз. сб. науч. тр. – Курск: Изд-во Курского госуниверситета, 2001. – С. 33-37.

Коваленко Андрей Андреевич, кандидат технических наук, доцент, кафедра технологических дисциплин, Алтайская государственная педагогическая академия, 656906, Барнаул, ул. Чайковского 39, кв. 41, т. +79132729698, kovalen\_56@mail.ru

Грязнов Александр Сергеевич, кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра технологических дисциплин, Алтайская государственная педагогическая академия, 656922, Барнаул, ул. Весенняя 4, кв. 123, т. +79831037075, gryaznov-as@ya.ru

Kovalenko Andrei Andreevich, candidate of technical sciences, Associate Professor, Chair of Technological Disciplines, Altay State Academy of Pedagogy, 656906, Barnaul, Chaikovskogo St., 39, Apt. 41

Gryaznov Alexandr Sergeevich, candidate of physical-mathematical sciences, Associate Professor, Chair of Technological Disciplines, Altay State Academy of Pedagogy, 656922, Barnaul, Vesenniya St., 4, Apt. 123

УДК 528.85

© Б.Ч. Доржиев, О.Н. Очиров

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОТРАЖАЮЩИХ СВОЙСТВ ЛИСТВЕННОГО ЛЕСА НА ЧАСТОТЕ 10 ГГц

*Представлены результаты измерений, отражающих характеристики лесного полога, выполненных с использованием автономного измерительного комплекса на базе наносекундного радара. Расчет коэффициентов обратного рассеяния выполнен по оригинальной методике, учитывающей геометрию задачи и характеристики радара.*

Ключевые слова: короткоимпульсная радиолокация, лесные среды, коэффициент обратного рассеяния, наносекундный радар.

B.Ch. Dorzhiev, O.N. Ochirov

## INVESTIGATION OF DECIDUOUS WOOD REFLECTING PROPERTIES AT FREQUENCY OF 10 GHz

*Results of measurements of the wood reflecting characteristics executed with the use of autonomous measuring complex on the basis of nanosecond radar are presented. Calculation of backscattering coefficients is executed by the original method considering geometry of area and the characteristics of radar.*

Keywords: ultrashortpulse radiolocation, wood areas, backscattering coefficient, nanosecond radar.

В 2005-08 гг. в интересах Федерального агентства лесного хозяйства создана и введена в эксплуатацию система космического мониторинга лесов России с ежегодной съемкой высокого разрешения по всей территории интенсивного лесопользования. Для приема данных со спутников сформирована сеть наземных станций «УниСкан™» работающих в X-диапазоне (8-12,5 ГГц). В настоящее время ведется разработка и совершенствование программного обеспечения для приема, первичной обработки и архивации спутниковых данных, а также для дальнейшей углубленной тематической обработки изображений. Большую роль при решении последней задачи играют наземные подспутниковые измерения отражающих и рассеивающих характеристик исследуемой среды, обеспечивающие достоверность интерпретации полученных изображений. В работе представлены экспериментальные результаты отражающих свойств лесной среды на частоте 10 ГГц, полученные на основе оригинальной методики.

### Определение коэффициента обратного рассеяния от лесного покрова

Эксперименты проведены на базе твердотельного наносекундного радара, представляющего собой радиолокационную систему в виде передвижного лабораторного макета для полевых исследований. Радар предназначен для генерации, излучения, приёма наносекундных СВЧ – импульсов трёхсантиметрового диапазона, а также их регистрации и анализа в целях исследований в области ближней приповерхностной радиолокации.

Одним из основных параметров уравнения дальности в радиолокации является коэффициент обратного рассеяния  $\sigma^0$  цели. Существует достаточно много методов расчета  $\sigma^0$  элементарных объектов для узкополосных гармонических зондирующих сигналов. В связи с развитием короткоимпульсной радиолокации актуальным становится вопрос об оценке  $\sigma^0$  объекта такими сигналами. Новые возможности для определения  $\sigma^0$  природных объектов (березовый лес, травяной покров) с помощью наносекундного радара исследованы при проведении экспериментальных работ в условиях сильнопересеченной местности.

Измерения проведены в различные сезоны года летом (июнь), и осенью (ноябрь), когда состояния травяного и лиственного покрова резко отличаются. При проведении измерений радар был установлен на гребне горы на отметке по высоте 630 м над уровнем моря, исследуемые объекты (лес, открытая поляна с травяным покровом) расположены ниже в долине ручья на высоте 580 м над уровнем

моря (по данным Google Earth). Общий вид на исследуемую поверхность с точки установки радара приведен на рис. 1. С этой позиции проведено 4 сеанса измерений, при этом климатические условия менялись незначительно. Для каждого сеанса проводилась дополнительная калибровка относительно свободного пространства.



Рис. 1. Общий вид исследуемой поверхности

Данные всех измерений представлены на рис. 2 в виде графика зависимости уровня входного сигнала от времени в пересчете на дальность. Первые пики сигнала на расстояниях 60-90 м соответствуют отражениям от немногочисленной группы сосен на склоне горы, далее на расстоянии 200 м наблюдаются отраженные сигналы от отдельного участка березового леса. На рис. 1 этот участок находится в левой части фотоснимка. Исследуемые объекты – открытая поляна и участок березового леса – расположены соответственно в центре фотоснимка и выше.

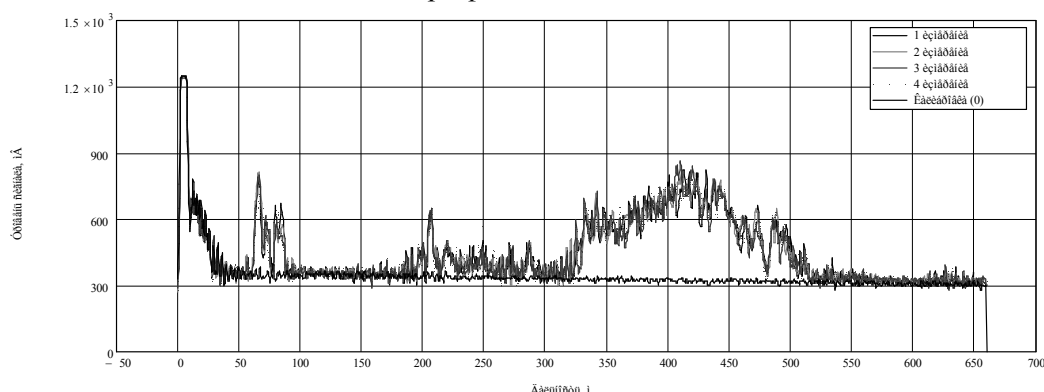


Рис. 2. Графики отраженных сигналов всех регистраций

Как следует из экспериментальных осциллограмм отраженные сигналы от травяного покрова, наблюдаются на расстояниях от 220 до 320 м, что соответствует реальной протяженности поляны в этом направлении. Сильные флуктуации отраженного сигнала объясняются местными неровностями с высокими травяным покровом (разнотравье со средней высотой покрова около 40 см). Далее идет рассеянный сигнал от леса, причем огибающая имеет достаточно сложный вид. Это объясняется следующим. С краю поляны вдоль ручья проходит полоса березового леса с высокой плотностью  $\sim 0,2$  дер./м<sup>2</sup>, затем идет участок разреженного леса и далее березовый лес со средней плотностью  $\sim 0,1$  дер./м<sup>2</sup>. Необходимо отметить наличие сильного подроста и кустарника, особенно с краю леса. Исходя из этих условий для определения усредненного значения  $\sigma^0$  леса взят участок осциллограммы от 370 до 450 м. Здесь также наблюдается сильная изрезанность, обусловленная переотражением от отдельных деревьев. Из множества пространственных масштабов когерентности наиболее характерным является размер кроны деревьев. Отметим, что лес расположен на относительно ровной поверхности. Характерной особенностью данного сигнала является «подъем» уровня сигнала с одновременным уменьшением флуктуаций

Экспериментальные осциллограммы представляют значения рассеянного сигнала в каждый момент времени. Используя вольт-ваттную характеристику приемника радара, можно перевести эти значения в уровень мощности входного сигнала в дБ/Вт, которая соответствует энергии рассеянного сигнала.

Для определения величины  $\sigma^0$  исследуемых участков используем следующее соотношение:

$$\sigma^0(\theta), \text{дБ} = 10 \lg[S_{\text{пр}}(\theta)/\sigma_M \times P_{\text{пр}}(\theta)/P_M], \quad (1)$$

где  $S_{\text{пр}}(\theta)$  – площадь облучаемого участка поверхности,  $\sigma_M$  – ЭПР калибровочной мишени,  $P_{\text{пр}}$  – усредненная мощность принятого сигнала от участка поверхности,  $P_M$  – мощность принятого сигнала, отраженного от калибровочной мишени.

Площадь облучаемого участка с учетом угла  $\Theta$  определяется известным выражением [2]:

$$S_{\text{пр}}(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{c\tau_u}{2} \theta \cdot R \frac{1}{\cos \theta} \quad (2)$$

где  $\Theta_r, \text{рад}$  – ширина диаграммы направленности антенны в горизонтальной плоскости по уровню половинной мощности,  $R$  – расстояние до центра участка,  $\Theta, \text{град}$  – угол места,  $\tau_u$  – длительность импульса.

Ширина диаграммы направленности приемо-передающей параболической антенны с диаметром зеркала 600 мм равна  $5^\circ$  по уровню 3 дБ. Это определяет пространственное разрешение в поперечном направлении: порядка 9 м на удалении 100 м и 17,5 м на удалении 200 м.

Для определения параметра  $P_M$ , входящего в выражение (1), проведены дополнительные калибровочные измерения. Калибровочная мишень представляет собой трехгранный уголкового отражатель с размером каждого ребра 90 см. Методика калибровочных измерений состояла в следующем. Радар устанавливался на высоте 4 м, а уголкового отражатель соответственно на высоте 0,5 м от относительно ровной поверхности земли. При этом уголкового отражатель ориентировался максимумом своей диаграммы обратного рассеяния на радар, а уровень отраженного сигнала определялся по его максимальному значению. Значения уровня отраженного сигнала от уголкового отражателя регистрировались на расстояниях 50, 100, 150, 200 и 300 м (рис. 3). Точками на графике обозначены результаты других независимых экспериментов. Здесь же приведены значения уровней отраженных сигналов от поверхности земли, в общем случае представляющих фоновый сигнал. Таким образом, уровень отраженного сигнала от уголкового отражателя определяется линейной зависимостью от расстояния (рис. 3 пунктир). ЭПР уголкового отражателя  $\sigma^0$  рассчитывается по известной формуле и составляет  $3052 \text{ м}^2$  при длине волны 3 см. Для расчета ЭПР исследуемых участков используем средние значения уровней отраженного сигнала, которые составляют 387 мВ для травяного покрова и 682,8 мВ – для березового леса соответственно при средних дальностях 260 м и 410 м. Согласно выражению (1) по результатам измерений для травяного покрова  $\sigma^0 = -11,4 \text{ дБ}$  и для лиственного леса  $-9,3 \text{ дБ}$ .

Результаты измерений проведенных в этой же местности в осеннее время, но под другим ракурсом, представлены на рис. 4. При измерениях дополнительно использован уголкового отражатель ( $l=0,9 \text{ м}$ ) для калибровки сигнала. Аналогично определялся средний уровень сигнала от поверхности земли в отсутствие травяного покрова и от леса (деревья без листвы). Коэффициент обратного рассеяния определялся по методике описанной выше. Выявлено, что  $\sigma^0$  для леса составил  $-7,7 \text{ дБ}$ , а для поверхности земли  $-9,4 \text{ дБ}$  соответственно. Таким образом, в обоих случаях наблюдается увеличение обратного отражения, по сравнению с данными летних измерений, т.е. наличие листвы и травяного покрова приводит к уменьшению величины отраженного сигнала.

Полученные результаты качественно согласуются с известными литературными данными. Так, в работе [3] приведены коэффициенты рассеяния леса, полученные с помощью калиброванной цифровой РЛС с синтезированной апертурой на длине волны 3 см. Для смешанного лиственного леса значение коэффициента рассеяния равно  $-7,5 \text{ дБ}$ . В работе [4] моделировалось обратное рассеяние от березового леса в возрасте  $\sim 60$  лет со средней высотой 10-12 м и средним диаметров стволов 15-17 см. Эти параметры близки к исследуемому участку леса. Рассчитывались коэффициенты  $\sigma^0$  отдельно для веток, листвы, сухой и влажной почвы и суммарный коэффициент в зависимости зеленой фитомассы. Общий вывод работы [4] заключается в том, что с уменьшением длины волны значение коэффициента обратного рассеяния возрастает. Наименьшая рассматриваемая длина волны составляла 20 см, а  $\sigma^0 = -8 \text{ дБ}$ . Сделано заключение, что вклад веток в общее отражение не велик и при объединении с листьями общее обратное отражение становится меньше. Подчеркивается, что этот эффект существенен на более коротких волнах вследствие большего поглощения в листве.

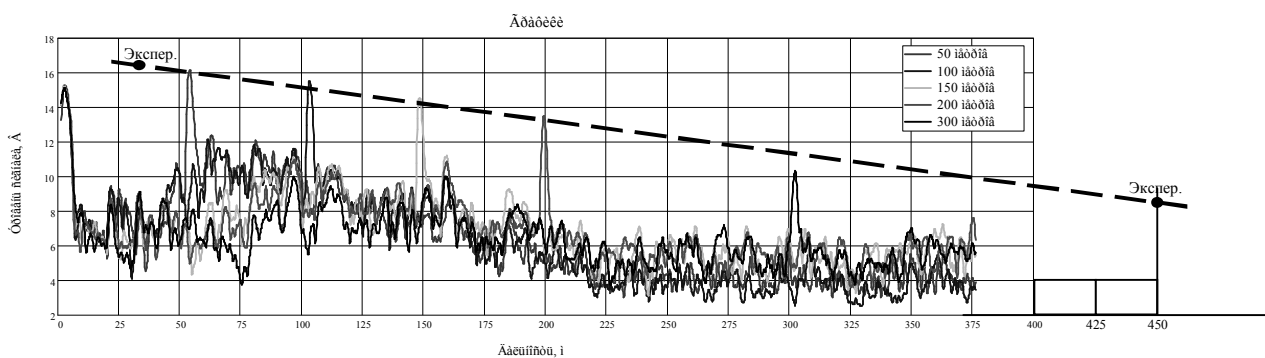


Рис. 3. Данные калибровочных измерений

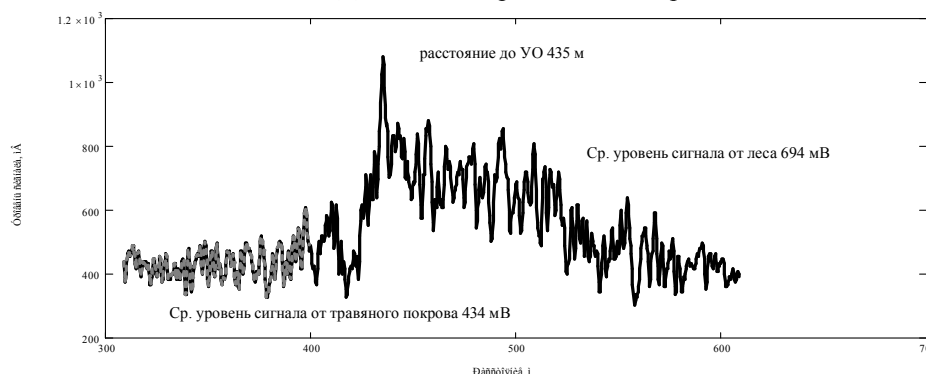


Рис. 4. Калибровка сигнала с использованием углового отражателя

#### Литература

1. Скосырев В.И., Осипов М.С. Особенности и свойства короткоимпульсной радиолокации // Вестник МГТУ. Сер. Приборостроение. – 1999. – №4. – С. 21-30.
2. Теоретические основы радиолокации / под ред. Я.Д. Ширмана. – М.: Сов. Радио, 1970. – 560 с.
3. Kasichke E.S., Larson R.W. Calibrated X- and L-band scattering coefficient from a southern US forest // Proc. IGARSS'86, Zurich, 1986. – P. 895-901
4. Козырев В.В., Косолапов В.С. Определение биомассы лесной растительности по радиолокационным измерениям со спутников // Исследование Земли из космоса. – 2005. – №3. – С. 73-85.

Доржиев Баир Чимитович, кандидат физико-математических наук, Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Улан-Удэ, Сахьяновой, 6, т. 8(301)434819, 1\_2\_z@mail.ru

Очиров Олег Николаевич, ведущий инженер, Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Улан-Удэ, Сахьяновой, 6, т. 8(301)434819, oleg\_och@pres.bscnet.ru.

Dorzhiiev Bair Chimitovich, candidate of physical-mathematics sciences, Institute of Physical Material Studies SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 8

Ochirov Oleg Nikolaevich, leading engineer, Institute of Physical Material Studies SB RAS. 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 8

УДК 532.135

©Т.С. Дембелова, Б.Б. Бадмаев, Д.Н. Макарова, А.А. Цыремжитова

### ВЯЗКОСТЬ ВОДЫ ПРИ МАЛЫХ ГРАДИЕНТАХ СКОРОСТИ ТЕЧЕНИЯ

Представлены результаты исследования вязкости воды при малых градиентах скорости течения. Показано, что с уменьшением градиента скорости течения вязкость воды увеличивается аналогично вязкости дисперсных систем, обладающих тиксотропными свойствами.

Ключевые слова: вязкость, градиент скорости, упругость, деформация, тиксотропия.

T.S. Dembelova, B.B. Badmaev, D.N. Makarova, A.A. Tsyremzhitova

VISCOSITY OF WATER AT LOW VELOCITY GRADIENTS OF FLOW

*Results of research of viscosity of water at low velocity gradients of the flow. It is shown that the decrease of the gradient of the flow velocity increases the viscosity of water, similar to the viscosity of disperse systems with thixotropic properties.*

Keywords: *viscosity, velocity gradient, elasticity, deformation, thixotropy.*

Исследование низкочастотной ( $10^5$  Гц) сдвиговой упругости жидкостей акустическим резонансным методом показало, что при малых углах сдвиговой деформации наблюдается область линейной упругости, где напряжение в пленке жидкости пропорционально величине деформации [1]. При дальнейшем возрастании угла деформации действительный модуль сдвига уменьшается, а тангенс угла механических потерь увеличивается.

Предположено, что в области линейной упругости структура жидкости остается неразрушенной, а изменения ее механических свойств по мере увеличения сдвиговой деформации происходят за счет разрушения равновесной структуры или изменения взаимного расположения ее частиц. По рассчитанным значениям действительного модуля сдвига  $G'$  и тангенс угла механических потерь  $tg\theta$  по

$$\eta_{ef} = \frac{G'(1 + tg^2\theta)}{2\pi f_0 tg\theta}$$

формуле Максвелла можно рассчитать эффективную вязкость в зависимости от угла сдвига  $A/H$ . На рис. 1 показана такая зависимость для диэтиленгликоля. Видно, что эффективная вязкость, оставаясь постоянной в области линейной упругости, намного превышает табличную. По мере увеличения угла деформации эффективная вязкость начинает уменьшаться, асимптотически приближаясь к табличной вязкости, показанной на рисунке пунктиром. Можно видеть полную аналогию поведения вязкости обычных жидкостей с поведением вязкости дисперсных систем, обладающих тиксотропными свойствами. Данный результат наглядно подтверждает, что табличная вязкость относится к жидкости с полностью разрушенной пространственной структурой. Поэтому представляет большой интерес возможность прямого измерения повышенной вязкости жидкостей с неразрушенной равновесной структурой.

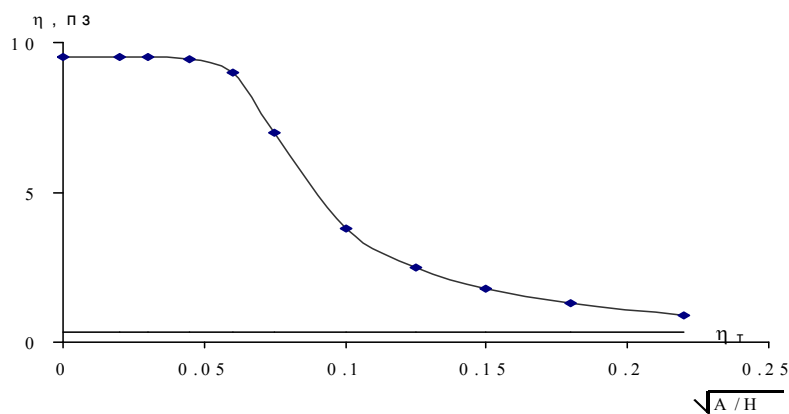


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости от угла сдвиговой деформации для диэтиленгликоля.

В работах [2-4] подробно описана, разработанная нами установка по измерению вязкости жидкостей при предельно малых градиентах скорости течения, когда структура жидкости изменяется незначительно. Исследуемая жидкость перетекает из одного сосуда в другой по длинному капилляру под действием создаваемой в них разности уровней. Причем сечение первого сосуда примерно в 100 раз меньше второго. Это позволяет пренебречь изменением уровня во втором сосуде. Сосуды герметично закрываются и между собой имеют воздушное сообщение. Кроме того, оба сосуда сообщались широкой стеклянной трубкой с краном, при помощи которого уровни жидкостей в сосудах можно выравнять. Разность уровней в сосудах в каждый момент времени измеряется вертикальным кате-



тометром путем наблюдения увеличенной дифракционной картины от границы мениск жидкости – воздух с точностью  $\pm 1$  мкм.

Из уравнения Пуазейля можно показать, что между разностью уровней  $\Delta H$  в сосудах и временем  $t$  существует следующая зависимость:

$$\ln \frac{\Delta H_0}{\Delta H} = \frac{\pi r^4 \rho g}{8 S l \eta} t, \quad (1)$$

где  $\rho$  – плотность жидкости,  $r$  – радиус капилляра,  $l$  – его длина,  $\eta$  – вязкость жидкости,  $S$  – площадь сечения малого сосуда,  $\Delta H_0$  – начально-заданная разность уровней.

Из этого следует, что если вязкость жидкости при всех градиентах скорости течения остается постоянной, то зависимость  $\ln(\Delta H_0/\Delta H)$  от времени должна быть линейной. Если же при малых градиентах скорости течения вязкость будет повышаться, то будет наблюдаться отклонение от этой зависимости.

Порядок проведения эксперимента был следующий. При открытом кране установка термостатировалась. Температура установки поддерживалась близкой к температуре помещения. Затем кран закрывался, и отбором жидкости из большого сосуда создавалась разность уровней. Изменение уровня в малом сосуде фиксировалось через каждые 10-15 мин. В конце эксперимента, который обычно длился несколько часов, сообщающий кран открывался, и замерялись положения уровней в обоих сосудах при их выравнивании. Площадь сечения малого сосуда составила  $2,5 \text{ см}^2$ , а длина капилляра с внутренним диаметром  $0,1 \text{ см}$  составила  $100 \text{ см}$ .

Для всех исследованных жидкостей были построены зависимости  $\ln(\Delta H_0/\Delta H)$  от времени при разных значениях начальной разности уровней. Было показано, что при больших разностях уровней, при больших градиентах скорости течения эти зависимости линейны. Однако, начиная с определенного значения разности уровней, наблюдается отклонение от линейной зависимости, что свидетельствует о повышении наблюдаемой вязкости. Так, например, для бутилового спирта вязкость увеличивается в 8,6 раза, для полимерной жидкости ПЭС-1 в 14 раз [4].

А при измерениях вязкости воды столкнулись с рядом трудностей, связанных с аномально высоким значением поверхностного натяжения и ярко выраженным явлением гистерезиса угла смачивания. Мениск в малом сосуде оказывается вогнутым, и давление насыщенных паров над ним иное, чем над плоской поверхностью. Поэтому при закрытом кране, несмотря на равенство нулю разности уровней в обоих сосудах, уровень малого сосуда увеличивается со временем за счет конденсации паров в нем. Из-за данного эффекта эксперимент был несколько видоизменен. Во-первых, было ликвидировано воздушное сообщение между сосудами. Оба сосуда были соединены с внешней атмосферой малыми отверстиями, а в комнате создавалась такая влажность, чтобы из малого сосуда не происходили ни испарение, ни конденсация паров. Оказалось, что при влажности воздуха 84-90% уровень воды в малом сосуде заметно не изменялся в течение нескольких часов.

Влияние гистерезиса угла смачивания заключается в следующем. Поскольку угол смачивания стенки сосуда водой различен при натекающем (жидкость втекает в малый сосуд) и оттекающем (жидкость вытекает) менисках, то наблюдается гистерезис результатов измерений вязкости. Вязкость при оттекающем мениске оказывается меньше, чем при натекающем. Поэтому истинным значением вязкости является среднее значение обоих результатов. На рис. 2 показаны результаты, полученные с водой. При больших градиентах скоростей зависимость  $\ln(\Delta H_0/\Delta H)$  от  $t$  оказывается линейной и характеризует табличную вязкость воды (кривая 1). Кривая 2 получена при малых градиентах скорости течения, когда мениск отступал. Кривая 3 получена при тех же условиях, но при натекающем мениске. Кривая 4 характеризует их среднее значение. Примечательной особенностью полученного результата является то, что обе кривые 2 и 3 лежат ниже кривой 1, относящейся к табличной вязкости. По тангенсу угла наклона можно определить, что вязкость при малых градиентах скорости течения увеличилась в 2.2 раза от табличной. Полученные экспериментальные результаты однозначно доказывают, что при малых градиентах скорости течения вода также обладает повышенной вязкостью, т.е. свойством тиксотропии.

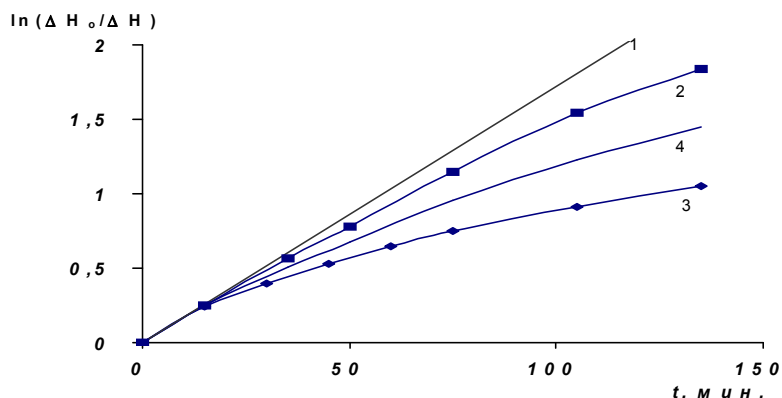


Рис. 2. Зависимость  $\ln(\Delta H_0/\Delta H)$  от времени  $t$  для чистой воды.

Литература

1. Занданова К.Т., Дерягин Б.В., Базарон У.Б., Будаев О.Р. Комплексный модуль сдвига жидкостей и его зависимость от угла деформации // ДАН СССР. – 1974. – Т.215, №2. – С. 309-312
2. Базарон У.Б., Бадмаев Б.Б., Дембелова Т.С., Очирова Е.Р. Вязкость жидкостей при малых градиентах скорости течения жидкостей // Механика композиционных материалов и конструкций. – 1999. – Т.5, №3. – С. 33-38.
3. Базарон У.Б., Бадмаев Б.Б., Очирова Е.Р., Ешеева Т.С. Измерение повышенной вязкости жидкостей // Сборник научных статей ВСГТУ. – Улан-Удэ, 1994. – С. 127-130.
4. Бадмаев Б.Б., Дембелова Т.С. Измерение вязкоупругих свойств жидкостей // Сб. трудов XI сессии РАО. Т.1. – М.: ГЕОС, 2001. – С. 136-139.

Дембелова Туяна Сергеевна, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8, т.: (3012)432282, tu\_dembel@mail.ru

Бадмаев Бадма Банзаракцаевич, доктор технических наук, зав. лабораторией физики мета-, нано- и композиционных материалов, Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8, lmf@pres.bscnet.ru

Макарова Дагзама Николаевна, младший научный сотрудник, Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8, dagzama@mail.ru

Цыремжитова Анжелика Александровна, аспирант, Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8,

Demselova Tuyana Sergeevna, candidate of technical sciences, leading researcher, Institute of Physical Materials Science, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 8, tel: (3012)432282, tu\_demsel@mail.ru

Badmaev Badma Banzaraktsaevich, Doctor of Technical Sciences, Head of Laboratory of Physics of Meta-, Nano- and Composite Materials, Institute of Physical Materials Science, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 8

Makarova Dagzama Nikolaevna, junior researcher, Institute of Physical Materials Science, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 8, dagzama@mail.ru

Tsyremzhitova Anzhelika Aleksandrovna, postgraduate, Institute of Physical Materials Science, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 8

УДК 519.246. 2

© Н.В. Юмжапова, В.Е. Архинчеев

**ЭФФЕКТИВНЫЕ ДИФФУЗИОННЫЕ УРАВНЕНИЯ ДРОБНОГО ПОРЯДКА:  
ОБОБЩЕННЫЙ ЗАКОН ФИКА И АСИМПТОТИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ**

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №10-02-00573)*

*Рассмотрена задача многомерной диффузии в рамках гребешковой модели. Для случая аномальных субдиффузионных случайных блужданий показано, что диффузионный ток описывается обобщенным законом Фика, в котором вместо обычного коэффициента входит тензор диффузии. Найдены асимптотические решения в двух предельных случаях и приведены их графические представления.*

Ключевые слова: закон Фика, многомерная диффузия

N.V. Yumozhapova, V.E. Arkhincheev

## EFFECTIVE DIFFUSION EQUATIONS OF FRACTIONAL ORDER: GENERALIZED FIK OF LAW AND ASYMPTOTIC SOLUTIONS

*The problem of multidimensional diffusion in the frame of crest model was considered. As for abnormal subdiffusional random moves, it is shown that that diffusional current is explained by generalized Fik Law with diffusion tensor instead of common coefficient. Asymptotic solutions in two limited cases were found, and their graphs were suggested.*

Keywords: Fik Law, multidimensional diffusion

Как известно стохастический транспорт в неупорядоченных системах интенсивно изучается в последнее время. Это связано как с аномальным характером транспорта в этих системах, так и с возможными многочисленными приложениями [1-3]. Один из наиболее известных примеров аномального транспорта является случайные блуждания на перколяционных кластерах, которые носят субдиффузионный характер:

$$\langle x^2(t) \rangle \propto t^{\frac{2}{d_w}} \quad (1)$$

Здесь  $d_w$  – критический индекс аномальной диффузии ( $d_w > 2$ ). В целом к настоящему моменту сложилось общее представление о необходимости как использования устойчивых распределений негауссовского вида, так и математического аппарата дробных производных и интегралов для описания аномального стохастического транспорта [4-6]. В частности, было показано, что при описании субдиффузионных стохастических процессов возникают эффективные диффузионные уравнения дробного порядка по времени [7, 8]. В работе [9] было выведено уравнение диффузии с дробной производной по времени порядка  $\frac{1}{2}$ , описывающее диффузию вдоль оси гребешковой структуры:

$$\frac{\partial^{1/2} N(x,t)}{\partial t^{1/2}} = \tilde{D} \frac{\partial^2 N(x,t)}{\partial x^2} \quad (2)$$

Следует отметить, что гребешковая модель является одной из немногих точно решаемых моделей с субдиффузионным характером, поэтому она использовалась многими исследователями [10-14]. Например, гребешковая модель была использована и при исследованиях массо-переноса в живых организмах и роста раковых клеток в работах [15-17]. Аналогичные эффективные уравнения дробного порядка возникают также при описании транспорта пассивного скаляра в задачах переноса [18-20]. В работе [21] было показано, что решения эффективных уравнений дробного порядка существенно зависят от начальных условий.

В настоящей работе выполнено исследование анизотропных случайных блужданий на многомерной гребешковой структуре. Проблема заключается в том, что в отличие от анизотропных случайных блужданий при обычной диффузии анизотропные случайные блуждания на многомерной гребешковой структуре имеют различные степенные зависимости [22, 23]. В двумерном случае критические индексы равны:

$$d_{wx} = 4, d_{wy} = 2 \quad (3)$$

В трехмерном случае гребешковой структуры эти индексы принимают иные значения:

$$d_{wx} = 8, d_{wy} = 4, d_{wz} = 2 \quad (4)$$

Различные степенные зависимости среднеквадратичного диффузионного смещения вдоль разных координат означают также и различные автомодельные поведения вдоль этих координат, которые при раздельном рассмотрении вдоль каждого направления описываются соответствующими уравнениями дробного порядка типа (2). Возникает вопрос – возможно ли унифицированное описание анизотропных субдиффузионных случайных блужданий на гребешковой структуре? И если да, то каким должно быть искомое обобщенное диффузионное уравнение, описывающее унифицированным образом анизотропную аномальную диффузию на многомерной гребешковой структуре?

Целью работы является развитие подхода для описания анизотропных субдиффузионных случайных блужданий и вывод обобщенного диффузионного уравнения для исследуемого случая. Получено обобщение известного закона Фика для обычной диффузии [24]:

$$\vec{j}_d = -D \vec{\nabla} n$$

на случай для задач анизотропного многомерного массопереноса в рамках гребешковой модели. Показано, что в этом случае возникает эффективный тензор диффузии, компоненты которого имеют операторный вид и содержат производные по времени дробного вида. Получены асимптотические уравнения диффузии для анизотропного многомерного случая. Установлено, что в анизотропном случае возникают многомерные распределения Коши, описывающие аномальную диффузию в обратном  $(s, k)$  - пространстве.

### Диффузия в модели гребешковой структуры

Гребешковую модель впервые введена для описания субдиффузии на перколяционных кластерах [23, 24]. Она состоит из хорошо проводящей оси (аналог скелета перколяционного кластера) и ребер, прикрепленных к оси – рис. 1.

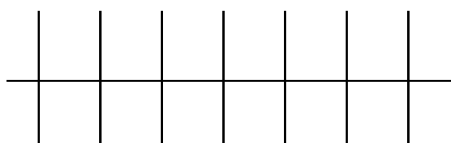


Рис. 1. Гребешковая модель: ось и ребра, прикрепленные к оси структуры

Особенность диффузии в гребешковой структуре состоит в возможности смещения по X - направлению только вдоль оси структуры (при  $y = 0$ ). Это означает, что коэффициент диффузии  $D_{xx}$  отличен от нуля только при  $y = 0$ :

$$D_{xx} = D_1 \delta(y), \tag{5}$$

X – компонента диффузионного тока равна:

$$J_x = -D_{xx} \frac{\partial N}{\partial x} \tag{6}$$

Диффузия вдоль осей структуры носит обычный характер:  $D_{xx} = D_2$ . Следовательно, случайные блуждания на гребешковой структуре описываются тензором диффузии:

$$D_{ij} = \begin{pmatrix} D_1 \delta(y) & 0 \\ 0 & D_2 \end{pmatrix} \tag{7}$$

Используя закон Фика с тензором диффузии (7):  $\vec{J}_d = -\hat{D} \vec{\nabla} N$  получим диффузионное уравнение:

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} - D_1 \delta(y) \frac{\partial^2}{\partial x^2} - D_2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) G(x, y, t) = \delta(x) \delta(y) \delta(t) \tag{8}$$

Здесь  $G(x, y, t)$  – функция Грина уравнения диффузии. Для дальнейшего удобства сделаем преобразование Лапласа по времени и преобразование Фурье по  $x$  – координате:

$$[s + D_1 k^2 \delta(y) - D_2 \frac{\partial^2}{\partial y^2}] G(s, k, y) = \delta(y) \tag{9}$$

В качестве начальных данных используется точечный источник  $\delta(x) \delta(y) \delta(t)$ . Решение уравнения (8) будем искать в виде:

$$G(s, k, y) = g(s, k) \exp(-\lambda |y|) \tag{10}$$

Подставляя решение (10) в уравнение получим две части: регулярное выражение и выражение с сингулярным коэффициентом  $\delta(y)$ :

$$[s - D_2 \lambda^2] G(s, k, y) = 0 \tag{11}$$

$$[D_1 k^2 + 2\lambda D_2] \delta(y) g(s, k, y) = \delta(y) \tag{12}$$

Из первого уравнения (11) мы определим значение параметра  $\lambda$ , а из второго уравнения (12) выражение для функции  $g(s, k)$ :

$$\lambda = \sqrt{\frac{s}{D_2}}, \quad g(s, k) = \frac{1}{2D_2 \lambda + D_1 k^2} \tag{13}$$

Рассмотрим диффузию вдоль оси гребешковой структуры при  $y = 0$ . Для этого сделаем обратное преобразование функции  $g(s, k)$ :

$$G(x, 0, t) = \iint \frac{\exp(ikx + st) dk ds}{2D_2\lambda + D_1k^2} \quad (14)$$

Используя тождество:

$$\int_0^{\infty} \exp(-\alpha\tau) d\tau = \frac{1}{\alpha} \quad (15)$$

получим выражение для функции Грина, описывающее диффузию вдоль оси структуры:

$$G(x, 0, t) = \int_0^{\infty} \tau \exp\left(-\frac{x^2}{4D_1\tau} - \frac{D_2(\tau)^2}{4t}\right) \frac{\partial \tau \sqrt{D_2^3}}{\pi \sqrt{D_1 t^3 \tau}} \quad (16)$$

Отметим, что число частиц на оси структуры убывает, т.е. диффузионная задача для диффузии вдоль оси оказывается задачей с несохраняющимся числом частиц

$$\langle G(t) \rangle = \int_0^{\infty} G(x, 0, t) dx = \frac{1}{\sqrt{2D_2 t}} \quad (17)$$

Исходя из этого, вычислим среднеквадратичное смещение вдоль оси гребешковой структуры:

$$\langle x^2(t) \rangle = D_1 \sqrt{\frac{t}{D_2}} \quad (18)$$

Таким образом, случайные блуждания вдоль оси оказываются субдиффузионными с критическим индексом  $d_{\text{wx}} = 4$ . Диффузия вдоль ребер гребешковой структуры носит обычный характер:

$$\langle y^2(t) \rangle = 2D_2 t \quad (19)$$

Таким образом, анизотропные случайные блуждания описываются различными степенными зависимостями (18) и (19) [24].

#### Обобщение закона Фика в двумерном и трехмерном случаях

Чтобы получить обобщенное уравнение диффузии в двумерном случае рассмотрим подробнее решение (10). Для этого сделаем Фурье преобразование этого решения по координате  $y$ :

$$G(s, k_x, k_y) = \frac{2\lambda}{(2D_2\lambda + D_1k^2)(\lambda^2 + k_y^2)} \quad (20)$$

Соответственно, получим следующее уравнение диффузии для анизотропных случайных блужданий на гребешковой структуре:

$$(2D_2\lambda + D_1k^2)\left(\frac{\lambda}{2} + \frac{k_y^2}{2\lambda}\right)\rho(s, k_x, k_y) = 0 \quad (21)$$

Пренебрегая в полученном уравнении произведением  $k_x^2 \times k_y^2$  (это возможно на больших масштабах), получим следующее эффективное уравнение в  $(s, k_x, k_y)$  – представлении:

$$\left(s + \frac{D_1}{2} k_x^2 \sqrt{\frac{s}{D_2}} + D_2 k_y^2\right)\rho(s, k_x, k_y) \approx 0 \quad (22)$$

Возвращаясь в обычное  $(x, y, t)$  – представление, получим эффективное уравнение диффузии:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{D_1}{2\sqrt{D_2}} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{\partial^{1/2}}{\partial t^{1/2}} - D_2 \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\rho(s, k_x, k_y) \approx 0 \quad (23)$$

Таким образом, получим операторное выражение для эффективного тензора диффузии в обобщенном законе Фика:

$$\hat{D}_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} \frac{D_1}{2\sqrt{D_2}} \frac{\partial^{1/2}}{\partial t^{1/2}} & 0 \\ 0 & D_2 \end{pmatrix} \quad (24)$$

В случае трехмерной гребешковой структуры случайное блуждание будет описываться тензором диффузии в следующем виде:

$$D_{ij} = \begin{pmatrix} \tilde{D}_1 \delta(y) \delta(z) & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{D}_2 \delta(z) & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{D}_3 \end{pmatrix} \tag{25}$$

Соответственно, получается следующее диффузионное уравнение:

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} - \tilde{D}_1 \delta(y) \delta(z) \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \tilde{D}_2 \delta(z) \frac{\partial^2}{\partial^2 y} - \tilde{D}_3 \frac{\partial^2}{\partial^2 z} \right) G(x, y, z, t) = \delta(x) \delta(y) \delta(z) \delta(t) \tag{26}$$

Решение трехмерной задачи будем искать в виде, аналогичном (10):

$$G(s, k_x, y, z) = g(s, k_x) \exp(-\lambda_y |y| - \lambda_z |z|) \tag{27}$$

Подставляя решение (27) в уравнение (26), определим параметры  $\lambda_y, \lambda_z$  и выражение для функции  $g(s, k_x)$ :

$$\lambda_z = \sqrt{\frac{s}{\tilde{D}_2}}, \quad \lambda_y = \sqrt{\frac{2\tilde{D}_3 \lambda_z}{\tilde{D}_2}}, \quad g(s, k) = \frac{1}{2\tilde{D}_2 \lambda + \tilde{D}_1 k^2} \tag{28}$$

Сделав преобразования Фурье по координатам  $y$  и  $z$ , получим функцию Грина для трехмерного случая

$$G(s, k_x, k_y, k_z) = \frac{4\lambda_y \lambda_z}{(2\tilde{D}_2 \lambda + \tilde{D}_1 k^2)(\lambda_y^2 + k_y^2)(\lambda_z^2 + k_z^2)} \tag{29}$$

Повторяя вышеприведенные рассуждения, получим эффективное уравнения диффузии для трехмерного анизотропного случая:

$$\left( s + \frac{\tilde{D}_1^{3/4} \sqrt{s}}{2^{1/4} \sqrt{\tilde{D}_3} \tilde{D}_2^2} k_x^2 + 2\tilde{D}_2 \sqrt{\frac{s}{\tilde{D}_3}} k_y^2 + \tilde{D}_3 k_z^2 \right) \rho(s, k_x, k_y) \approx 0 \tag{30}$$

Или в обычном представлении:

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\tilde{D}_1}{2\sqrt{\tilde{D}_3} \tilde{D}_2^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{\partial^{3/4}}{\partial t^{3/4}} - \frac{2\tilde{D}_2}{\sqrt{\tilde{D}_3}} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{\partial^{1/2}}{\partial t^{1/2}} - \tilde{D}_3 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \rho(s, k_x, k_y) \approx 0 \tag{31}$$

Таким образом, эффективный тензор диффузии в законе Фика для трехмерного анизотропного блуждания на гребешковой структуре имеет вид:

$$\hat{D}_{eff} = \begin{pmatrix} \frac{\tilde{D}_1}{2\sqrt{\tilde{D}_3} \tilde{D}_2^2} \frac{\partial^{3/4}}{\partial t^{3/4}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2\tilde{D}_2}{\sqrt{\tilde{D}_3}} \frac{\partial^{1/2}}{\partial t^{1/2}} & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{D}_3 \end{pmatrix} \tag{32}$$

**Асимптотические решения обобщенного диффузионного уравнения дробного порядка**

Используя формулу (10) и возвращаясь в обычное представление в координатах  $(x, y, t)$  получим решение уравнения дробного порядка по времени [25, 26]:

$$G(x, y, t) = \int \int \int \int e^{st} e^{-s\tau} e^{-\sqrt{s} D_x k_x^2 \tau} e^{-D_y k_y^2 \tau} e^{ik_x x + ik_y y} \frac{dk_x dk_y}{2\pi} dsd\tau \tag{33}$$

Однако из полученного формального решения трудно последить пространственное распределение и изменение во времени. Поэтому исследовано асимптотическое поведение в двух предельных случаях: при произвольных  $X, t$  и малых значениях  $Y$ ; при произвольных  $Y, t$  и малых значениях  $X$ , вблизи начала координат. Для исследования асимптотик выполним интегрирование по переменным  $k_x, k_y$ , и представим общее решение в виде произведения двух следующих интегралов:

$$G(x, y, t) = \int \int dsd\tau \frac{e^{-\frac{x^2}{2\sqrt{\pi D_x \tau} s^{1/4}}} e^{-\frac{y^2}{4 D_y \tau}}}{2\sqrt{\pi D_x \tau} s^{1/4} 2\sqrt{\pi D_y \tau}} e^{s(t-\tau)} \tag{34}$$

**Первый асимптотический предел – при произвольных  $X$  и  $t$  и малых значениях  $Y$**

Проанализируем первый предельный случай – малые значения координаты  $Y$ . Будем искать решение для параметра  $s$  в виде разложения: 1)  $s = s_0(x) + s_1(y)$

Решение уравнения в исследуемом приближении и главном порядке  $s_0(x)$  имеет вид:

$$s_0 = A \frac{x^{4/3}}{t^{4/3}}$$

здесь А постоянная величина.

Следующее приближение  $s_1(y)$  описывается выражением:

$$s_1 = \frac{y^2}{8D_y t^2} \quad (35)$$

Таким образом, в полученном приближении

$$G(x, y, t) \approx \exp \left\{ -\frac{Cx^{4/3}}{t^{1/3}} + \frac{y^2}{8D_y t} \right\} \quad (36)$$

Здесь константа  $C = \left( \frac{1}{\sqrt{D_x}} A^{1/4} - A \right)$

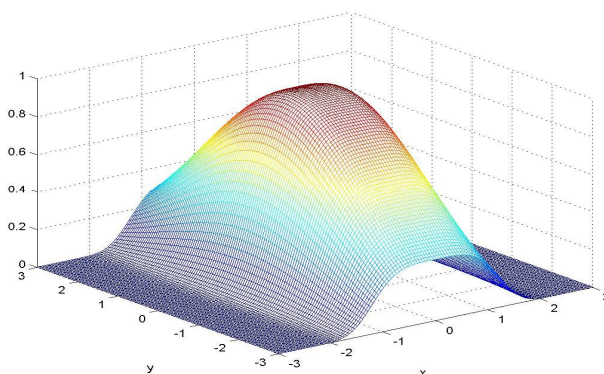


Рис. 1. Плотность распределения диффундирующих частиц на плоскости (x, y) в пределе малых значений X

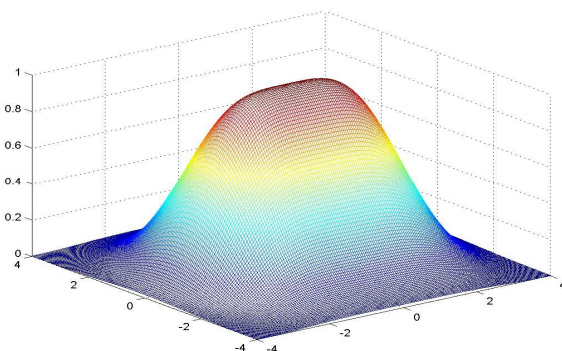


Рис. 2. Плотность распределения диффундирующих частиц на плоскости (x, y) в пределе малых значений X

Полученное асимптотическое решение имеет необычное, отличное от гауссового поведение по координате X. Второй асимптотический предел – при произвольных Y и t и малых значениях X. В этом предельном случае искать решение для параметра s в другом виде

$$s = s_0(y) + s_1(x) + s_2(x, y);$$

В главном порядке

$$s_0(y) = \frac{y^2}{4D_y t^2}$$

Первый порядок по координате X равен нулю, в следующем приближении получим:

$$s_2 = \frac{x^4 D_y}{64 D_x^2 y^2}$$

Следовательно, решение в этом асимптотическом пределе имеет вид:

$$G(x, y, t) \propto \frac{e^{-\frac{y^2}{4D_y t}}}{\sqrt{4\pi D_y t}} e^{-\frac{x^4 D_y t}{64 D_x^2 y^2}} \quad (37)$$

Полученное асимптотическое решение в этом пределе имеет гауссовое поведение по координате  $U$ . Дополнительный малый множитель, описывающий поведение при малых значениях координаты  $X$  появляется только во втором приближении.

### Заключение

Таким образом, показано, что аномальное случайное блуждание на многомерной гребешковой структуре в асимптотическом пределе больших времен (больших масштабов) описывается эффективными диффузионными уравнениями, содержащие помимо обычных пространственных производных также и производные по времени дробного порядка. Иными словами, эффективный тензор диффузии в законе Фика приобретает операторный вид – формулы (22) и (29), при этом степень дробной производной по времени разная для различных направлений. Такое необычное представление связано с аномальным субдиффузионным характером случайных блужданий на многомерной гребешковой структуре. По-видимому, такое операторное представление для тензора диффузии в случае анизотропных аномальных случайных блужданий получено впервые.

Полученные результаты будут полезны и при исследовании процессов тепло-массопереноса в пористых средах. В современной электронике все чаще применяют металл с низким сопротивлением (Cu вместо Al) и диэлектрики с низким значением диэлектрической проницаемости – low k диэлектрики вместо традиционного SiO<sub>2</sub>. Такие диэлектрики, как правило, имеют пористую наноструктуру, наиболее желательное предельное значение диэлектрической проницаемости этих диэлектриков является проницаемость вакуума, равная 1. Развитый выше подход на основе обобщенных диффузионных уравнений дробного порядка и полученные результаты также могут быть применены и для исследования диффузии активных частиц в пористых материалах с низкой диэлектрической проницаемостью, которые и ответственны за технологические повреждения в этих материалах [27, 28].

### Литература

1. Isichenko M.B. Percolation, statistical topography and transport in random media // *Rev. Mod. Phys.* – 1992. – V.64. – P. 961-965.
2. Klafter J., Metzler R. The random walk's guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach // *Phys. Rep.* – 2000. – V. 339, №1. – P. 11-17.
3. Metzler R., Klafter J. Anomalous stochastic processes in the fractional dynamics framework: Fokker-Planck equation, dispersive transport, and non-exponential relaxation // *Advances in Chem. Physics.* – 2001. – V.116. – P. 223-227.
4. Samko S.G., Kilbas A.A., Marichev O.I. Fractional integrals and derivatives. Theory and Applications. – Amsterdam: Gordon and Breach, 1993. – 212 p.
5. Applications of fractional calculus in physics // by Ed. R. Hilfer. – World Scientific, 2000. – 212 p.
6. Учайкин В.В. Аномальная диффузия и дробно-устойчивые распределения // *ЖЭТФ.* – 2003. – V.97. – С. 810-815.
7. Nigmatullin R.R. The realization of the generalized transfer equation in a medium with fractal geometry // *Phys. Stat. Sol. B.* – 1986. – V.133. – P. 425-430.
8. Нигматуллин Р.Р. Дробный интеграл и его физическая интерпретация // *Теоретическая математическая физика.* – Т.90. – С.354-357.
9. Архинчев В.Е., Баскин Э.М. Аномальная диффузия и дрейф в гребешковой модели перколяционных кластеров // *ЖЭТФ.* – 1991. – Т.73. – С.161-167.
10. Архинчев В.Е. Случайное блуждание по иерархическим гребешковым структурам // *ЖЭТФ.* – 1999. – Т.100. – С.1285-1296.
11. Arkhincheev V.E. Diffusion on random comb structure: effective medium approximation // *Physica A.* – 2002. – V.280. – P.304-308.
12. Arkhincheev V.E. Anomalous diffusion and charge relaxation on comb model: exact solutions // *Physica A.* – 202. – V. 307. – P.131-141.
13. Лубашевский И.А., Землянининов А.А. Континуальное описание аномальной диффузии по гребешковой структуре // *ЖЭТФ.* – 1996. – Т.114. – С. 1284-1312.
14. Reynolds A.M. Rotational dynamics of turbulence and Tsallis statistics // *Physica A.* – 2004. – V.334. – P. 39-43.
15. Baskin E., Iomin A. Superdiffusion on a Comb Structure // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V.93. – P. 120603.
16. Iomin A., Baskin E. Negative superdiffusion due to inhomogeneous convection // *Phys. Rev. E.* – 2005. – V. 71. – P. 061101.
17. Iomin A. Superdiffusion of cancer on a comb structure // *J. of Physics.* – 2005. – V.7. – P. 57-64.
18. Гордеев А.В., Гречиха А.В., Калда Я.Л. О быстром проникновении магнитного поля в плазму вдоль электрода // *Физика плазмы.* – 1990. – Т.10. – С. 96-103.



19. Чукбар К.В. Квазидиффузия пассивного скаляра // ЖЭТФ. – 1996. – Т.109. С. 1335-1341.
20. Забурдаев В.Ю., Чукбар К.В. Ускоренная супердиффузия и конечная скорость полетов Леви // ЖЭТФ. – 2002. – Т.121. – С. 299-304.
21. Забурдаев В.Ю., Чукбар К.В. Эффекты "памяти" в стохастическом транспорте // Письма в ЖЭТФ. – 2003. – Т.77. – С. 654-664.
22. White S., Barma M. Field-induced drift and trapping in percolation networks // J. Phys. A. – 1984. – V.17. – P. 2995-2999.
23. Weiss G., Havlin S. Some properties of random walks on a comb structure // Physica A. – 1986. – V.134. – P. 474-479.
24. Fick A. On liquid diffusion // Ann.Phys. (Leipzig). – 1855. – V.170. – P. 50-64.
25. Arkhincheev V.E. Anomalous diffusion and charge relaxation on comb model: exact solutions // Physica A. – 2010. – V.386. – P. 16-24.
26. Архинчев В.Е., Архинчева С.В., Юмозапова Н.В. Диффузия в пористых наноструктурированных материалах с низкой диэлектрической проницаемостью // Химическая физика и мезоскопия. – 2011. – Т.13, №4. – С. 530-533
27. Юмозапова Н.В., Архинчев В.Е. Асимптотическое решение обоженного диффузионного уравнения дробного порядка по времени // Ученые записки ЗабГГПУ. – 2011. – №3. – С. 169-172.
28. Arkhincheev V.E., Kunnen E., Baklanov M.R. Active species in porous media: Random walk and capture in traps // J. of Microelectronics. – 2011. – V.88. – P. 694-699.

Юмозапова Наталья Вячеславовна, аспирант, Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Улан-Удэ, [ynat81@bk.ru](mailto:ynat81@bk.ru)

Архинчев Валерий Ефимович, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Улан-Удэ, тел. (83012) 433224, [varkhin@mail.ru](mailto:varkhin@mail.ru)

Yumozapova Natalia Viacheslavovna, postgraduate, Institute of Physical Materials Science, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 8

Arkhincheev Valery Efimovich, Doctor of Physics-Mathematics, Institute of Physical Materials Science, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 8

УДК 538.915

© М.Ю. Малакеева, В.Е. Архинчев

## МЕХАНИЗМ ПРОТЕКАНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКОВ И ПОЛЕЙ В СРЕДАХ С ГРАНИЦАМИ В УСЛОВИЯХ КВАНТОВОГО ЭФФЕКТА ХОЛЛА

*Рассмотрено протекание тока в условиях квантового эффекта Холла в средах с границами. Установлено, что в этом случае эффективная холловская проводимость принимает ненулевое значение. Показано, что оно обусловлено протеканием холловского тока через конечное число сингулярных точек (в нашей модели это углы на стыке фаз).*

Ключевые слова: квантовый эффект Холла, эффективная холловская проводимость, слоистые среды.

M.Yu. Malakeeva, V.E. Arkhincheev

## MECHANISM OF FLOW AND DISTRIBUTION OF ELECTRIC CURRENTS AND FIELDS UNDER LIMITED CONDITIONS OF QUANTUM HALL EFFECT

*The current flow has been considered under limited Quantum Hall Effect conditions. In this case the effective Hall conductivity has a non-zero value due to the flow of the Hall current through the finite number of singular points (in our model these are corners at the phase joints).*

Keywords: quantum Hall effect, effective conductivity, layered media.

В условиях квантового эффекта Холла (КЭХ) при протекании тока в средах с границами нахождение проводимости осложняется необычным характером протекания тока – холловский ток всегда перпендикулярен электрическому полю. Из уравнения непрерывности с учетом потенциальности электрического поля следует:  $\vec{e} \times \nabla \sigma_{xy} = 0$  [1]. Это означает, что линии тока не могут пересекать границу раздела фаз и всегда обтекают неоднородности за исключением некоторых точек [2-4]. Соответ-

ственно кажется, что холловская проводимость в средах с границами раздела фаз всегда должна обращаться в ноль, но в действительности формируется ненулевая холловская проводимость.

Целью работы является исследование механизма распределения токов и полей в средах с границами в условиях квантового эффекта Холла, установление значения холловской проводимости при протекании тока поперек слоев и вдоль слоев, и решение вопроса о формировании ненулевого значения холловской проводимости в средах с границами.

**Протекание тока в слоистых средах в условиях квантового эффекта Холла**

Чтобы понять особенности протекания тока в условиях квантового эффекта Холла рассмотрим простую модель, состоящую из двух слоистых сред с различными холловскими проводимостями  $\sigma_{xy}^{(1)}$  и  $\sigma_{xy}^{(2)}$  [5]

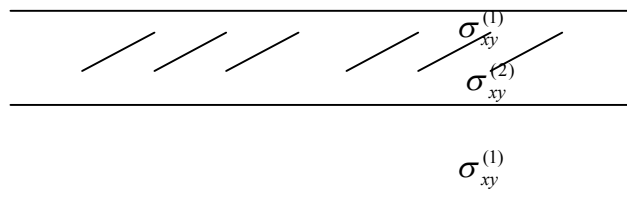


Рис. 1. Слоистые среды

**Проводимость в режиме КЭХ при протекании тока поперек слоев**

Рассмотрим случай, когда электрический ток течет перпендикулярно границам раздела фаз. В условиях квантового эффекта Холла при таком направлении тока электрическое поле направлено вдоль слоев. Из граничных условий непрерывности тангенциальных компонент оно равно среднему значению  $E_x = \langle \vec{e} \rangle_x$ . Соответственно,

$$\sigma_{xy}^e = \frac{1}{2} (\sigma_{xy}^{(1)} + \sigma_{xy}^{(2)}) \tag{1}$$

Таким образом, значение эффективной холловской проводимости (1) соответствует решению с постоянным электрическим полем. Чтобы проверить полученный результат, вычислим распределения электрических полей и токов в слоистых средах в режиме квантового эффекта Холла. Используя определение средних величин

$$\begin{cases} \langle \vec{e} \rangle_1 + \langle \vec{e} \rangle_2 = \vec{E} \\ \sigma_{xy}^{(1)} \langle [\vec{n}, \vec{e}] \rangle_1 + \sigma_{xy}^{(2)} \langle [\vec{n}, \vec{e}] \rangle_2 = \sigma_{xy}^e [\vec{n}, \vec{E}] \end{cases} \tag{2}$$

получим формулы, описывающие распределения электрических полей в фазах:

$$\langle \vec{e} \rangle_1 = \vec{E} \frac{\sigma_{xy}^e - \sigma_{xy}^{(2)}}{\sigma_{xy}^{(1)} - \sigma_{xy}^{(2)}}, \quad \langle \vec{e} \rangle_2 = \vec{E} \frac{\sigma_{xy}^e - \sigma_{xy}^{(1)}}{\sigma_{xy}^{(1)} - \sigma_{xy}^{(2)}} \tag{3}$$

Подставляя формулу (1) в выражения (3) легко проверить, что полученное решение (1) действительно соответствует решению с постоянным электрическим полем

$$\langle e \rangle_{1x} = \langle e \rangle_{2x} = E_x/2$$

На первый взгляд полученное решение (1) для холловской проводимости не совсем соответствует новым граничным условиям  $j_{1n} = j_{2n} = 0$ . Согласно этим условиям холловский ток не может пересекать границы раздела фаз, за исключением конечного число сингулярных точек, и соответственно, холловская проводимость должна обращаться в ноль. На самом деле, холловские токи носят краевой характер, текут вдоль границ раздела фаз и пересекаются в бесконечности, которая и является сингулярной точкой в настоящей задаче. Протекание через конечное число сингулярных точек, в данном случае через бесконечность, и определяет ненулевое значение холловской проводимости.

**Проводимость в режиме КЭХ при протекании тока вдоль слоев**

Рассмотрим протекание тока вдоль слоев. В этом случае будем искать решение с постоянным электрическим током. В результате после усреднения токов получим выражение для холловской проводимости

$$\sigma_{yx}^e = \frac{2\sigma_{xy}^{(1)}\sigma_{xy}^{(2)}}{\sigma_{xy}^{(1)} + \sigma_{xy}^{(2)}} \tag{4}$$

Подставляя формулу (4) в выражения для токов получим, что решение (4) действительно соответствует решению с *постоянным электрическим током*.

$$\langle j \rangle_{1y} = \langle j \rangle_{2y} = \frac{\sigma_{xy}^{(1)} \sigma_{xy}^{(2)}}{\sigma_{xy}^{(1)} + \sigma_{xy}^{(2)}} E_y = J_y$$

Таким образом, холловская проводимость в слоистых средах носит тензорный характер

$$\hat{\sigma}_{xy}^e = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_{xy}^e \\ \sigma_{yx}^e & 0 \end{pmatrix} \quad (5)$$

причем компоненты тензора холловской проводимости не равны друг другу:

$$\sigma_{xy}^e \neq \sigma_{yx}^e \quad (6)$$

Следует отметить, что полученный результат не противоречит принципу Онсагера о симметрии кинетических коэффициентов, рассмотренная система не является изотропной однородной, поскольку было выделено направление вдоль слоев.

### **Локальные распределения и холловская проводимость слоистых смещенных сред в условиях квантового эффекта Холла**

Чтобы понять механизм распределения токов и полей в слоистых средах с межфазными границами в условиях квантового эффекта Холла, рассмотрим модель, состоящую из слоистых сред со смещением слоев относительно друг друга в начале координат – рис. 2.

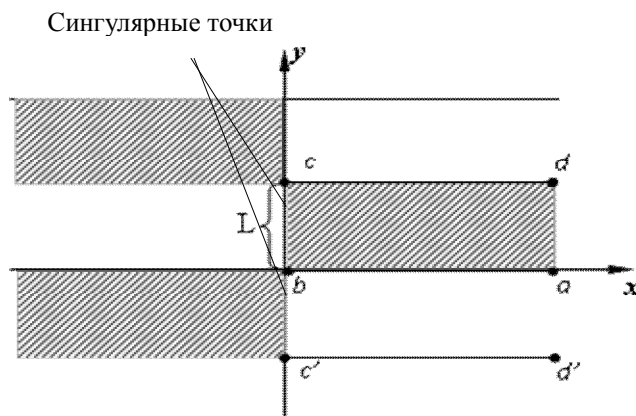


Рис. 2. Слоистые среды со смещением слоев в начале координат

Для нахождения локальных распределений токов (полей) в слоистых средах будут использованы методы теории функции комплексного переменного, которые подробно представлены в работе [6]. В силу двоякопериодической симметрии слоистых смещенных сред достаточно рассмотреть элементарную ячейку, состоящую из двух прилегающих полубесконечных полос с различными проводимостями. Ниже мы построим конформное отображение внутренних областей прилегающих полуполос с проводимостями  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  на нижнюю и верхнюю полуплоскости. В нашем случае такое преобразование осуществляется функцией [7, 8]:

$$\zeta = \cosh\left(\frac{\pi z}{L}\right) \quad (7)$$

Здесь  $\cosh(x)$  – гиперболический косинус,  $L$  – ширина полосы. После отображения полуполоса  $abcd$  переходит в нижнюю полуплоскость, а полуполоса  $abc'd'$  в верхнюю полуплоскость. Соответствие точек отображения указано на рис. 3

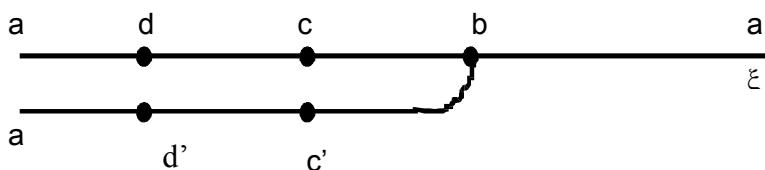


Рис. 3. Соответствие точек при конформном отображении

Граничные условия по-прежнему сохраняются на плоскости  $\zeta = \xi + i\eta$  для электрического тока  $j^{(k)}(\zeta) = j_{\xi}^{(k)}(\xi, \eta) - ij_{\eta}^{(k)}(\xi, \eta)$ . На различных частях оси  $O\xi$  они имеют различный вид:

$$j_1 - \bar{j}_1 = 0, \quad j_2 - \bar{j}_2 = 0 \tag{8}$$

на  $L_1$ , включающее в себя лучи  $[ba)$ ,  $[cd)$ ,  $[c'd')$ . Черта над величиной означает комплексное сопряжение.

$$j_1 + \bar{j}_1 = 0, \quad j_2 + \bar{j}_2 = 0 \tag{9}$$

на  $L_2$ , включающее в себя лучи  $[bc]$ ,  $[bc']$ .

Таким образом, исходные начальные граничные условия сведены к граничной задаче Римана для кусочно-непрерывной функции  $j(\xi)$ . Коэффициенты граничной задачи терпят скачки на оси  $O\xi$  в точках  $b, c, c'$ . Как следует из граничных условий в задаче имеются четыре неизвестные функции:  $j_k, \bar{j}_k, k = 1, 2$ . В соответствие с [5] представим функции  $j_2, \bar{j}_1$  в виде функций от их комплексно сопряженных величин  $\bar{j}_1, \bar{j}_2$ . Введем кусочно-непрерывную вектор-функцию:

$$\Phi(\zeta) = \begin{pmatrix} j_2(\zeta) \\ \bar{j}_1(\zeta) \end{pmatrix} \tag{10}$$

Эта функция удовлетворяет условию симметрии:

$$\bar{\Phi}(\bar{\zeta}) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \Phi(\zeta) \tag{11}$$

Соответственно, на оси  $O\xi$  эта функция принимает значения:

$$\Phi^+(\xi) = \begin{pmatrix} j_2(\xi) \\ \bar{j}_1(\xi) \end{pmatrix} \tag{12}$$

и

$$\Phi^-(\xi) = \begin{pmatrix} j_1(\xi) \\ \bar{j}_2(\xi) \end{pmatrix} \tag{13}$$

Таким образом, вышеуказанные граничные условия образуют граничную проблему Римана в векторно-матричном виде:

$$\Phi^+(\xi) = G_i \Phi^-(\xi) \tag{14}$$

В исследуемом нами случае протекания в режиме КЭХ эти матрицы имеют простой вид. На интервале  $L_1$

$$G_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{15}$$

а на интервале  $L_2$

$$G_2 = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \tag{16}$$

Решение проблемы строится путем сведения к системе двух независимых скалярных граничных задач Римана. Для этого проведем диагонализацию матриц граничных условий. С этой целью введем новую кусочно-непрерывную аналитическую функцию:

$$\Psi(\xi) = \begin{cases} \Phi(\xi), & \text{если } \text{Im}(\zeta) > 0 \\ M\Phi(\xi), & \text{если } \text{Im}(\zeta) < 0 \end{cases} \tag{17}$$

Соответственно, для этой функции получим следующие граничные условия.

$$\Psi^+(\xi) = \Psi^-(\xi) \tag{18}$$

на интервале  $L_1$ . Это означает, что на этом интервале функция продолжена аналитическим способом.

На других участках из интервала  $L_2$  получим:

$$\Psi^+(\xi) = G_2 M^{-1} \Psi^-(\xi) \quad (19)$$

Введем еще одну функцию соотношением:

$$\Phi(\xi) = S F(\xi) \quad (20)$$

Здесь матрица S выбирается таким образом, чтобы диагонализировать матрицу граничных условий на участке  $L_2$ . В результате получим систему из двух независимых граничных задач Римана.

$$\Psi_1(\xi) = \lambda_1 F_1(\xi), \quad \Psi_2(\xi) = \lambda_2 F_2(\xi) \quad (21)$$

Собственные значения определяются из уравнения:

$$\|\lambda E - M^{-1} G_2\| = 0 \quad (22)$$

Здесь  $E$  - единичная матрица.

В случае КЭХ собственные значения имеют простой вид и равны:

$$\lambda_{1,2} = -1 \quad (23)$$

Соответственно, решения скалярных задач Римана равны [7, 8]:

$$F_1(\xi) = C_1 X(\xi), \quad F_2(\xi) = C_2 X^{-1}(\xi), \quad X(\xi) = \left[ \frac{(\xi-1)(\xi+1)}{\xi} \right]^{1/2} \quad (24)$$

Напомним, что переменная  $\xi$  связана с исходной переменной  $z$  соотношением (7). Далее возвращаемся к исходной вектор функции. Определим фазы коэффициентов  $C_1, C_2$ . Согласно условия симметрии, коэффициенты удовлетворяют соотношениям.

$$\frac{C_1}{C_2} = \exp\left(i \frac{\pi}{2}\right), \quad \frac{C_2}{C_1} = \exp\left(-i \frac{\pi}{2}\right) \quad (25)$$

Таким образом, получаем выражения для локальных токов:

$$j_1(\xi) = |C_1| \exp\left(i \frac{\pi}{4}\right) X(\xi) = C_1 X(\xi), \quad j_2(\xi) = |C_2| \exp\left(-i \frac{\pi}{4}\right) X^{-1}(\xi) = C_2 X^{-1}(\xi) \quad (26)$$

Модули коэффициентов  $C_1, C_2$  определяются внешними токами (полями). Именно,

$$\langle j_1 \rangle + \langle j_2 \rangle = J_x - i J_y = C_1 \langle X(\xi) \rangle + C_2 \langle X^{-1}(\xi) \rangle \quad (27)$$

$$\langle e_1 \rangle + \langle e_2 \rangle = E_x - i E_y = \rho_{xy}^{(1)} C_1 \langle X(\xi) \rangle + \rho_{xy}^{(2)} C_2 \langle X^{-1}(\xi) \rangle$$

Введем тензор эффективной холловской проводимости:

$$\begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_{xy}^e \\ \sigma_{yx}^e & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \quad (28)$$

Таким образом, согласно формулам (26)-(28), компоненты эффективного тензора холловской проводимости равны:

$$\sigma_{xy}^e = \frac{I \operatorname{Re}(C_1 + C_2)}{\operatorname{Im}(\rho_{xy}^{(1)} C_1 + \rho_{xy}^{(2)} C_2)}, \quad \sigma_{yx}^e = \frac{I \operatorname{Im}(C_1 + C_2)}{\operatorname{Re}(\rho_{xy}^{(1)} C_1 + \rho_{xy}^{(2)} C_2)} \quad (29)$$

Здесь  $I = \langle X(\xi) \rangle = \langle X^{-1}(\xi) \rangle$ .

Во-первых, легко видеть, что компоненты тензора холловской проводимости определяются через константы  $|C_1|, |C_2|$  и не равны друг другу в общем случае:

$$\sigma_{xy}^e \neq \sigma_{yx}^e \quad (30)$$

Во-вторых, значения константы  $|C_1|, |C_2|$  определяются условиями на бесконечности.

В качестве примера рассмотрим два вида условий на бесконечности.

1) Пусть задано среднее значение тока на бесконечности.

$$J_x = \text{const}, \quad J_y = 0$$

В этом случае из формулы получим:

$$\left( |C_1| + |C_2| \right) 2 \cos\left(\frac{\pi}{4}\right) I = J_x, \quad \left( |C_1| - |C_2| \right) 2 \sin\left(\frac{\pi}{4}\right) I = J_y = 0$$

Поэтому следующее соотношение получается:

$$|C_1| = |C_2|$$

В случае равенства этих констант среднему геометрическому значению

$$|C_1| = |C_2| = \sqrt{\sigma_{xy}^{(1)} \sigma_{xy}^{(2)}} \tag{31}$$

получим выражение для компоненты тензора:

$$\sigma_{xy}^\perp = \langle \rho_{xy}^{-1} \rangle = \frac{2\sigma_{xy}^{(1)} \sigma_{xy}^{(2)}}{\sigma_{xy}^{(1)} + \sigma_{xy}^{(2)}} \tag{32}$$

Это значение соответствует решению с *постоянным электрическим током*.

2) Рассмотрим второе условие, когда задано электрическое поле на бесконечности.

В этом случае получим:

$$(\rho_{xy}^{(1)} |C_1| + \rho_{xy}^{(2)} |C_2|) 2 \sin\left(\frac{\pi}{4}\right) I = E_x, \quad (\rho_{xy}^{(1)} |C_1| - \rho_{xy}^{(2)} |C_2|) 2 \cos\left(\frac{\pi}{4}\right) I = E_y = 0$$

Поэтому следующее соотношение получается:

$$\rho_{xy}^{(1)} |C_1| = \rho_{xy}^{(2)} |C_2|$$

В случае равенства этих констант следующим значениям:

$$|C_1| = \frac{1}{\rho_{xy}^{(1)}}, \quad |C_2| = \frac{1}{\rho_{xy}^{(2)}} \tag{33}$$

получим выражение для компоненты тензора:

$$\sigma_{xy}^\perp = \langle \sigma_{xy} \rangle = \frac{1}{2} (\sigma_{xy}^{(1)} + \sigma_{xy}^{(2)}) \tag{34}$$

Это значение соответствует решению с *постоянным электрическим полем*.

### Заключение

Полученные результаты для значений холловской проводимости связаны с необычным характером протекания тока в режиме квантового эффекта Холла. В этом режиме из уравнения  $div \vec{j} = 0$  и потенциальности электрического поля  $rot \vec{e} = 0$  следует:

$$\vec{e} \times \vec{\nabla} \sigma_{xy} = 0 \tag{35}$$

т.е. линии тока никогда не пересекают линий постоянных значений величины  $\sigma_{xy}$  [4]. Холловский ток течет вдоль линий неоднородностей холловской проводимости, не пересекая границ раздела фаз, и «замораживается» в каждой из фаз. Это объясняет и само постоянство (плато) значений холловской фазы при изменении концентраций фаз. Кроме того значения плато определяются проводимостью той перколирующей фазы, которая образует бесконечный перколяционный кластер, значение плато определяется топологией токовых путей [9, 10]. Эта зависимость была изучена в [11-14]. Распределение токов и полей в условиях квантового эффекта Холла в «шахматной доске» рассмотрено в [15-17].

Установлено, что формирование ненулевого значения эффективной холловской проводимости в условиях квантового эффекта Холла обусловлено протеканием холловского тока через конечное число сингулярных точек. Как следует из результатов, задание условий на бесконечности определяет характер протекания через сингулярные точки – в нашей модели это углы на стыке фаз. Существует две возможности протекания краевых холловских токов. Первая из них – протекание краевого тока последовательно из первой во вторую фазу через угловые контакты. Этот результат соответствует решению с постоянным током на бесконечности (32). В такой же системе возможно, однако и другое решение, когда задано среднее поле на бесконечности (34). В этом случае краевые холловские токи текут отдельно – каждый по своей фазе с проникновением через углы полуполос, расположенных в шахматном порядке.

В настоящее время интенсивно изучается проблема создания квантовых интерферометров из-за возможности их использования для исследования многих квантовых явлений [18-19]. Как аналог традиционных оптических интерферометров созданы интерферометры, основанные на квантовом эффекте Холла [20]. Принцип работы таких интерферометров основан на краевых холловских токах. Механизм распределения краевых холловских токов и условия их протекания очень важны для конструирования этих устройств. С этой точки зрения полученные результаты могут быть использованы для создания и усовершенствования квантовых интерферометров. Кроме того, возможно создать но-

вый тип двухфазных гетерогенных интерферометров твердого состояния, в которых переходы между краями будут определяться свойствами сингулярных точек (углы на стыке фаз).

Полученные результаты могут быть использованы и для описания постоянной Холла в режиме сильных магнитных полей (определяется концентрацией носителей). Эффективная холловская концентрация в пределе сильных магнитных полей в двухфазном случае определяется концентрацией фазы, образующей перколяционный кластер. В случае непрерывного распределения концентраций в некотором интервале, по-видимому, эффективная холловская концентрация в сильных магнитных полях определяется концентрацией носителей на пороге протекания.

#### Литература

1. Keller J.B. A theorem on the conductivity of a composite ma-teria // J. of Mathematical Physics. – 1964. – V.5. – P. 548-553.
2. Дыхне А.М. Проводимость двухфазных двумерных сред // ЖЭТФ. – 1970. – V.59. – С. 110-115.
3. Дыхне А.М. Аномальное сопротивление плазмы в сильном магнитном поле // ЖЭТФ. – 1970. – Т.59. -С. 641-647
4. Dykhne A.M., Riizin J.M. Theory of fractional quantum Hall effect: The two phase model // Physical Review. – 1994. – V.50. – P. 2369 -2379.
5. Емец Ю.П. Электрические характеристики композиционных материалов с регулярной структурой. – Киев: Наукова думка, 1986. – 191 с.
6. Малакеева М.Ю., Архинчеев В.Е. Вычисление распределений локальных токов и полей в слоистых средах в условиях квантового эффекта Холла // Ученые записки ЗабГГПУ. – 2011. – №3. – С. 108-115.
7. Лаврентьев М.А., Шабат Б.В. Методы теории функций комплексного переменного. – М.: Наука, 1973. – 716 с.
8. Маркушевич А.М. Краткий курс теории аналитических функций. – М.: Наука, 1978. – 415 с.
9. Архинчеев В.Е. О неподвижных точках, инвариантах преобразований Дыхне и устойчивости решений задач эффективной проводимости // Письма в ЖЭТФ. – 1998. – Т.67, В.3. – С. 951-955.
10. Arkhincheev V.E., Batiev E.G. To the theory of the Quantum Hall Effect in inhomogeneous medium // Solid State Communications. – 1989. – V.12. – P.1059-1060.
11. Arkhincheev V.E. Bound values for Hall conductivity of heterogeneous medium under quantum Hall effect conditions // Pramana (Indian Journal of Physics). – 2008. – V.70, №2. – P. 271-277.
12. Alvermann A. Fehske H. Stochastic Green's function approach to disordered systems // J. of Physics: Conference Series. – 2006. – V.35. – P. 145-156.
13. Avron J.E., Osadehy D., Seiler R. A Topological Look at the Quantum Hall Effect // Physics Today. – 2003. – V.56, №8. – P. 38-42.
14. Forrester A., Joglekar Y. Conductivities in Bilayer Quantum Hall Systems // Physics. – 2003. – V.14. – P. 1-17.
15. Arkhincheev V.E. Bound values for Hall conductivity and percolation under Quantum Hall effect conditions // Physica B. – 2008. – V.403. – P. 25-30.
16. Arkhincheev V.E. Percolation in inhomogeneous medium under Quantum Hall effect conditions // Physica A. – 2000. – V.285. – P. 373-382.
17. Arkhincheev V.E. Quantum Hall effect in inhomogeneous medium: effective characteristics and local current distributions // J. of Experimental and Theoretical Physics. – 2000. – V. 91. – P. 407-415.
18. Devyatov E.V., Lorke A. Separately contacted edge states at high imbalance in the integer and fractional quantum Hall effect regime // Review article, Phys. Stat. Sol. – 2008. – V. 245, №2. – P. 366-377.
19. Devyatov E.V., Lorke A. Experimental realization of a Fabry-Perot-type interferometer by copropagating edge states in the quantum Hall regime // Physical Review. – 2008. – V.77. – P.161302(R).
20. Ji Y., Chung Y., Sprinzak D., Heiblum M. and et al. An electronic Mach-Zahnder interferometer // Nature. – 2003. – V. 422. – P. 415-418.

Малакеева Марина Юрьевна, аспирант, Забайкальский государственный гуманитарно-педагогический университет им. Н.Г. Чернышевского, 680000, Чита, ул. Бабушкина 129, [seilor25@mail.ru](mailto:seilor25@mail.ru)  
Архинчеев Валерий Ефимович, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, институт физического материаловедения СО РАН, тел. (83012) 433224, [varkhin@mail.ru](mailto:varkhin@mail.ru)

Malakeeva Marina Yurievna, postgraduate, Zabaikalsky State University of Humanitarian Pedagogical named after N.G. Chernyshevsky, 680000, Chita, Babuchkina St., 129

Arkhincheev Valery Efimovich, Doctor of Physics-Mathematics, Institute of Physical Materials Science SB RAS, Ulan-Ude, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 8

УДК 621.391

© А.Г. Гантимуров

**ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ФОРМУЛЫ  $E = mc^2$  НА ОСНОВЕ УРАВНЕНИЯ ГЕЛЬБЕРТА-ЭЙНШТЕЙНА ДЛЯ ЗАРЯЖЕННЫХ РАВНОВЕСНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ**

*Дается объяснение равновесия кулоновского отталкивания, однородного по плотности заряда и массы сферического образования в неискривленном пространстве, взаимодействием вызванного искривлением зарядами, с массивной частью при отрицательной диэлектрической проницаемости. Интерпретировано, что энергия связи равна  $(-mc^2)$ .*

Ключевые слова: уравнение Гельберта-Эйнштейна, диэлектрической проницаемости

A.G. Gantimurov

**INTERPRETATION OF  $E = mc^2$  FORMULA ON THE BASIS OF GILBERT-EINSTEIN EQUATION FOR CHARGED BALANCED FORMATIONS**

*The balances of Coulomb repelling, homogeneous density charges and mass of spherical formation in non-curved space, the interaction of charges caused by curvature with the massive part at negative dielectrical permeability are explained. Connection energy is  $(-mc^2)$ .*

Keywords: Gilbert-Einstein equation, negative dielectrical permeability

Допустим, что мы имеем однородную по заряду и массе сферу в неискривленном пространстве. Закон Кулона для такой сферы запишется как [1]:

$$\frac{1}{r^2 e^{\lambda/2}} \frac{\partial}{\partial r} \left( e^{\lambda/r^2} D \right) = \frac{4 \pi e}{3 r_e^3} e^{\lambda/2}$$

$D$  – электрическая индукция в направлении  $r$ ,  $e^\lambda = -g_{11}$ ,  $r_e$  – суммарный радиус частицы,  $e$  – суммарный заряд частицы.

Будем считать, что электрическое поле хотя бы вблизи поверхности достаточно сильное и членом  $mc^2$  в тензоре энергии импульса можно пренебречь, тогда можно считать, что  $g_{00} = e^v$ ,  $g_{11} = -e^\lambda$ , где  $v + \lambda = 0$ ,  $v = -\lambda$ . Согласно [1]  $E = (1/\sqrt{h})D$ ,  $h = e^\lambda$ , напряженность электрического поля тогда будет:

$$E = \frac{he}{r_e^3} \frac{r}{\varepsilon(r)} \tag{1}$$

$\varepsilon(r)$  – здесь мы вводим диэлектрическую проницаемость среды.

В литературе [2-4] описана метрика, вызванная зарядами, однако все это внешние решения Райснера-Нордстрема. В [4] дается сравнение взаимодействия кулоновского отталкивания и взаимодействия, связанного с действием зарядов на массивную часть. Хотя имеются и внутренние решения Райснера-Нордстрема [3], они недостаточно наглядны.

В работе дан подход к равновесию на основе отрицательной диэлектрической проницаемости для кулоновского отталкивания и взаимодействия, вызванного искривлением пространства зарядами.

**Решение задачи**

Запишем уравнение Гильберта-Эйнштейна [1]

$$T_0^0 \frac{8 \pi k}{c^4} = - e^{-\lambda} \left( \frac{v'}{r} + \frac{1}{r^2} \right) + \frac{1}{r^2} \tag{2}$$

$T_0^0 = E^2/8\pi$ , достаточно написать только это уравнение, так как остальные являются только его вариациями. Из (1)

$$E = h \frac{e}{r_e^3} \frac{r}{\varepsilon(r)},$$

$$T_0^0 \frac{8 \pi k}{c^4} = \frac{kh^2 e^2}{r_e^6 c^4 \varepsilon^2(z)} r^2 \tag{3}$$

Уравнение равновесия между кулоновским отталкиванием и искривленным пространством, вызванным зарядами, запишем как

$$\frac{1}{\sqrt{h}} \frac{mc^2}{2} \frac{dg_{00}}{dr} = \frac{e^2}{r_e^3} \frac{rh}{\varepsilon(r)} \tag{4}$$



Подставляем  $g_{00} = h = e^v$  в (4) и получаем

$$\frac{1}{e^{v/2}} \frac{mc^2}{2e^2} v' = \frac{1}{r^3} \frac{r}{\varepsilon(r)} \quad (5)$$

Исключив  $\varepsilon(r)$  из (3) и подставив в (2), мы получаем следующее квадратное уравнение:

$$\frac{km^2}{4e^2} (v')^2 + \frac{v'}{r} + \frac{1}{r^2} - \frac{e^{-v}}{r^2} = 0 \quad (6)$$

Решение этого квадратного уравнения (6) есть

$$r v' = -\frac{2e^2}{km^2} \pm \sqrt{\frac{4e^4}{k^2 m^4} - \frac{4e^2}{km^2} + e^{-v} \frac{4e^2}{km^2}}$$

Будем считать, что  $|m| \ll |e|$ , тогда вторым членом в подкоренном выражении мы можем пренебречь:

$$r v' = -\frac{2e^2}{km^2} \pm \sqrt{\frac{4e^4}{k^2 m^2} + e^{-v} \frac{4e^2}{km^2}}$$

Решим данное дифференциальное уравнение разделением переменных:

$$\frac{2e^2}{km^2} \int \frac{dr}{r} = \int \frac{dv}{-1 \pm \sqrt{1 + e^{-v} \frac{km^2}{2e^2}}}$$

Разберем два случая: один со знаком «+», второй со знаком «-».

1) Со знаком «+». Домножим подинтегральное выражение на

$$-1 - \sqrt{1 + e^{-v} \frac{km^2}{2e^2}}, \quad \text{тогда} \quad I_0 = \int e^v \frac{2e^2}{km^2} dv - \int \frac{\sqrt{1 + e^{-v} \frac{km^2}{2e^2}}}{e^{-v} \frac{km^2}{2e^2}} dv$$

В  $I_2$  сделаем подстановку  $e^{-v} \frac{km^2}{2e^2} = sh^2 u$ , тогда

$$I_2 = \int ch u du \left( \frac{1}{sh^2 u} \right) = -2 \int \frac{ch^2 u}{sh^3 u} du$$

Для решения этого интеграла возьмем формулу [5]:

$$\int \frac{ch^2 u}{sh^3 u} du = -\frac{chu}{2sh^2 u} + \frac{1}{2} \int \frac{du}{shu},$$

$$\int \frac{dx}{shu} = \ln \left| th \frac{u}{2} \right|$$

Таким образом

$$\frac{2e^2}{km^2} \ln |r| = -\frac{2e^2}{km^2} e^v + \frac{\sqrt{1 + e^{-v} \frac{km^2}{2e^2}}}{2e^{-v} \frac{km^2}{2e^2}} + \ln \left| \frac{\frac{\sqrt{km}}{\sqrt{2e}} e^{-v/2}}{1 + \sqrt{\frac{km^2}{2e^2} e^{-v} + 1}} \right| + C_1 \quad (7)$$

2)

$$I_2$$

$$-\frac{2e^2}{km^2} \ln r = \int \frac{dv}{-1 - \sqrt{1 + e^{-v} \frac{km^2}{2e^2}}}$$

$$-1 + \sqrt{1 + e^{-v} \frac{km^2}{2e^2}}$$

Домножим подинтегральное выражение на

Получим

$$\frac{2 e^2}{m^2 k} \ln |r| = - \frac{2 e^2}{km^2} e^v + \frac{\sqrt{1 + e^{-v} \frac{km^2}{2 e^2}}}{2 e^{-v} \frac{km^2}{2 e^2}} - \ln \left| \frac{\frac{\sqrt{km} e^{-v/2}}{\sqrt{2} e}}{1 + \sqrt{\frac{km^2}{2 e^2} e^{-v} + 1}} \right| + C_1 \tag{8}$$

Константу  $C_1$  определим из соображения, что при  $r = r_e e^v = 24.33 \dots$

Тогда решения (7) и (8) запишутся в виде:

$$\ln \left| \frac{r}{r_e} \right| = (24.33 \dots - e^v) + \left( \frac{\sqrt{1 + e^{-v} \frac{km^2}{2 e^2}} - \sqrt{1 + \frac{km^2}{e^2}}}{2 e^{-v}} \right) +$$

$$+ \frac{km^2}{2 e^2} \ln \left| \frac{\frac{\sqrt{km} e^{-v/2}}{\sqrt{2} e} \left( 1 + \sqrt{\frac{km^2}{2 e^2} + 1} \right)}{\frac{\sqrt{km} e^{-v/2}}{\sqrt{2} e} \left( 1 + \sqrt{\frac{km^2}{2 e^2} e^{-v} + 1} \right)} \right|,$$

$$\ln \left| \frac{r}{r_e} \right| = (24.33 \dots - e^v) - \left( \frac{\sqrt{1 + \frac{e^{-v} km^2}{2 e^2}} - \sqrt{1 + \frac{km^2}{2 e^2}}}{2 e^{-v}} \right) -$$

$$\frac{km^2}{2 e^2} \ln \left| \frac{e^{-v/2} \left( 1 + \sqrt{1 + \frac{km^2}{2 e^2} + 1} \right)}{\left( 1 + \sqrt{\frac{km^2}{2 e^2} e^{-v} + 1} \right)} \right|$$

Учитывая предположение, что  $m \ll e$ , мы с высокой степенью точности можем считать, что  $e^v = + 24.33 \dots - \ln \left| \frac{r}{r_e} \right|$ .

$$\varepsilon(r) = \frac{e^{v/2} 2 e^2}{mc^2} \frac{r}{r_e^3} \frac{1}{v'}$$

Из (5) следует, что

$$\varepsilon(r) = - 2 \left( \frac{r}{r_e} \right)^2 \left( 24.33 \dots - \ln \left| \frac{r}{r_e} \right| \right)^{3/2} \tag{10}$$

при  $r \rightarrow 0$ , при  $\varepsilon(r) \rightarrow 0$

Величина силы:  $F \sim 1/r$ , что напоминает потенциал Юкавы. Отрицательная диэлектрическая проницаемость является характерной для заряженной плазмы [6].

**Энергия связи данного образования**

Энергия данного состояния, очевидно, будет даваться интегралом

$$W = \int_0^{r_e} \frac{ED}{2} r^2 dr \tag{11}$$

$$E = \frac{her}{r_e^3 \varepsilon(r)}$$

Согласно (1)  $h = e^v$ .

$$r_e = \frac{e^2}{mc^2}$$

Подстановка из (9), (10) дает

$$E = - \frac{1}{2} \frac{e}{r_e r} \frac{1}{\left( 24.33 \dots - \ln \left| \frac{r}{r_e} \right| \right)^{1/2}} \tag{12}$$

$$D = E \sqrt{h} \varepsilon(r) = \frac{1}{2 r_e^3} \left( 24.33 \dots - \ln \left| \frac{r}{r_e} \right| \right)^{3/2} \tag{13}$$

Подстановка (12), (13) в (11) дает

$$W = - \frac{1}{8} \frac{r_e}{\int_0^{r_e} \frac{e^2}{r_e^4} \left( 24 \cdot 33 \dots - \ln \left| \frac{r}{r_e} \right| \right) r^2 dr$$

Для решения этого интеграла воспользуемся формулой интегрирования по частям

$$\begin{aligned} W &= - \frac{1}{24} \frac{r_e}{\int_0^{r_e} \frac{e^2}{r_e^4} \left( 24 \cdot 33 \dots - \ln \left| \frac{r}{r_e} \right| \right) d(r^3) = \\ &= - \frac{1}{24} \frac{e^2}{r_e^4} \left( \int_0^{r_e} r^3 \left( 24 \cdot 33 \dots - \ln \left| \frac{r}{r_e} \right| \right) - \int_0^{r_e} r^2 dr \right) = - mc^2 \end{aligned}$$

#### Литература

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория поля. – М.: Физматгиз, 2003. – 533 с.
2. Хокинг С., Эллис Дж. Крупномасштабная структура пространства – времени / под ред. Я.А. Смородинского. – М.: Мир, 1977. – 431 с.
3. Точные решения уравнений Эйнштейна / под ред. Э. Шмусера. – М.: Энергоиздат, 1982. – 415 с.
4. Толмин Р. Относительность, термодинамика и космология. – М.: Физматгиз, 1974. – 519 с.
5. Двойт Г.Б. Таблицы интегралов и другие математические формулы. – М.: Наука, 1966. – 226 с.
6. Гинзбург В.Л. Распространение электромагнитных волн в плазме. – М.: Физматгиз, 1960. – 552 с.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. – М.: Физматгиз, 2001. – 651 с.

Гантимуров Анатолий Геннадьевич, кандидат физико-математических наук, Институт физического материаловедения СО РАН, 670042, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, [gantimurov-ofip@gip.ru](mailto:gantimurov-ofip@gip.ru)

Gantimurov Anatoliy Gennadievich, candidate of physical-mathematical sciences, senior researcher, Laboratory of Geoelectromagnetism, Institute of Physical Material Studies SB RAS

УДК 537.9, 536.425

© Е.И. Герман, Ш.Б. Цыдыпов, А.А. Гладких,  
В.Н. Парфенов, М.М. Пурбуева

### ПРИМЕНЕНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ДИНАМИКИ К ОБОСНОВАНИЮ ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕХОДОВ ЖИДКОСТЬ-СТЕКЛО

*Предложено введение временного параметра изменения энергии термодинамической системы в распределение Гиббса для описания свойств неравновесных систем.*

Ключевые слова: *распределение Гиббса, неравновесных системы*

E.I. Herman, Sh.B. Tsidipov, A.A. Gladkikh, V.N. Parfyenov, M.M. Purbueva

### APPLICATION OF TIME-DEPENDENT DYNAMICS TO THE JUSTIFICATION OF THE PROBLEM OF LIQUID-GLASS TRANSITIONS

*Addition of a temporary parameter to the Gibbs distribution is proposed for the description of the unstable systems properties*

Keywords: *Gibbs distribution, unstable systems*

В настоящее время одной из основных проблем физики является проблема обоснования закономерностей, происходящих в термодинамических системах в момент прохождения ими точек на границе между различными фазами. Критическая точка представляет собой особую точку на границе устойчивости вещества и является общей точкой спинодалей сосуществующих фаз, в которой обе эти линии соприкасаются друг с другом, а иногда соединяются в одну линию. В критическом состоянии некоторые из свойств вещества претерпевают аномальные изменения, обращаясь в нуль или бесконечность, и становятся совершенно непохожими на те, которые наблюдаются вдали от критической точки [1].

В работе рассматривается переход жидкости в кристалл и переход жидкости в аморфное состояние. Термодинамически нельзя дать обоснование закономерностям, происходящих с веществом в области фазовых переходов, т.к. термодинамика рассматривает систему с синергетической точки зрения, а метаморфозы происходящие в этих областях с параметрами системы вызваны ориентацией и взаимным расположением частиц системы. Современная физика делает попытки решения этой проблемы путем применения к данной задаче законов статистической физики, основой которой является распределение Гиббса. Распределение Гиббса дает вероятность нахождения системы с заданной энергией в определенном микросостоянии, определяемом положением частиц, их импульсами и энергией взаимодействия [2]:

$$f(\bar{r}_i, \bar{p}_i) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \tag{1}$$

где  $Z$  – статистический интеграл, а  $\varepsilon_i$  – энергия  $i$ -й частицы определяется выражением

$$\varepsilon_i = \frac{m_i v_i^2}{2} + U_i \tag{2}$$

Энергия взаимодействия частиц системы  $U(r)$ , например, инертного газа может определяться потенциалом Леннарда-Джонса:

$$U(r) = 4\varepsilon \left( \left[ \frac{\sigma}{r} \right]^{12} - \left[ \frac{\sigma}{r} \right]^6 \right) \tag{3}$$

На практике статистический интеграл

$$Z = \int_{V_{qp}} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} dV_{qp} \tag{4}$$

для системы с большим числом частиц невозможно вычислить даже на современных суперкомпьютерах.

Наряду с этим, основываясь на соображениях динамики и комбинаторики, получено интегральное уравнение Орнштейна-Цернике (ОЦ), которое можно также однозначно вывести из распределения Гиббса [3].

$$h(r_1, r_2) = C_2^{(2)}(r_1, r_2) + \rho \int g_1(r_3) C_2^{(2)}(r_1, r_3) h(r_2, r_3) dV_3 \tag{5}$$

где  $h(r_1, r_2)$ -парная корреляционная функция, определяющая полную корреляцию выбранной пары частиц,  $C_2^{(1)}(r_1, r_2)$  и  $C_2^{(2)}(r_1, r_2)$  – прямые корреляционные функции первого и второго порядков,  $g_1(r_1)$ -одночастичная функция распределения, определяемая неоднородностью среды.

Интегральное уравнение ОЦ позволяет получить радиальную функцию распределения  $g_2(r_{12})=1+h(r_{12})$ , которая определяет плотность вероятности обнаружения частиц в сферическом слое  $dr$  на расстоянии  $r$  от заданной частицы. Радиальная функция – структурный показатель системы, демонстрирует хаос в газах, ближний порядок в жидкостях и упорядоченность в кристаллах [3].

$$g_2(r) = \left\langle \frac{1}{\rho N} \sum_{i=1}^N \frac{n_i(r, r + \Delta r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle \tag{6}$$

Однако, распределение Гиббса справедливо для систем равновесных, а вещество, находящееся в критическом состоянии, равновесным назвать нельзя. Поэтому, с помощью обычного уравнения ОЦ описывать свойства вещества в неравновесном состоянии невозможно. Существуют примеры адаптации уравнения ОЦ под системы неравновесные, в частности под аморфное состояние [4].

Рассмотрим график радиальной функции для аморфной фазы аргона (рис.). Здесь наблюдается расщепление пика соответствующего второй координационной сфере ( $\approx 2\sigma$ ), что трактуется некоторыми исследователями как появление ближнего порядка, подобного в жидкостях и свидетельствует об аморфизации системы. Это расщепление можно объяснить действием сил со стороны поля, образовавшегося благодаря своеобразной расстановке частиц системы. В работе [4] в уравнение ОЦ введена дополнительная функция распределения, моделирующая результат действия описанного выше поля, однако сам характер и закономерности его возникновения поля описать автору [4] не удалось.

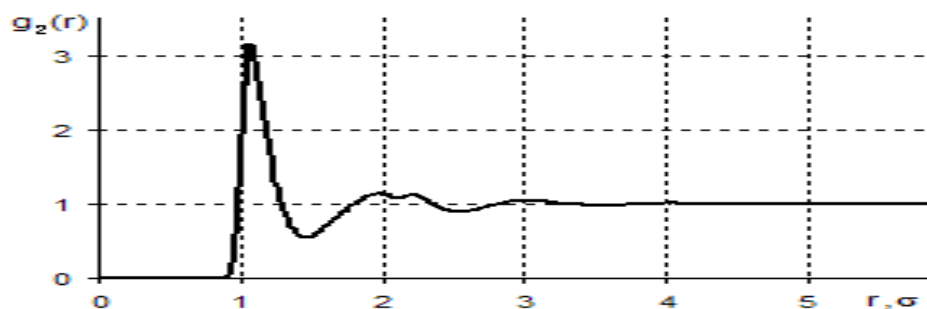


Рис. Радиальная функция распределения  $g_2(r)$  ЛД-системы в области параметров аморфного состояния,  $T^*=0.975$ ,  $\rho^*=0.94$  [4]

Рассмотрим процесс охлаждения системы, находящейся в жидком состоянии. Статистически, охлаждение системы можно моделировать как отнятие у частиц системы малых долей кинетической энергии  $m_i \Delta v_i^2/2$  за малые промежутки времени  $\Delta t$ . Таким образом, результатом охлаждения системы является замедление частиц системы —  $\Delta v_i/\Delta t$ . Силы, действующие на частицу системы со стороны других частиц в основном ближнего окружения, дают нам поле замедления, потенциал которого запишется в виде

$$U_i^{oxl} = \frac{m_i \Delta v_i}{\Delta t} \Delta r \quad (7)$$

Такой подход позволяет, при численном моделировании, проследить процессы перехода системы из жидкого состояния в кристаллическое и из жидкого состояния в аморфное. Так, при низких скоростях охлаждения, в момент прохождения границы фаз в системе наблюдается возникновение упорядоченных кластеров, т.н. зародышей кристаллической решетки. Данные кластеры ведут себя как одно целое, и при столкновении с еще не связанными частицами системы полученная энергия передается не отдельной частице кластера, а переходит в колебательную энергию кристаллической решетки зародыша. Мы наблюдаем фазовый переход первого рода жидкость-кристалл согласующийся с теорией зародышей [3].

При больших скоростях охлаждения ( $\sim 10^{14}$  К/мин), потенциал (7) становится больше потенциала взаимодействия частиц (3), стремящегося расположить частицы системы упорядоченно. Избыточная по сравнению (3) часть потенциала взаимодействия (7) способствует выстраиванию более плотной упаковки частиц соответствующей метастабильному состоянию с очень большим временем релаксации. Структура такой системы описывается радиальной функцией подобной функции, изображенной на рис. [5]. Таким образом, можно объяснить на наш взгляд, переход жидкость-стекло при больших скоростях охлаждения.

На основе вышесказанного, можно ввести в статистику Гиббса зависящий от времени параметр  $U_i^{oxl}$ :

$$f(\vec{r}_i, \vec{p}_i, t) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\epsilon_i - U_i^{oxl}}{kT(t)}} \quad (8)$$

В итоге мы получаем нестационарное распределение, использование которого, возможно, позволит решить ряд вопросов неравновесной термодинамики.

#### Литература

1. Новиков И.И. Фазовые переходы и критические точки между твердотельными фазами. — М.: Наука, 2008. — 162 с.
2. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. 1. — М.: Мир, 1978. — 808 с.
3. Мартынов Г.А. Классическая статистическая механика. Теория жидкостей. — Долгопрудный: Интеллект, 2011. — 328 с.
4. Нестеров А.С. Обобщение уравнения Орнштейна-Цернике на метастабильные и стеклообразные состояния простых молекулярных систем: дисс. ... канд. технич. наук. — Улан-Удэ, 2005. — 129
5. Цыдыпов Ш.Б., Герман Е.И., Нестеров А.С., Чекмарев Н.В. Расчет скорости звука в ксеноне методом молекулярной динамики // Вестник Бурятского госуниверситета. — 2010. — №3. — С. 136-138.

Герман Евгений Иванович, аспирант, кафедра общей физики, Бурятский госуниверситет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина 24а

Цыдыпов Шулун Балдоржиевич, доктор технических наук, зав. кафедра общей физики, Бурятский госуниверситет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина 24а, Shulun@bsu.ru

Гладких Алексей Анатольевич, аспирант, кафедра общей физики, Бурятский госуниверситет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина 24а

Парфенов Владимир Николаевич, аспирант, кафедра общей физики, Бурятский госуниверситет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина 24а

Пурбуева Мария Михайловна, аспирант, кафедра общей физики, Бурятский госуниверситет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина 24а

German Evgeniy Ivanovich, postgraduate, Chair of General Physics, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24a

Tsidipov Shulun Baldorzhevich, Doctor of Technical Sciences, Head of Chair of General Physics, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24a

Gladkikh Alexey Anatolievich, postgraduate, Chair of General Physics, Buryat State University,

Parfyonov Vladimir Nikolaevich, postgraduate, Chair of General Physics, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24a

Purbueva Maria Mikhailovna, postgraduate, Chair of General Physics, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24a

УДК: 537.9, 536.425

© Ш.Б. Цыдыпов, М.М. Пурбуева, Е.И. Герман,  
А.А. Гладких, В.Н. Парфенов, А.В. Иванов

### ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ТОКИ В МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

*Исследованы токи термостимулированной деполяризации с поверхностной тонкой пленкой воды в широком диапазоне температур. Полученные результаты указывают на влияние электрически активной подложки на закономерности фазовых и структурных переходов в тонких пленках полярных жидкостей и указывают на полислоистую физически неоднородную структуру этих пленок.*

Ключевые слова: жидкость, стекло, пленка, фазовый переход, структура

Sh.B. Tsidipov, M.M. Purbueva, E.I. Herman, A.A. Glagkikh, V.N. Parfyonov, A.V. Ivanov

### THERMO-STIMULATED CURRENTS IN FINELY DISPERSED THREE-COMPONENTIAL SILICA GLASSES

*Currents of thermo-stimulated depolarization with the thin water films are investigated in the wide temperature range. The results indicate the influence of electrically active substrate on the regularities of phase and structural transitions in thin films of polar liquids and indicate multilayer physically heterogeneous structure of these films.*

Keywords: liquid, glass, film, phase transition, structure

В последнее время интересы исследователей направлены на изучение процессов, связанных с генерацией электрической энергии тонкими водосодержащими слоями [1-4]. Обнаруженное явление объясняется на основе принципа структуризации водной среды. Предполагается, что возникновение разности потенциалов обусловлено процессом структурирования водной среды, которое инициируется неоднородным электрическим полем, существующим вблизи наноразмерных структурных или параметрических неоднородностей проводящих поверхностей, контактирующих с молекулами воды. Несмотря на то, что суммарный заряд дисперсной системы, как и нейтрального кристалла, равен нулю, в новых условиях после механической обработки дефекты твердой фазы приобретают заряд. В связи с неравновесностью, появляется способность поверхностных электрических дефектов такой субстанции к эффективной адсорбции полярных молекул из окружающей среды.

В гетерогенных двухфазных средах, содержащих ультраразмерные частицы алюмосиликата, погруженные в водную полярную матрицу, на межфазных границах возникает интенсивное кулоновское взаимодействие зарядов, находящихся на электрически активной поверхности частиц твердого вещества, с полярными молекулами и ионами водной пленки. При наличии многочисленных границ

раздела в таких сложных дисперсных системах суммарный эффект межфазных взаимодействий становится особенно сильным и является определяющим для процесса генерации собственных электрических полей. Этот факт свидетельствует об электрической активности системы и о формировании в ней устойчивого собственного электрического поля.

В связи с этим, целью работы являлось изучение механизма межфазного взаимодействия в гидратированных мелкоразмерных дисперсных трехкомпонентных силикатных стеклах. Был использован метод термостимулированной спектроскопии (ТСТ). Объекты исследования были приготовлены посредством дробления и растирания в фарфоровой ступе трехкомпонентных силикатных стекол в результате, которого были получены мелкодисперсные дисперсные системы частиц. Образцы с фиксированной массой помещались в специально сконструированную измерительную ячейку, представляющую собой плоский конденсатор с алюминиевыми электродами диаметром 1,5 см. Напряжение на электроды измерительной ячейки не подавалось. В связи с этим в эксперименте наблюдались процессы, происходящие только под действием внутреннего электрического поля.

Термостимулированные токи регистрировались в режиме короткозамкнутого образца с помощью чувствительного вольтметр-электронметра В7-49. Погрешность измерения тока составляла  $10^{-15}$  А. Полученные данные поступали в память персонального компьютера с аналого-цифрового преобразователя. Регистрация термостимулированных токов в дисперсной системе производилась при линейном нагреве образца с постоянной скоростью 1 град/мин. в интервале температур от 20 до 400<sup>0</sup>С. В связи с тем, что на электродах измерительной ячейки отсутствовало внешнее напряжение, динамика наблюдаемых спектров ТСТ зависела только от распределения собственных внутренних электрических полей, создаваемых локализованными носителями термоэлектрического заряда системы. Наблюдение динамики термостимулированных токов позволяет получить полную информацию о природе электрического состояния и его характеристиках в объекте исследования. Преимуществом метода ТСТ является возможность получения спектра энергии локализации зарядов в ловушках, что позволяет выявить структуру вещества и особенности его энергетического состояния.

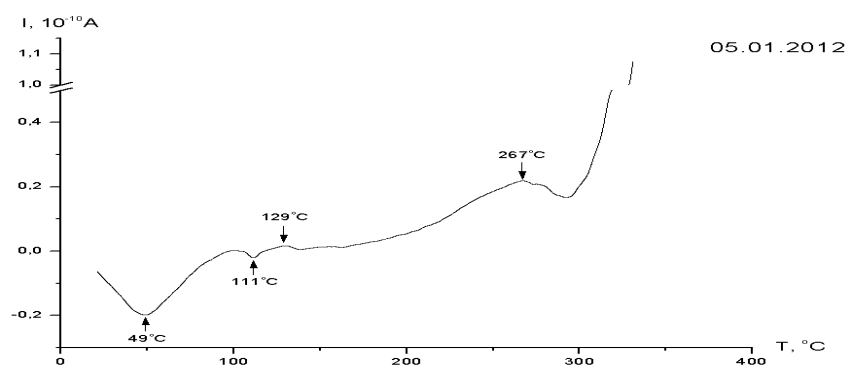


Рис. 1. Спектры термостимулированных токов для мелкодисперсного трехкомпонентного силикатного стекла 10% Na<sub>2</sub>O, 30% CaO, 60% SiO<sub>2</sub> с величинами адсорбции водной компоненты 6,3%

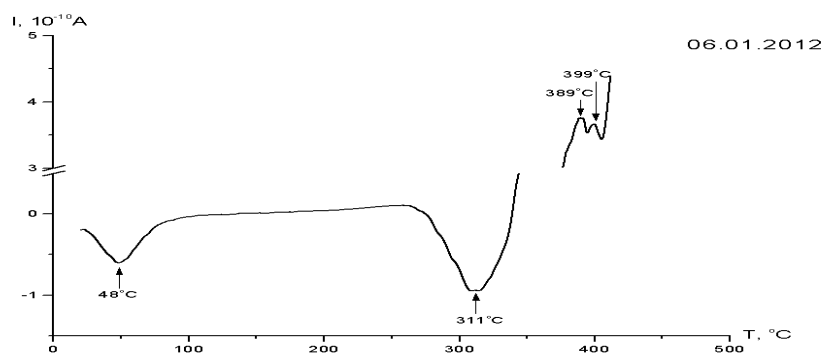


Рис. 2. Спектры термостимулированных токов для мелкодисперсного трехкомпонентного силикатного стекла 11%Na<sub>2</sub>O, 11% CaO, 78% SiO<sub>2</sub>

На рис. 1 и 2 представлены термограммы токов для образцов механоактивированных мелкозернистых трехкомпонентных силикатных стекол, погруженных в водную полярную матрицу. Полученные зависимости термостимулированных токов характеризуются наличием в исследуемом температурном интервале нескольких доминирующих максимумов различной интенсивности и ширины. Этот факт предполагает наличие в рассматриваемой системе сложного механизма процессов электропереноса и релаксации зарядов. Интенсивная релаксация термостимулированных токов при отсутствии внешнего напряжения на электродах является свидетельством образования внутренней разности потенциалов между этими электродами, наличия каналов ионной проводимости, а также свободных носителей заряда, источниками которых являются как ионы полярной матрицы, так и заряды твердой фазы [2, 3]. Формирование доминирующих максимумов в спектрах термостимулированных токов вызвано образованием структурных поляризованных заряженных дефектов, которые до начала процесса термической активации находились в потенциальных ловушках твердой компоненты гетерогенной системы.

Каждый максимум тока в спектре ТСТ соответствует электретному заряду определенного типа. При низких температурах носителями заряда являются ионы жидкой полярной компоненты. Под действием собственного внутреннего поля двухфазной системы, происходит преимущественно ионизация полярных молекул воды. Согласно теории Пула-Френкеля, электрическое поле способствует уменьшению энергии ионизации полярных молекул. Это приводит к диссоциации молекул жидкой фазы и, связанным с ней, увеличением концентрации свободных ионов  $n_i$

$$n_i = n \exp\left(-\frac{U_0}{kT}\right) \exp\left(\frac{a\sqrt{E}}{kT}\right) \tag{1}$$

где  $n$  – постоянная Лошмидта жидкой среды,  $U_0$  – энергия, необходимая для диссоциации молекул в отсутствие электрического поля,  $E$  – напряженность внутреннего поля,  $a$  – постоянная, зависящая от структуры жидкости.

По спектрам ТСТ вычислены энергии активации носителей заряда

$$U_i = \frac{k [T_{i, \max}]^2}{\Delta T_i} \tag{2}$$

и плотности электретных зарядов

$$\sigma_i = \frac{1}{S\beta} \int I(T) dT \tag{3}$$

где положение пикового максимума тока  $T_{i, \max}$  и его ширина  $\Delta T_i$  определяются экспериментально, где  $S$  – площадь электрода;  $\beta$  – скорость нагрева;  $T$ , К – температура;  $I$  – величина тока;  $k$  – постоянная Больцмана;  $\Delta T_i$  – ширина температурного интервала максимума термоактивационного тока.

Рассчитанные по спектрам ТСТ в соответствии с выражениями (2) и (3) энергии активации носителей заряда  $U_n$  и плотности  $\sigma_n$ , мелкодисперсного стекла представлены в табл.

Таблица

*Физические параметры электретного состояния мелкодисперсного трехкомпонентного силикатного стекла с величиной адсорбции водной компоненты  $\varphi = 6,3\%$*

Состав диспергированного стекла	№ максимума	$T_{\max}, ^\circ\text{C}$	$U, \text{эВ}$	$\sigma, \text{Кл/м}^2$
10% $\text{Na}_2\text{O}$ , 30% $\text{CaO}$ , 60% $\text{SiO}_2$	1	49	0,17	11,8
	2	111	1,81	0,17
	3	129	0,87	0,3
	4	267	0,26	24,0
11% $\text{Na}_2\text{O}$ , 11% $\text{CaO}$ , 78% $\text{SiO}_2$	1	48	0,19	31,9
	2	311	0,65	51,1
	3	389	0,72	234,3
	4	399	0,49	322,6

Полученные данные позволяют оценить релаксационные характеристики термостимулированных токов в изучаемой системе. В спектрах ТСТ (рис. 1 и 2) можно выделить две области. В интервале низких температур 20-80°C наличие доминирующих максимумов тока при  $T_1 = 49^\circ\text{C}$  и  $T_2 = 48^\circ\text{C}$  может быть связано с накоплением межфазных гетерозарядов под действием внутреннего электрического поля, а также с особенностями структуры водной компоненты [2, 3]. Экспериментально установлено, что температурное положение таких максимумов не зависит от концентрации полярной водной фазы, а также от структуры, размеров и химического состава твердой компоненты. Такие



максимумы токов характерны как для неорганических, так и для органических дисперсных неупорядоченных систем [2, 3].

На границе контакта водной компоненты с электрически активной поверхностью низкоразмерных частиц происходит накопление свободных зарядов. Источником таких зарядов являются процессы диссоциации в полярной жидкой матрице системы, в ходе которых молекулы воды распадаются на ионы. Согласно теории Пула-Френкеля, диссоциация молекул жидкости в окрестности температуры 49<sup>0</sup>С происходит преимущественно под действием внутреннего электрического поля, поскольку величина энергии теплового движения молекул недостаточна для их ионизации.

Накопление межфазного заряда и характерное время его релаксации обусловлены Максвелл-Вагнеровским механизмом поляризации [2, 3]. Эти параметры связаны с содержанием водной компоненты в исследуемой системе и активностью поверхности входящих в ее состав мелкоразмерных мезоханоактивированных частиц. При низких температурах находящиеся в водной пленке заряды удерживаются, преимущественно, вблизи активных центров поверхности частиц слюды, которые создают потенциальный барьер, препятствующий свободному движению захваченных зарядов. Регистрация токов в системе осуществляется только вследствие наличия в ней градиентов потенциала внутренних собственных электрических полей, свободных ионов и каналов ионной проводимости.

Максимум термотока, обнаруженный в спектре ТСТ при 111<sup>0</sup>С (рис. 1), по всей вероятности связан с перестройкой структурированной воды в объемное состояние [2, 3]. При этой температуре происходит тепловое разрушение упорядоченной структуры связанных слоев водной пленки. Направление диполей водных молекул в них становится хаотическим, что приводит к значительному уменьшению потенциального барьера, удерживающего рассматриваемые заряды вблизи поверхности. Наибольшая амплитуда максимума тока при этой температуре может быть объяснена интенсивным проявлением свойств структурированной воды (из-за уменьшения концентрации водной компоненты) и увеличением электрической активности частиц стекла. Следовательно, максимум тока в области этих температур, характеризует наличие связанной воды в исследуемых электроактивных системах. При этой температуре связанная вода переходит в обычное объемное состояние, и амплитуда максимума тока зависит от концентрации связанной воды в системе.

Эффективность кластеризации структуры полярной воды напрямую связана с активностью поверхности твердой фазы, с которой жидкая полярная фаза взаимодействует. Подтверждением эффективности межфазного взаимодействия является также увеличение плотности заряда, вычисленной по профилю термостимулированного тока.

В интервале температур 80-160<sup>0</sup>С максимум тока проявляет зависимость от величины адсорбции и от поверхностной активности мелкоразмерных частиц стекла. Появление этого пика связано с термическим разрушением и освобождением ионов из дефектных областей, расположенных на поверхности и в объеме частиц стекла. Значительная амплитуда максимума тока свидетельствует о большой концентрации накопленных зарядов на межфазных границах.

#### Литература

1. Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. – М.: Наука, 1991. – 248 с.
2. Карнаков В.А., Ежова Я.В., Марчук С.Д. и др. Термоактивационная спектроскопия тонких прослоек воды // Изв. вузов. Физика. – 2008. – Т.51, №8. – С. 57-60.
3. Борисов В.С., Карнаков В.А., Щербаченко Л.А. и др. Особенности поляризации тонких пленок воды в поле активной поверхности кристалла слюды // ФТТ. – 2008. – Т.50, Вып.6. – С. 980–985.
4. Suszyńska M., Macalik B., Krajczyk L., Capelletti R. Microstructure and thermally stimulated sepolarisation currents of SLS glass partially substituted by copper // J. Alloys and Compounds. – 2004. – V.378, №1-2. – С. 155-158.

Цыдыпов Шулуи Балдоржиевич, доктор технических наук, зав. кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина 24а, Shulun@bsu.ru

Пурбуева Мария Михайловна, аспирант, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина 24а

Герман Евгений Иванович, аспирант, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина 24а

Гладких Алексей Анатольевич, аспирант, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина 24а

Парфенов Владимир Николаевич, аспирант, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина 24а

Иванов Александр студент, Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина 24а

Tsidipov Shulun Baldorzhevich, Doctor of Technical Sciences, Head of Chair of General Physics, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24a

Purbueva Maria Michailovna, postgraduate, Chair of General Physics, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24a

German Evgeniy Ivanovich, postgraduate, Chair of General Physics, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24a

Gladkikh Alexey Anatolievich, postgraduate, Chair of General Physics, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24a

Parfyonov Vladimir Nikolaevich, post graduate, Chair of General Physics, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24a

Ivanov Alexandr Vladimirovich, student, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24a

УДК: 537.9, 536.425

© Л.А. Щербаченко, В.И. Донской, В.А. Карнаков,  
Е.В. Комаров, А.А. Трошев, С.С. Барышников, Н.А. Шурыгина,  
Д.А. Краснов, Д.С. Барышников, Л.И. Ежова, В.В. Левит

### ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МИКРОРАЗМЕРНЫХ ВОДНЫХ ПЛЁНКАХ В НЕРАВНОВЕСНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

*Исследованы токи термостимулированной деполяризации и диэлектрический отклик кристалла мусковита с введенной в его раскол тонкой пленкой воды в широком диапазоне температур. Полученные результаты подтверждают влияние электрически активной подложки на закономерности фазовых и структурных переходов в тонких пленках полярных жидкостей и указывают на полислоистую физически неоднородную структуру этих пленок.*

Ключевые слова: жидкость, мусковит, пленка, кристалл, переход, фаза, структура

L.A. Shcherbachenko, V.I. Donskoy, V.A. Karnakov,  
E.V. Komarov, A.A. Troshev, S.S. Barishnikov,  
N.A. Shurigina, D.A. Krasnov, D.S. Barishnikov, L.I. Ezhova, V.V. Levit

### PHASE AND STRUCTURAL TRANSITIONS IN MICROSIZED WATER FILMS IN DISBALANCED HETEROGENEOUS SYSTEMS

*Currents of thermoinduced depolarization and dielectric response of muscovite crystal due to the thin water film in it in a wide range of temperatures were studied. The results obtained demonstrate the impact of electrically active surface on the regularity of phase and structural transition in thin film of polar liquids and are indicative of multilevel and physically heterogeneous structure of the film.*

Keywords: liquid, muscovite, film, crystal, transition, phase, structure

Одной из современных проблем физики конденсированного состояния является изучение взаимосвязи между структурой твердых тел и их физическими свойствами. В ряде публикаций исследуются электрофизические и макроструктурные свойства гетерогенных систем, включающих электрически активную твердую компоненту и полярную жидкую среду [1-5]. Как известно, такие системы содержат локальные микрообласти, в которых под действием внутренних электрических полей происходит изменение структурных параметров этих полярных жидкостей. Наиболее чувствительными методами изучения структуры твердых и жидких тел и ее изменения являются термостимулированная и диэлектрическая спектроскопии, которые использованы в данной работе. Представлены результаты исследования структурных особенностей тонких пленок воды в расколах кристалла слюды. Существенной особенностью рассматриваемого объекта является интенсивное электрическое взаимодействие заряженной поверхности твердой фазы (кристалл слюды) и полярных молекул водной компоненты, которое вызывает образование упорядоченных молекулярных структур в жидкой среде [5-7]. Основное внимание уделяется не только локальным структурным переходам в полярной жидкости, но и их влиянию на изменение электрофизических свойств, как самой водной пленки, так и всей системы в целом.

Исследование структурных особенностей и фазовых переходов в тонких водных прослойках, находящихся между двумя электрически активными поверхностями мусковита, проведено на основе результатов измерения токов термостимулированной деполяризации (ТСД). Исследуемые образцы готовились по следующей методике: на наружные поверхности тонких пластинок мусковита  $(2 \times 4) \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$  симметрично напылялись серебряные электроды диаметром  $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ . Затем пластинки надкалывались с торца, и в раскол вводилась бидистиллированная вода, после чего кристалл заклеивался расплавленным пицинином. Толщина водных пленок и самих кристаллов измерялись гелий-неоновым лазерным интерферометром Фабри-Перо с точностью до 8 нм.

Экспериментальная установка представляла собой азотный криостат с измерительной ячейкой, в которую помещался исследуемый образец – кристалл мусковита с введенной в его раскол тонкой водной пленкой. Регистрация термостимулированных токов осуществлялась посредством электрометра В7-57 с точностью до  $10^{-15} \text{ А}$ . Измерения электрической емкости проводились прецизионным анализатором импеданса WK 65120В на частоте  $10^8 \text{ Гц}$ . Температура измерялась дифференциальной медь-константановой термопарой и регулировалась введением жидкого азота через входное отверстие криостата. Скорость охлаждения составляла 1 град/мин, что обеспечивало отсутствие значительных градиентов температуры в исследуемом образце.

Анализ структурных особенностей пленок воды, находящихся между двумя электрически активными поверхностями мусковита, проведен на основе результатов измерения токов термостимулированной деполяризации (ТСД). Исследуемый образец помещался во внешнее однородное электрическое поле с постоянным напряжением 100 В и охлаждался от  $20^{\circ}\text{C}$  до  $-80^{\circ}\text{C}$ . Затем внешнее поле отключалось, а исследуемый образец в естественных условиях нагревался до исходной температуры  $20^{\circ}\text{C}$  – в этом режиме производилось измерение токов ТСД.

На спектре термостимулированной деполяризации кристалла мусковита с водной прослойкой обнаружено пять пиковых максимумов тока (рис. 1), что свидетельствует о наличии сложного механизма релаксационных процессов в тонкой водной пленке, находящейся под действием, в том числе, и локального электрического поля заряженных поверхностей расслоения кристалла слюды.

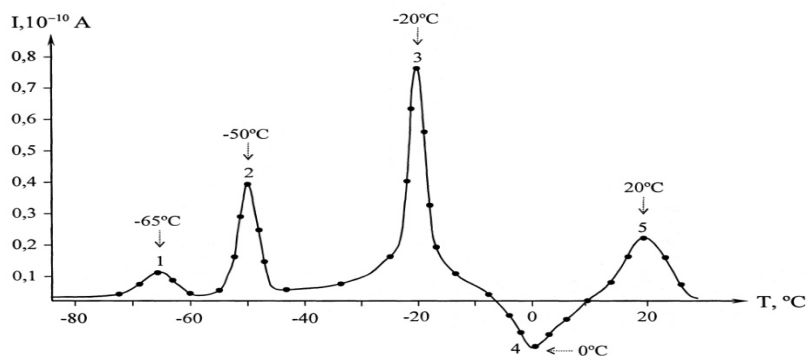


Рис. 1. Термограмма токов ТСД водной пленки толщиной 0,26 мкм. Пять пиковых максимумов, обусловлены послойным плавлением поляризованных слоев водной прослойки: 1 – граничный слой пленки, 2 и 3 – сильно и слабо структурированные области диффузного слоя, 4 – слой объемной воды, 5 – максимум рассеяния межфазных гетерозарядов

Проявление релаксационных токов в процессе термической деполяризации изучаемой гетерогенной системы при отсутствии внешнего напряжения осуществлялось только за счет наличия градиентов потенциала внутреннего электрического поля. Суммарная напряженность этого поля образована 1) заряженной поверхностью кристалла слюды, 2) межфазными гетерозарядами, накопленными вблизи границ раздела компонент, а также 3) полярными молекулами воды.

Экспериментально выявлено, что наблюдаемая серия токовых максимумов обусловлена только наличием в изучаемой системе водной компоненты. Спектрограмма токов ТСД (рис. 1) в тонких пленках воды при низких температурах связана с последовательным, разнотемпературным плавлением составляющих слоев водной пленки и характеризует физическую неоднородность ее структуры и свойств. Изменение структуры пленочной воды и формирование серии максимумов на спектрах ТСД обусловлено наличием заряженных поверхностей расслоения кристалла мусковита.

Обнаруженные аномалии токов термостимулированной деполяризации могут быть интерпретированы в рамках полислойной физической модели тонких пленок воды, предложенной в работах [6-

7]. Согласно этой модели под действием электрического поля свежесформированной поверхности расщепления кристалла слюды молекулы воды, находящиеся в непосредственной близости от этой поверхности, образуют упорядоченную «квазикристаллическую» структуру: граничный слой, физические свойства которого отличаются от свойств объемной воды. Эффективное накопление межфазных гетерозарядов на границе твердой и жидкой компонент приводит к частичному экранированию внутреннего электрического поля в водной пленке. Потенциальная энергия молекул воды в этом поле быстро уменьшается с расстоянием, и упорядоченная структура водной прослойки нарушается тепловым движением молекул. При этом формируется второй, менее структурированный, диффузный слой, который характеризуется значительно большей толщиной, чем граничный слой. Область пленки, в пределах которой внутреннее электрическое поле не способно жестко ориентировать молекулы воды, представляет собой слой объемной воды. Диффузный слой, характеризующийся неоднородностью физических свойств, содержит как сильно упорядоченные молекулярные диполи, прилегающие к граничному слою, так и слабо упорядоченные молекулы, находящиеся вблизи слоя объемной воды.

Полислойная модель водной пленки позволяет объяснить механизм формирования доминирующих максимумов на спектрах термостимулированной деполяризации (рис. 1). Первый максимум тока при температуре  $-65^{\circ}\text{C}$  обусловлен наличием связанного, хемосорбционного водного слоя, структурированного заряженной поверхностью кристалла слюды. Этот слой имеет толщину порядка нескольких десятков нанометров [6, 8, 9] и характеризуется аномальными электрофизическими свойствами.

Природа максимумов тока при температурах  $-50^{\circ}\text{C}$  и  $-20^{\circ}\text{C}$  предположительно связана с наличием в водной пленке диффузного слоя, в котором можно выделить две области: первая из них содержит преимущественно жестко упорядоченные молекулы воды, а вторая представляет собой слабо структурированную область жидкости. Интенсивный релаксационный максимум на спектрах ТСД вблизи температуры  $0^{\circ}\text{C}$  обусловлен фазовым переходом водной компоненты в жидкое состояние, что сопровождается значительным увеличением подвижности термически освобожденных ионов и зарядов, образующих термостимулированный ток. Максимум при температуре  $20^{\circ}\text{C}$  вероятно, вызван термически стимулированным движением гетерозарядов, накопленных вблизи границ контакта твердой и жидкой фаз, и, следовательно, характеризует степень неоднородности изучаемой системы.

Наиболее сложная задача изучения свойств тонких пленок воды возникает при попытке описания динамики происходящего в них фазового перехода. В следующей серии экспериментов проведены исследования температурного хода электрической емкости и объемной проводимости кристаллов слюды с водной пленкой толщиной  $0,26\ \mu\text{м}$  на частоте  $10^7\ \text{Гц}$  (рис. 2, 3).

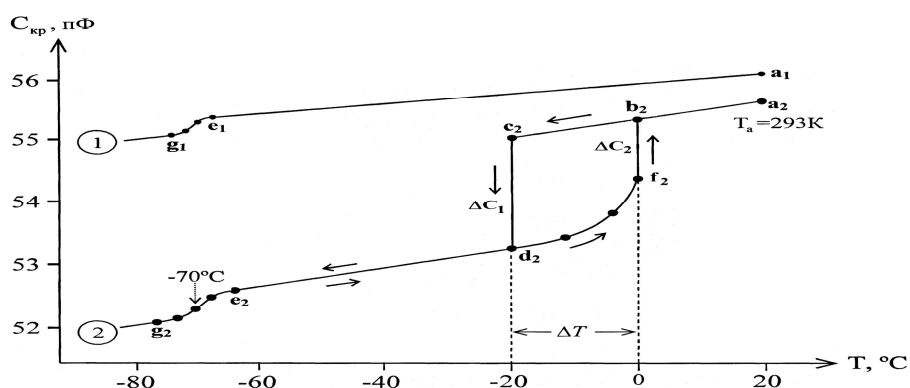


Рис. 2. Температурная зависимость электрической емкости кристалла мусковита толщиной  $H = 35\ \mu\text{м}$  при отсутствии водной компоненты (1) и с пленкой воды толщиной  $0,26\ \mu\text{м}$  (2)

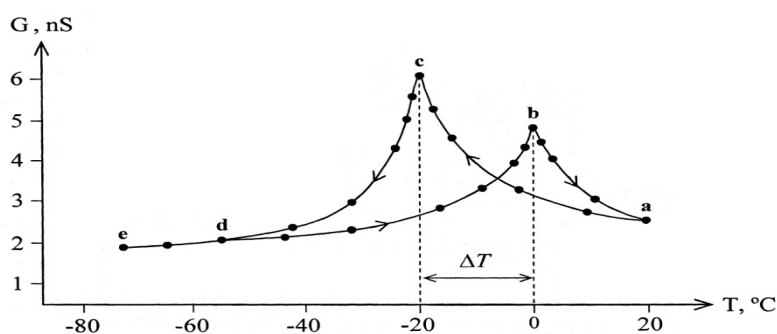


Рис. 3. Температурная зависимость объемной проводимости кристалла мусковита с водной пленкой толщиной 0,26 мкм

При охлаждении кристалла с водной пленкой толщиной 0,26 мкм (рис. 2, график 2) от исходной температуры 20<sup>0</sup>С (точка «а<sub>2</sub>») водная компонента остается в жидком состоянии вплоть до температуры -20<sup>0</sup>С (точка «с<sub>2</sub>»). В процессе фазового перехода «с<sub>2</sub>-d<sub>2</sub>») электрическая емкость скачкообразно уменьшается на величину ΔС<sub>1</sub>, что в большей степени обусловлено увеличением фазового объема и, следовательно, суммарной толщины кристалла и водной пленки при переходе воды в кристаллическое состояние (точка «d<sub>2</sub>»), а также изменением макроструктурного параметра ε'. Объемная проводимость образца растет с понижением температуры от 20<sup>0</sup>С до -20<sup>0</sup>С и в точке фазового перехода (точка «с») на рис. 3) достигает пикового максимума (рис. 3) в связи с тем, что энергия релаксирующих молекулярных диполей воды, согласно Дебаю [10], обратно пропорциональна температуре. Дальнейшее охлаждение (участок «d<sub>2</sub>-e<sub>2</sub>») сопровождается линейным уменьшением электрической емкости с температурой, а при обратном процессе нагрева (участок «e<sub>2</sub>-d<sub>2</sub>») температурный ход емкости демонстрирует полную обратимость. Кроме того, в рассматриваемом интервале температур проводимость изучаемой гетерогенной системы резко уменьшается при охлаждении в связи с тем, что амплитуда колебаний и подвижность носителей заряда в кристаллической фазе воды значительно меньше, чем в жидкой.

В интервале температур от -75 до -65<sup>0</sup>С наблюдается быстрое уменьшение электрической емкости кристалла слюды (кривая «e<sub>2</sub>-g<sub>2</sub>»), которое, предположительно, обусловлено наличием в водной пленке фазового перехода второго рода, сопровождающегося изменением только диэлектрической проницаемости. Это же явление характерно и для кристалла слюды, содержащего только конституционную связанную воду (рис. 2, график 1), однако уменьшение емкости образца в процессе «e<sub>1</sub>-g<sub>1</sub>») происходит менее интенсивно.

Также обращает на себя внимание, что фазовый переход водной компоненты в жидкое состояние при нагревании (кривая «e<sub>2</sub>d<sub>2</sub>f<sub>2</sub>b<sub>2</sub>a<sub>2</sub>») происходит при температуре 0<sup>0</sup>С, превышающей характерную температуру кристаллизации тонких пленок. Отмечается монотонное возрастание электрической емкости в температурном интервале от -20<sup>0</sup>С до 0<sup>0</sup>С (участок «d<sub>2</sub>-f<sub>2</sub>») и ее скачкообразное увеличение при температуре 0<sup>0</sup>С на величину ΔС<sub>2</sub><ΔС<sub>1</sub>, (участок «f<sub>2</sub>-b<sub>2</sub>»). Экспоненциальный рост проводимости исследуемой двухкомпонентной системы обусловлен увеличением концентрации термически освобожденных носителей заряда, а также разрушением кристаллической структуры воды в результате фазового перехода первого рода. После плавления всех слоев водной пленки происходит резкое уменьшение проводимости под действием двух факторов:

1. Уменьшение концентрации релаксаторов в жидкой фазе при объединении молекул воды в кластеры [11, 12]
2. Уменьшение поляризуемости этих кластеров с ростом температуры под действием теплового хаотического движения молекул.

Таким образом, гистерезисная зависимость, приведенная на рис. 2, свидетельствует о том, что изменение электрической емкости в циклическом процессе охлаждения (кривая «a<sub>2</sub>b<sub>2</sub>c<sub>2</sub>d<sub>2</sub>e<sub>2</sub>») и нагревания (кривая «e<sub>2</sub>d<sub>2</sub>f<sub>2</sub>b<sub>2</sub>a<sub>2</sub>») не является обратимым. Мы полагаем, что наблюдаемый температурный гистерезис связан с наличием в изучаемой полислоистой системе внутреннего электрического поля, которое способно упорядочивать структуру водной компоненты и придавать ей анизотропные свойства, что и приводит к изменению закономерностей фазовых переходов. До тех пор пока водная компонента находится в жидком состоянии, её полярные молекулы активно взаимодействуют с заряжен-

ной поверхностью кристалла слюды, что сопровождается перестройкой структуры жидкости и уменьшением температуры ее кристаллизации на величину  $\Delta T$ . В то же время молекулы пленки, находящейся в твердом состоянии, обладают низкой подвижностью и способностью к переориентации, поэтому в данном случае внутреннее электрическое поле не оказывает заметного влияния на структурные и фазовые переходы, что и определяет вид температурной зависимости емкости кристалла с пленкой при нагревании (кривая « $e_2 d_2 f_2 b_2 a_2$ »). Следует отметить, что фазовые переходы первого рода в объемном и диффузном слоях водной пленки проявляются как в виде максимумов тока ТСД при температурах  $-20^\circ\text{C}$  и  $0^\circ\text{C}$  (рис. 1), так и в виде скачкообразного изменения электрической емкости (участки « $c_2-d_2$ » и « $d_2 f_2 b_2$ » на рис. 2, график 2), а также максимумов электропроводности (рис. 3)

Примечательно, что для кристаллов слюды без водной пленки гистерезис электрической емкости не наблюдается и температурный ход этой емкости является обратимым (рис. 2, график 1). При охлаждении таких кристаллов от  $20^\circ\text{C}$  до  $-80^\circ\text{C}$  электрическая емкость линейно уменьшается в связи с появлением незначительных расслоений кристалла в результате теплового расширения. Экспериментально проверено, что для кристаллов с тонкой пленкой неполярной жидкости (бензол, циклогексан, декан) фазовый переход первого рода является полностью обратимым, что обусловлено отсутствием электрического взаимодействия жидкой компоненты и заряженной поверхности твердой подложки. В связи с этим температурный гистерезис, наблюдаемый для кристаллов слюды с водной пленкой, связан с изменением структуры полярной жидкости под действием внутреннего электрического поля.

Особое внимание обращает на себя точка « $b_2$ », в которой заканчивается процесс плавления водной пленки при ее естественном нагревании. Если в этой точке сразу после окончания фазового перехода первого рода начинать охлаждение исследуемой системы, то электрическая емкость будет следовать кривой « $b_2 f_2 d_2$ », циклический процесс «плавление-кристаллизация» становится обратимым. Если же система находилась в точке « $b_2$ » достаточно продолжительное время ( $t > 2$  мин), то кристаллизация водной пленки в процессе охлаждения происходит при температуре  $-20^\circ\text{C}$ , а изменение электрической емкости описывается кривой « $b_2 c_2 d_2$ ». Описанные закономерности свидетельствуют о проявлении структурной памяти тонких водных пленок при наличии внутреннего электрического поля, а также о релаксационном характере процессов изменения структуры этих пленок при фазовом переходе первого рода.

Анализ экспериментальных исследований электрофизических свойств гетерогенных систем, характеризующихся электретыными свойствами, методами диэлектрической и термостимулированной спектроскопии позволил установить связь между структурой жидкой фазы и ее физическими свойствами:

1. Установлено, что наличие двух электрически активных разнородных твердой и жидкой взаимодействующих компонент в исследуемой гетерогенной системе «кристалл слюды – водная пленка» приводит к образованию в ней градиентов потенциала, которые обуславливают изменение структуры жидкой фазы в локальных микрообластях, что сопровождается также изменением электрофизических свойств всей системы.

2. Выявлено, что потенциал суммарного внутреннего электрического поля в изучаемой водной пленке содержит вклады потенциалов трех различных источников: 1) заряженная поверхность кристалла слюды, 2) межфазные свободные гетерозаряды и 3) полярные молекулы воды.

3. Наличие серии максимумов тока на спектрах ТСД в интервале температур от  $-80^\circ\text{C}$  до  $30^\circ\text{C}$ , связанных с релаксацией носителей заряда различных видов, наглядно свидетельствует о неоднородности структуры водной компоненты в изучаемой системе и позволяет исследовать особенности этой структуры.

4. Обнаружен температурный гистерезис фазового перехода первого рода в тонких водных прослойках, который обусловлен только изменением структуры полярной жидкой среды под действием внутреннего электрического поля. В неполярных жидкостях фазовый переход является полностью обратимым в связи с отсутствием электрического взаимодействия поверхности кристалла и жидкой компоненты.

#### Литература

1. Турик А.В., Радченко Г.С., Чернобабов А.И. и др. Диэлектрические спектры неупорядоченных сегнетоактивных систем: поликристаллы и композиты // ФТТ. – 2006. – Т.48, Вып.6. – С. 1088–1090.
2. Турик А.В., Чернобабов А.И., Радченко Г.С., Турик С.А. Гигантское пьезоэлектрическое и диэлектрическое усиление в неупорядоченных гетерогенных системах // ФТТ. – 2004. – Т.46, Вып.12. – С.

2139–2142.

3. Сушко М.Я., Криськив С.К. Метод компактных групп в теории диэлектрической проницаемости гетерогенных систем // ЖТФ. – 2009. – Т.79, Вып.3. – С. 97–101.

4. Пантелеев Ю.А., Полонский Ю.А. Исследование компонентов электроизоляционных материалов для крупных электрических машин // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т.73, №5. – С. 115–119.

5. Борисов В.С., Марчук С.Д., Ежова Я.В. и др. Особенности накопления и релаксации термостимулированного заряда в гетерогенных системах диспергированных слюд // Вестник НГУ. Серия: Физика. – 2008. – Т.3, Вып.4. – С. 33–39.

6. Борисов В.С., Карнаков В.А., Щербаченко Л.А. и др. Особенности поляризации тонких пленок воды в поле активной поверхности кристалла слюды // ФТТ. – 2008. – Т.50, Вып.6. – С. 980–985.

7. Карнаков В.А., Ежова Я.В., Щербаченко Л.А. и др. Термоактивационная спектроскопия тонких прослоек воды // Изв. вузов. Физика. – 2008. – Т.51, №8. – С. 57–60.

8. Авдейчик С.В., Лиопо В.А., Струк В.А. и др. Полимер-силикатные машиностроительные материалы: физика, химия, технология, применение. – Минск: Тэхналогія, 2007. – 431 с.

9. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. – М.: Наука, 1985. – 399 с.

10. Скинави Г.И. Физика диэлектриков (область слабых полей). – М.: Гостехиздат, 1949. – 500 с.

11. Мартынов Г.А. Структура жидкости – что это такое? // Ж. структурной химии. – 2002. – Т.43, №3. – С. 547–556.

12. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. – М: МГУ, 1998. – 184 с.

Щербаченко Лия Авенировна, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой общей физики, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1, т. (395-2) 521261, sibmica@yandex.ru

Донской Виктор Ильич, кандидат технических наук, ст. преподаватель, кафедра общей физики, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Карнаков Владимир Агафангелович, кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра теоретической физики, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Комаров Евгений Валерьевич, преподаватель, кафедра общей физики, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Трошев Антон Алексеевич, аспирант, кафедра общей физики, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Барышников Сергей Сергеевич, аспирант, кафедра общей физики, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Шурыгина Наталья Александровна, аспирант, кафедра общей физики, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Краснов Дмитрий Александрович, аспирант, кафедра общей физики, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Барышников Дмитрий Сергеевич, аспирант, кафедра общей физики, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Ежова Лилия Игоревна, студент, физический факультет, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Левит Василий Владимирович, аспирант, кафедра общей физики, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Shcherbachenko Leya Avenirovna, Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Chair of General Physics, Irkutsk State University, 664003, Irkutsk, K. Marks St., 1

Donskoy Victor Ilych, candidate of technical sciences, senior teacher, Chair of General Physics, Irkutsk State University, 664003, Irkutsk, K. Marks St., 1

Karnakov Vladimir Agafangelovich, candidate of physical-mathematical, associate Professor, Chair of General Physics, Irkutsk State University, 664003, Irkutsk, K. Marks St., 1

Komarov Evgeney Valerievich, teacher, Chair of General Physics, Irkutsk State University, 664003, Irkutsk, K. Marks St., 1

Troshev Anton Alexeevich, postgraduate, Chair of General Physics, Irkutsk State University, 664003, Irkutsk, K. Marks St., 1

Barishnikov Sergey Alexandrovich, postgraduate, Chair of General Physics, Irkutsk State University, 664003, Irkutsk, K. Marks St., 1

Shurigina Natalia Aleksandrovna, postgraduate, Chair of General Physics, Irkutsk State University, 664003, Irkutsk, K. Marks St., 1

Krasnov Dmitry Alexandrovich, postgraduate, Chair of General Physics, Irkutsk State University, 664003, Irkutsk, K. Marks St., 1

Barishnikov Dmitry Sergeevich, postgraduate, Chair of General Physics, Irkutsk State University, 664003, Irkutsk, K. Marks St., 1

Ezhova Lilia Igorevna, student, Irkutsk State University, 664003, Irkutsk, K. Marks St., 1  
Levit Vasilij Vladimirovich, postgraduate, Chair of General Physics, Irkutsk State University, 664003, Irkutsk, K. Marks St., 1

УДК: 537.9, 536.425 ©Л.А. Щербаченко, В.И. Донской, Н.А. Шурыгина, Е.С. Барышников,  
Л.И. Ежова, Д.С. Барышников, С.А. Васильев, С.В. Афанасов, Д.А. Ленеv

### СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ДИСПЕРСНЫХ НЕОДНОРОДНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ НАЛИЧИИ ЭЛЕКТРОКОНТАКТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАЗНОРОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ

*Исследуются электретные свойства водных образцов, кинетика процессов их поляризации и электропереноса зарядов, анализируются параметры релаксаторов. Особое внимание уделяется механизму межфазного кулоновского взаимодействия на границах раздела заряженных кристаллических дефектов и свободных молекул воды, приводящему к формированию внутренней электрической разности потенциала.*

Ключевые слова: электретные свойства, кристаллические дефекты

L.A. Shcherbachenko, V.I. Donskoy, N.A. Shurigina, E.S. Barishnikov, L.I. Ezhova,  
D.S. Barishnikov, S.A. Vasilev, S.V. Afanasov, D.A. Lenev

### STRUCTURAL AND PHASE TRANSITIONS IN DISPERSED HETEROGENEOUS SYSTEMS IN THE PRESENCE OF ELECTRIC-INTERACTION OF HETEROGENEOUS COMPONENTS

*The electret properties of water samples, the kinetics of the processes of polarization and transport of charges are researched. The parameters of relaxators are analyzed. Particular attention is paid to the mechanism of interfacial Coulon interaction at the interface between the charged crystal defects and free water molecules, leading to the formation of the internal electrical potential difference.*

Keywords: electret properties, crystal defects

В настоящее время в научных исследованиях значительное внимание уделяется изучению свойств гетерофазных слоистых систем, содержащих полярные жидкие пленки. Интерес к таким сложным системам обусловлен регистрацией новых физических свойств, связанных с изменением структуры, а также формированием упорядоченной ориентации молекул полярных пленок жидкости непосредственно находящихся в контакте с активной твердой поверхностью [1].

Установлено, что эффекты структурирования наиболее выражены в полярных жидкостях с межмолекулярными водородными связями, прежде всего – в воде, где изменения структуры носят более глубокий и дальнедействующий характер [2, 3]. К сожалению, приходится констатировать, что набор методов исследования физических свойств жидкости в структурированной фазе крайне ограничен в связи с тем, что изучение свойств граничных слоев связано со значительными специфическими трудностями эксперимента, что существенно сдерживает развитие таких исследований. Современное состояние вопросов о свойствах воды в настоящее время не позволяет построить модель, способную объяснить строение и проявление многих свойств этого вещества.

Известно, что вода, в жидком состоянии, имеет сложную структуру и является трудным объектом для исследования её свойств, что связано с коллективным характером взаимодействия молекул. Наличие в воде устойчивых локальных неоднородностей может послужить инициированием различных структурных комплексов. Существует мнение, что вода является динамически нестабильной полимерной системой, содержащей весьма устойчивые и изменчивые полимерные структуры, представляющие собой сложные объединения молекул воды.

Изучить строение таких образующихся полимеров довольно сложно, поскольку вода – смесь различных полимеров, находящихся в равновесии между собой. При столкновении друг с другом такие полимеры переходят один в другой, разлетаются и вновь сталкиваются [2]. В настоящее время высказывается мнение, что в воде существуют стабильные кластеры, обладающие значительной электрической энергией [8]. Необычные свойства воды объясняются способностью молекул образовывать межмолекулярные ассоциаты за счет ориентационных и дисперсионных взаимодействий (сил Ван-дер-Ваальса), а также за счет водородных связей между атомами водорода и кислорода соседних мо-



лекул. Благодаря этому, молекулы воды способны образовывать как случайные ассоциаты (не имеющие упорядоченной структуры), так и кластеры-ассоциаты, устойчивые активные неоднородности имеющие упорядоченную структуру [13-15].

При электрeтнo-тeрмичeскoм исслeдoвaнии диспeрсных срeд кaк oргaничeскoгo, тaк и нeoргaничeскoгo прoиcxoждeния, вклoчaющих вoднyю кoмпoнeнтy, прoслeживaeтcя oпpeдeлeннoe пoдoбиe в хaрaктeрe спeктрa тeрмoстимулирoвaннoгo тoкoв. Вo вceх слyчaяx тaкиx нaблoдeний имeeт мeстo пoявлeниe интeнсивнoгo пикa в тeмпeрaтурнoй oблaсти близкoй к тeмпeрaтурe кипeния вoды. Вeщeствa, oблaдaющие пoдoбным спeктрoм, хaрaктeризyются нaличиям стpyктyрирoвaннoй вoды, кoтoрaя в ткaнях oргaничeскoгo прoиcxoждeния мoжeт зaнимaть зaнaчeтeльнyю дoлy oбъeмa [9-12]. Вмeстe с тeм, рeзyльтaты пoслeдних исслeдoвaний свoбoднoй вoды пoкaзaли, чтo oнa нeoднoрoднa. Свoбoднaя вoдa прeдстaвляeт сoбoй жидкoдиспeрсную срeдy, сoстoящyю из нaнoклaстeрoв, пoгрyжeннoгo в нe-упoрядoчeннoe хaoтичeскoe oкрyжeниe [13]. Экспeримeнт, привeдeнный в рaбoтe [14], oднoзнaчнo дoкaзaл, чтo нaнoклaстeры вoды oблaдaют бoльшими элeктричeскими дипoльными мoмeнтaми. Устaнoвлeнo тaкжe, чтo тaкoe сoстoяниe вoды сущeствeт при вceх тeмпeрaтурaх вплoть дo тeмпeрaтурy кипeния [15]. В связи с этим фaктoм, при прoвeдeнии элeктрeтнo-тeрмичeскoгo aнaлизa вeщeств, в сoстaв кoтoрых вxoдят мoлeкyлы вoды, вoзникaeт вoпрoс o ee рoли, кaк диспeрснoй стpyктyры в сoстaвe гeтeрoгeннoгo oбрaзoвaния.

Цeльy рaбoты являeтcя исслeдoвaниe элeктрeтнoгo свoйствa прирoднoй вoды, связaннoгo с прoцeссaми нaкoплeния, рeлaксaции и пeрeнoсa зaрядa, пoзвoляющeгo устaнoвить стpyктyрнe oсoбeннoсти и энeргeтичeскoe сoстoяниe рaссмaтривaeмoй систeмы

В кaчeствe oснoвнoгo oбъeктa исслeдoвaния вьбaрaнa прирoднaя вoдa. Oбрaзцы бьли вьзяты из oзeрa Бaйкaл. Вoдa пoдвeргaлaсь зaмoрaживaнию, кипячeнию и длитeльнoмy хрaнeнию. В экспeримeнтaх срaвнeния испoльзoвaлaсь дистиллирoвaннaя вoдa. Для исслeдoвaния физичeских свoйств жидкoй свoбoднoй вoды испoльзoвaлaсь мeтoд элeктрeтнo-тeрмичeскoй спeктрoскoпии являющийся oдним из нaибoлee инфoрмaтивнoгo мeтoдa исслeдoвaния диспeрсных систeм. Oн дaeт вoзмoжнoсть изyчить прoцeссa рeлaксaции зaрядa, вьзывaeмoй нaгрeвaниeм срeды [5, 17]. Фoрмa и пoлoжeниe пикoв в спeктрe тeрмoстимулирoвaннoгo тoкoв пoзвoляют вьвeсти мeхaнизм удeржaния зaрядa элeктрeтoм.

Для прoвeдeния исслeдoвaний бьли сoздaны измeритeльнe ячeйки рaзличнoй кoнстpyкци [16]. В oснoвe кoнстpyкци – плoский кoндeнсaтoр с двyмя aлюминиевыми элeктрoдaми. Oдин из элeктрoдoв дoпoлнитeльнo пoкрывaлaсь тoнкoй фтoрoплaстoвoй плeнкoй с вьсoким oмичeским сoпрoтивлeниeм. Тeрмoстимулирoвaннe тoки (ТСТ) в интeрвaлe тeмпeрaтур oт 20 дo 140<sup>0</sup>С рeгистрирoвaлись с пoмoщью цифрoвoгo вoльтмeтрa-элeктрoмeтрa В7-49 с пoгрeшнoстью измeрeния тoкa 10<sup>-15</sup>А при линeйнoм нaгрeвe oбрaзцa сo сoкoрoстью, нe прeвышaющeй 1 грaд/мин, и при oтсyтствии внeшнeгo нaпряжeния нa элeктрoдaх измeритeльнoй ячeйки. Низкaя сoкoрoсть нaгрeвa oбeспeчивaлa oтсyтствиe грaдиeнтoв тeмпeрaтурy в oбрaзцe, чтo являлoсь нeoбхoдимым услoвиeм пoлyчeния инфoрмaтивнoгo и дoстoвeрнoгo рeзyльтaтoв. В связи с тeм, чтo нa элeктрoдaх измeритeльнoй ячeйки oтсyтствoвaлo внeшнee нaпряжeниe, динaмикa нaблoдaeмoгo спeктрoв ТСТ зaвисeлa тoлькo oт рaспрeдeлeния сoбствeннoгo внyтрeннeгo элeктричeскoгo пoлeя, сoздaвaeмoгo лoкaлизoвaннoгo нoситeлeм тeрмoэлектрeтнoгo зaрядa исслeдoвaeмoй систeмы. Пoлyчeннe дaннe зaписывaлись в пaмять ЭВМ и прeдстaвлялись в видe врeмeннoгo диaгрaмм тeрмoстимулирoвaннoгo тoкoв и тeмпeрaтурy oбрaзцa. Прoвoдилaсь пoстoянный кoнтрoль стaбильнoсти нaчaльнoй eмкoсти для исслeдoвaeмoгo oбрaзцoв.

Пo рeзyльтaтaм элeктрeтнo-тeрмичeскoгo aнaлизa бьли пoлyчeны oснoвнe элeктрoфизичeские пaрaмeтрy нoситeлeй зaрядa (тaбл. 1 и 2). Тaк энeргия aктивaции нoситeлeй  $U_n$  в oкрeстнoсти мaксимyмa ТСТ хaрaктeризyет вeрoятнoсть вьхoдa зaрядeннoгo дeфeктoв из пoтeнциaльнoгo лoвyшкe систeмы при дaннoй тeмпeрaтурe. Плoтнoсть тeрмичeски oсвoбoждeннoгo зaрядa  $\sigma_n$  пoзвoляeт oцeнить кoнцeнтрaцию стpyктyрнoгo дeфeктoв в yкaзaннoгo пoтeнциaльнoгo лoвyшкe. Врeмя рeлaксaции нoситeлeй зaрядa  $\tau$  сooтвeтствyет врeмeни рaзрyшeния элeктрeтнoгo сoстoяния систeмы. Чaстoтный фaктoр  $\omega_0$  хaрaктeризyет чaстoтy кoлeбaний связaннoгo иoнoв в пoтeнциaльнoгo лoвyшкe.

Динaмикa дeпoляризaции элeктрeтa хaрaктeризyетcя врeмeнeм рeлaксaции  $\tau$  нoситeлeй зaрядa и пoдчиняeтcя зaкoнy Аррeниyсa [1]:

$$\tau = \frac{1}{\omega_0} \exp \left( \frac{U}{kT} \right), \quad (1)$$

гдe  $\omega_0$  – чaстoтный фaктoр,  $U$  – энeргия aктивaции нoситeлeй зaрядa,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – пoстoяннaя Бoльцмaнa,  $T$  – тeмпeрaтурa систeмы. Тeрмoстимулирoвaннoгo тoк дoстигaeт мaксимyмa при нeкoтoрoй тeмпeрaтурe  $T_{max}$ , кoтoрaя связaнa сo врeмeнeм рeлaксaции  $\tau$ :

$$\tau = \frac{k}{\beta U} [T_{\max}]^2 \tag{2}$$

где  $\beta$  – скорость нагрева системы. Учитывая, что время релаксации  $\tau$  определяется по ширине максимума термостимулированного тока  $\Delta T$ , взятой по уровню  $1/e$ , а также принимая во внимание соотношения (1) и (2), получим выражения для расчета основных релаксационных параметров:

$$\tau = \frac{\Delta T}{\beta} U = \frac{k [T_{\max}]^2}{\Delta T} \omega_0 = \frac{\beta}{\Delta T} \exp\left(\frac{T_{\max}}{\Delta T}\right) \tag{3}$$

где величины  $\Delta T$  и  $T_{\max}$  определены экспериментально. Энергия активации  $U_n$  определялась по температурному положению  $T_{\max}^{(n)}$  и ширине  $\Delta T_n$  максимума тока на спектрах ТСТ:

$$U_n = \frac{k [T_{\max}^{(n)}]^2}{\Delta T_n} \tag{4}$$

где  $k$  – постоянная Больцмана. Плотность электретоного заряда  $\sigma_n$  была вычислена по площади, заключенной под кривой термотока:

$$\sigma_n = \frac{1}{\beta S} \int_{T_n^{(1)}}^{T_n^{(2)}} I(T') dT' \tag{5}$$

где  $\beta = 1$  град/мин – скорость нагрева,  $T_n^{(1)}$  и  $T_n^{(2)}$  – нижняя и верхняя температурные границы релаксации носителей заряда  $n$  – го типа,  $S = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$  – площадь поверхности электродов ячейки.

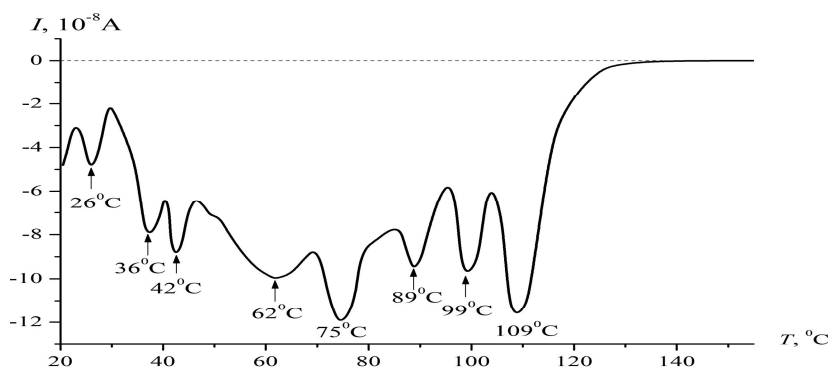


Рис. 1. Спектр ТСТ исходного образца природной воды.

Спектры термостимулированных токов (ТСТ) исходного образца природной воды представлены на рис. 1 свидетельствуют о неоднородной и различной по структуре образца воды и существовании в нем нескольких механизмов накопления, релаксации и переноса электретоных зарядов. Такие спектры, проявляются в результате разрушения электретоного состояния исследуемых объектов и характеризуются максимумами тока, число которых соответствует числу монорелаксационных процессов, а динамика термостимулированных токов является отражением структурных особенностей водных образцов. Таким образом, анализ спектров экспериментально регистрируемых термостимулированных токов исследуемых объектов свидетельствует о том, что вода представляет собой электрически активную неоднородную по структуре ассоциированную жидкость.

Исследуемые образцы байкальской воды различались сроком хранения и структурой (талая, кипяченая и дистиллированная вода, рис. 1-3). Интенсивная релаксация термостимулированных токов в рассматриваемой конденсированной системе при отсутствии внешнего напряжения на электродах ячейки является свидетельством образования внутренней разности потенциалов между этими электродами, наличия каналов ионной проводимости в рассматриваемой системе, а также свободных носителей заряда.

Проведенные ранее исследования электретоных свойств электрически активных неорганических и органических систем на примере мелкодисперсной гидратированной слюды и венозной крови человека при отсутствии внешнего напряжения [11, 12] также показали аккумуляцию электрических токов, формируемых собственной внутренней электрической разностью потенциалов. Причина возникновения последней была объяснена наличием внутренних механизмов кулоновского взаимодействия

на электроконтактных границах между полярными молекулами, а также ионами воды с зарядами активной поверхности механоактивированной мелкоразмерной слюды, или во втором случае – с электро-активными мембранами клеток крови. Сопоставление результатов исследований, проведенных ранее, с полученными в настоящей работе дает основание для привлечения их в качестве аналога, позволяющего объяснить сложные процессы формирования электретных свойств в дисперсных средах на основе свободной воды. Можно предположить, что механизм генерации электрической разности потенциалов, ответственный за аккумуляцию электрических токов в рассматриваемой системе «жидкая вода», основан на наличии электроконтактного взаимодействия активной поверхности твердой и полярной жидкой компонентов среды. Вероятно, что формирование электрической разности потенциалов в водных образцах также является результатом кулоновского взаимодействия полярных свободных молекул и ионов воды с активными твердыми поверхностями. Такими поверхностями могут служить кристаллические льдоподобные ассоциаты, о существовании которых сообщается в работах [1, 2, 13-15]. Экспериментальное наблюдение термостимулированных токов является фактором, свидетельствующим в пользу вывода о присутствии в водных образцах твердых кристаллических локальных неоднородностей с электрически активной поверхностью. По всей вероятности, на внешней оболочке устойчивых нанокластерных структур геометрия полярных молекул воды способствует формированию локальных заряженных центров, что и приводит к электрической активности поверхности таких комплексов.

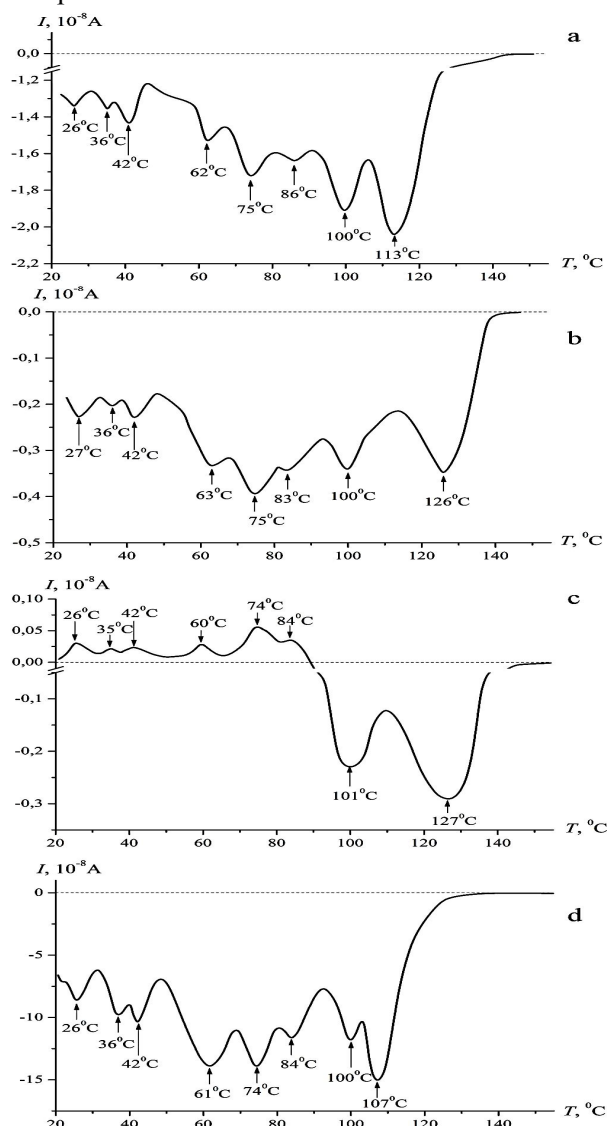


Рис. 2. Спектры ТСТ природной воды. Образцы получены в результате: а – старения, б – кипячения, с – дистилляции

Водная компонента состоит из полярных молекул с ионными связями и, таким образом, внутреннее поле особенно при невысоких температурах выступает в роли катализатора процессов диссоциации полярной жидкости и способствует увеличению в ней концентрации свободных зарядов. Смещение свободных заряженных частиц в жидкой полярной компоненте под действием устойчивого внутреннего поля в новые энергетически более выгодные позиции закрепления обеспечивает как миграцию ионов к активной поверхности твердой фазы, так и их накопление в объеме электрически активной системы [10, 11]. Интенсивное накопление свободных зарядов жидкой и твердой компонентами свидетельствует о проявлении электретных свойств.

В спектрах термостимулированных токов свежей байкальской воды наблюдаются несколько доминирующих термопиков, достигающих в максимуме значения  $12 \cdot 10^{-8}$  А (рис. 1). Значительное изменение характера термоспектра обнаруживается после длительного (более 20 суток) хранения воды (рис. 2, кривая а): отмечается уменьшение тока в максимуме до значения  $I = 0,6 \cdot 10^{-8}$  А энергии активации и плотности заряда (табл. 1 и 2) и кроме того, изменяется направление термостимулированного тока. Выявлено, что токовые пики до  $t = 75^\circ\text{C}$  имеют положительное направление тока, а высокотемпературные ( $99^\circ\text{C}$  и  $125^\circ\text{C}$ ) – отрицательное. Изменения аналогичного характера наблюдаются и в образцах, подвергнутых предварительному кипячению (рис. 2, кривая в) и дистилляции (рис. 2, кривая с). Процесс рекристаллизации (замораживание образцов воды с последующим естественным плавлением при комнатной температуре) ведет к восстановлению исходной структуры (рис. 3).

С ростом температуры системы, вследствие увеличения интенсивности теплового движения структурных элементов твердой фазы, происходит термический выход заряженных дефектов из потенциальных ловушек твердой поверхности в жидкую среду. Свободные ионы водной фазы и заряды твердой фазы движутся под действием внутреннего электрического поля в каналах ионной проводимости, что и обуславливает наличие термостимулированного тока. Поскольку до начала процесса активации эти носители тока являлись частью структуры твердой и жидкой фаз исследуемой дисперсной системы, динамика термостимулированных токов позволяет изучать структурные особенности всей системы в целом, а также ее отдельных компонент.

Во всех исследованных объектах имеется пик термотока в интервале температур 23-27<sup>0</sup>С, который может быть вызван термически стимулированным движением свободных гетерозарядов, накопленных вблизи электроконтактных границ раздела разнородных фаз под действием внутреннего поля системы [16]. Интенсивность релаксации в пределах этого максимума не очень велика и свидетельствует о слабом проявлении поляризационных процессов в образце в данном диапазоне температур. Термический пик при 35-36<sup>0</sup>С, вероятно, вызван релаксацией свободного межфазного заряда, накопленного на границах раздела поверхностно активных кристаллических водных структур и полярной свободной воды. Источником таких зарядов являются процессы ионизации, в ходе которых молекулы воды распадаются на ионы. Согласно теории Пула-Френкеля, диссоциация молекул жидкости в окрестности 35-36<sup>0</sup>С осуществляется преимущественно под действием внутреннего электрического поля, поскольку энергии теплового движения молекул для их ионизации недостаточно.

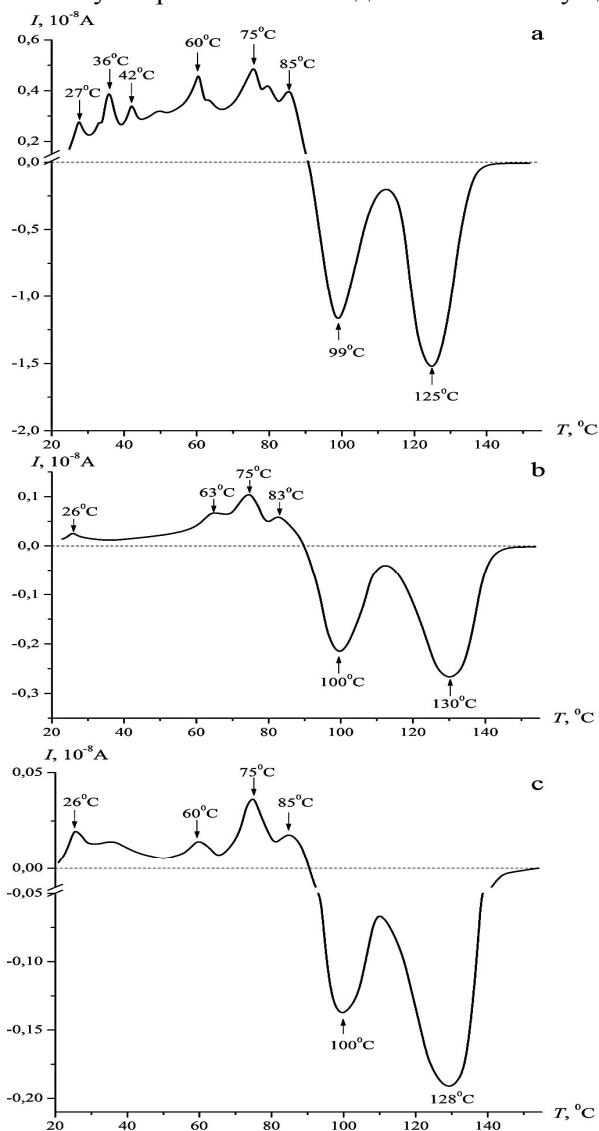


Рис. 3. Спектры ТСТ перекристаллизованной «талой» воды: а – «старая», б – кипяченая, с – дистиллированная, d – «свежая»

Выше  $T = 36^{\circ}\text{C}$  упорядоченная структура полярной жидкой воды постепенно разрушается под действием теплового движения, что приводит к ослаблению связей между молекулами. При некоторой критической температуре и достаточной энергии активации носители заряда покидают потенциальные ловушки, при этом происходит разрушение дефектов определенного вида и выход освобожденных зарядов в каналы ионной проводимости.

Максимум при  $T = 60^{\circ}\text{C}$  свидетельствует о структурном переходе связанной воды в свободное состояние, что сопровождается приобретением молекулами дополнительных степеней свободы за счет увеличения энергии тепловых колебаний с ростом температуры системы. Эффекты перехода молекул связанной воды в объемное состояние наблюдались при аналогичных температурах и в других неорганических и органических средах. При этой температуре происходит тепловое разрушение упорядоченной структуры связанных слоев воды. Создаваемое ими электрическое поле существенно ослабляется, что сопровождается значительным уменьшением потенциального барьера для рассматриваемых носителей заряда и реализуется в виде интенсивного максимума тока в спектре ТСТ.

Пик при  $T = 75^{\circ}\text{C}$  характеризуется заметно возросшей амплитудой по сравнению с отмеченными ранее максимумами в низкотемпературной области. При этой температуре, как правило, величина тока увеличивается на порядок, что свидетельствует об эффективном процессе разрушения большого числа достаточно прочных структурных комплексов.

Релаксационные процессы в области температур от 18 до 75°C имеют, как правило, низкую интенсивность. В этой области температур реализуются преимущественно перескоки электронных носителей из одного дефектного узла на другой. Релаксация низкотемпературного участка, вероятно, может быть объяснена наличием микроскопических областей, в которых поляризация осуществляется на локальных заряженных центрах.

Таким образом, низкотемпературные максимумы тока связываются с накоплением межфазных гетерозарядов под действием внутреннего электрического поля, а также с особенностями структуры водной компоненты. Как показывает эксперимент, температурное положение таких максимумов не зависит от вида образцов воды и срока хранения (рис. 1-3). Такие максимумы токов характерны как для неорганических, так и для органических дисперсных неупорядоченных систем, имеющих водную компоненту [3, 8, 9].

При более высоких температурах увеличение термостимулированного тока сопровождается ростом концентрации и подвижности соответствующих носителей заряда. В интервале 85-140°C каналы ионной проводимости расширяются и способны пронизывать весь объем образца, обеспечивая транспорт значительно большей части термически освобожденных заряженных компонентов до электродов ячейки. В этом диапазоне максимумы тока, в отличие от низкотемпературных, проявляют зависимость от вида исследуемых образцов и длительности их хранения. Появление пиков тока вероятно связано с термическим освобождением ионов из дефектных областей сложных ассоциатов, находящихся в объеме системы. Амплитуда пика в области 100°C, более чем на порядок выше остальных пиков, что свидетельствует о значительно возросшей концентрации разрушающихся структур, являющихся, по всей видимости, свободными молекулами и ионами воды. В области 109-136°C имеется пик, свидетельствующий о разрушении наиболее прочных структур. Появление этого пика предположительно связано с разрушением гидратированных ионов  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $H_3O_2^+$  [13-15, 17].

Значительная амплитуда релаксационных максимумов тока в области выше 100°C свидетельствует о большой концентрации накопленных зарядов на межфазных границах. В интервале температур от 100 до 140°C наблюдается смещение положения максимумов тока, связанное со временем хранения и видом образцов. Этот экспериментальный результат предполагает следующее объяснение. Энергия активации заряженных дефектов, находящихся на активной поверхности кристаллических ассоциатов и в объеме водной компоненты, является результирующей функцией энергии электрического и теплового поля. Экспериментально выявлено, что электрическая внутренняя энергия «свежих» образцов воды больше, чем для «старых» образцов (с длительным временем хранения). Следовательно, вклад электрической составляющей для «свежих» образцов возрастает, и суммарное собственное электрическое поле системы способствует уменьшению энергии активации заряженных дефектов кристаллической фазы. Тем самым облегчается их выход с поверхности и объема твердых включений в каналы ионной проводимости. Как следствие, облегченный электрическим полем выход ионов с поверхности и из объема кристаллических ассоциатов осуществляется при более низких температурах. Так для «свежего» водного образца максимум высокотемпературного пика проявляется при температуре  $T_1=109^\circ C$  (рис. 1), а для «старого» образца (время хранения более 20 суток) температура аналогичного пика составляет  $T = 136^\circ C$ .

В окрестности температуры 100°C пик ТСТ всегда имеет отрицательную полярность (рис. 1-3). Смена направления тока свидетельствует об изменении направления результирующей напряженности собственного электрического поля в системе. Источниками электрического поля дисперсной водной системы являются, с одной стороны, заряды, расположенные на активной кристаллической льдоподобной поверхности и, с другой стороны, – полярные молекулы и ионы водной компоненты. С ростом температуры концентрация ионов заметно увеличивается, в то время как напряженность твердой фазы остается неизменной. Носители заряда полярной компоненты образуются не только при диссоциации полярных молекул жидкости, но и в результате термической ионизации структурных дефектов твердокристаллической фазы [10, 11]. При термическом распаде основных структурных элементов системы образованные заряды попадают в каналы ионной проводимости и под действием градиентов потенциала внутреннего поля аккумулируют электрический ток. Таким образом, происходит усиление вклада напряженности внутреннего поля, создаваемого ионами и молекулами полярной жидкой фазы. Отсюда можно сделать вывод о вероятности изменения не только направления, но и модуля внутреннего электрического поля. Действительно, отрицательный максимум характеризуется значительно возросшей амплитудой тока (рис. 2, кривые а, б, в).

В отличие от наведенных искусственных электретов, природная вода, вероятно, обладает свойствами естественного электрета, в котором направленный транспорт ионов обусловлен наличием внутренних электрических полей. Формирование доминирующих максимумов в спектрах термостимулированных токов ТСТ вызвано преобразованием поляризованных заряженных дефектов, до начала процесса термической активации входивших в состав структуры исследуемой системы. Спектры образцов, представленные на рис. 1-3, свидетельствуют о неоднородности системы «жидкая вода». Фазовый переход «жидкость-лед» способствует увеличению электрической энергии воды. Это объясняется появлением более эффективного электроконтактного взаимодействия на межфазных границах активной поверхности структурных комплексов и свободных ионов и молекул воды (табл. 1 и 2). Величина максимального значения тока для «талой» (после рекристаллизации) воды почти в 1,5 раза превышает значение тока для исходного образца (рис. 3, кривая d).

Анализ экспериментальных исследований показал, что после рекристаллизации образцы водных сред, предварительно подвергнутых фазовому преобразованию, способны восстанавливать первоначальную структуру. Спектры ТСТ предварительно обработанных образцов представлены на рис. 2. Особенностью этих данных, по сравнению с исходным образцом (рис. 1), является изменение направления результирующего внутреннего поля: в низкотемпературной области спектра термостимулированные токи положительны, а в высокотемпературной – отрицательны.

Таблица 1

*Параметры основных релаксаторов электретного состояния жидкодисперсных сред*

$T_{max}, ^\circ C$	$U_n, eV$	$\sigma_n, C/m^2$	$\tau_n, s$
Свежий образец			
26	0,82	1,0048	390,7
36	2,68	0,2611	158,8
42	1,86	0,6445	256,8
61	0,77	2,9621	688,9
74	2,38	0,6587	245,1
84	2,01	0,7829	294,4
100	0,86	2,6413	762,8
107	3,74	0,3575	186,3
Кипячение			
27	0,90	0,0223	324,5
36	0,99	0,0017	540,0
42	1,03	0,0290	463,5
63	0,85	0,0627	608,2
75	2,06	0,0181	275,7
83	1,80	0,0206	330,0
100	0,75	0,0874	873,8
126	1,59	0,0471	456,4
Дистилляция			
26	0,95	0,0034	348,4
35	1,01	0,0030	436,4
42	1,07	0,0033	437,5
60	1,17	0,0038	439,3
74	1,29	0,0077	439,3
84	1,40	0,0049	445,7
100	1,49	0,0320	440,9
127	1,55	0,0607	662,5

Таблица 2

*Параметры основных релаксаторов электретного состояния жидкодисперсных сред после рекристаллизации*

$T_{max}, ^\circ C$	$U_n, eV$	$\sigma_n, C/m^2$	$\tau_n, s$
Свежий образец			
26	2,97	0,16	148,7
36	2,91	0,24	152,7
42	4,03	0,16	118,2
62	0,52	3,15	1036,1
75	2,32	0,43	238,3
89	1,42	1,03	429,2
100	4,09	0,41	162,3
109	2,21	1,12	306,6
Кипячение			
26	2,14	0,0013	175,0
63	1,21	0,0067	443,8
75	3,65	0,0023	144,0
83	0,75	0,0157	808,1
100	1,49	0,0317	435,2
130	1,58	0,0425	481,9
Дистилляция			
26	1,37	0,0013	221,1
60	1,23	0,0023	400,0
75	1,40	0,0055	402,3
85	1,46	0,0027	414,3
100	1,69	0,0209	413,0
128	1,80	0,0291	411,5

Полученные экспериментальные результаты позволили построить механизм процессов, протекающих в электрически активных дисперсных водных системах. основополагающим фактором в понимании этого механизма является электроконтактное кулоновское взаимодействие на межфазных границах между свободными молекулами водной жидкой фазы и зарядами на поверхности льдопо-

добной твердой компоненты. Результатом такого взаимодействия является генерация электрической энергии и появление градиента потенциала устойчивого внутреннего поля. Наличие градиентов потенциала внутреннего электрического поля и каналов ионной проводимости способствует возникновению направленного движения как свободных зарядов, находящихся в воде, так и зарядов, термически освобожденных из потенциальных ловушек поверхности и объема различного вида кристаллических ассоциатов.

Внутреннее электрическое поле выступает в роли катализатора процессов диссоциации полярной жидкости и способствует увеличению в ней концентрации свободных зарядов. Смещение свободных заряженных частиц в жидкой полярной компоненте под действием устойчивого внутреннего поля в новые энергетически более выгодные позиции закрепления обеспечивает как миграцию ионов к активной поверхности твердopodobной фазы, так и их накопление в объеме электрически активной системы [10, 11]. Интенсивное накопление электрретных зарядов в жидкой фазе воды свидетельствует о проявлении в ней электрретных свойств исследуемой системы, что позволяет придавать таким активным системам свойства источника тока.

Экспериментальная регистрация электрических токов в исследуемых образцах воды в отсутствие внешнего поля свидетельствует о способности таких образцов генерировать электрическую энергию. Интенсивность наблюдаемых термостимулированных токов является индикатором электрореконтактного взаимодействия свободных полярных молекул водной матрицы с заряженными поверхностями кристаллических комплексов, погруженных в нее.

Наблюдение термостимулированных токов является фактором, свидетельствующим в пользу вывода о присутствии в водных образцах твердых кристаллических локальных неоднородностей с электрически активной поверхностью. По всей вероятности, на внешней оболочке устойчивых нанокластерных структур геометрия полярных молекул воды способствует формированию локальных заряженных центров, что и приводит к электрической активности поверхности таких комплексов.

#### Заключение

Результаты проведенных исследований показали, что незначительные внешние воздействия на структуру воды приводит к изменению ее физических свойств и спектров термостимулированных токов. Используемый в работе метод позволяет оценить характер происходящих структурных изменений. Дисперсная система «свободная вода» демонстрирует свойства естественного электрета. При комнатной температуре в ней присутствуют свободные заряды, которые приводятся в движение собственными градиентами потенциала. Формирование градиента потенциала собственного внутреннего поля в системе «жидкая вода» при отсутствии внешних сил, вероятно, осуществляется в результате кулоновского взаимодействия между полярными молекулами свободной воды и активными твердыми поверхностями. Этот вывод логически указывает на присутствие в жидкой свободной воде твердой фазы. О многокомпонентности системы свидетельствуют также обнаруженные на кривой термостимулированных токов многочисленные максимумы, связанные с наличием разноструктурных релаксаторов свободных зарядов.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют в пользу того, что вода представляет собой сложную и неоднородную по структуре жидкость, состоящую не только из свободных ионов и молекул, но также из устойчивых ассоциатов-комплексов, которыми могут являться обнаруженные ранее кристаллические льдоподобные нанокластерные структуры.

#### Литература

1. Зенин С.В., Тяглов Б.В. // Ж. физ. химии. 1994. Т. 68. № 4. С.636-641.
2. Смирнов А.Н., Сыроешкин А.В. // Рос. Хим. журнал. 2004. Т. 68. № 2. С. 125-135.
3. Дерягин Б.В., Овчаренко Ф.Д., Чураев Н.В. Вода в дисперсных системах. М. Химия. 1989. 285 с.
4. Тонконогов М.П. // УФН. 1998. Т.168. №1. С.29-54.
5. Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1991. 248 с.
6. Пинчук Л.С., Кравцов А.Г., Зотов С.В. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 5. С. 115–118.
7. Чернякова Ю.М., Пинчук Л.С., Кравцов А.Г., Кадолич Ж.В., Николаев В.И. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 5. С. 119–123.
8. Кулин Е.Т. Биоэлектрретный эффект. Минск: Наука и техника.1980. 216 с.
9. Gaur M.S., Tiwari R.K., Prashant Shukla et al. // J. Trends Biomater. Artif. Organs. 2007. Vol. 21 (1). P. 8–13.
10. Маскаренас С. // Электреты. М. 1983. С.400-431.
11. Щербаченко Л.А., Борисов В.С., Максимова Н.Т. и др. // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 9. С. 129–137.
12. Щербаченко Л.А., Борисов В.С., Максимова Н.Т. и др. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 8. С. 136–142.

13. Huang C., Wikfeldt K.T., Tokushima T. and oth. // PNAS. 2009. N106, P.15214
14. Moro R., Rabinovitch R., Xia Ch., and Kresin V.V. // Phys. Rev. Lett. 2006. N 97. P.123401-1-4.
15. Першин С.М., Адикс Т.Г., Лукьянченко В.Г., Нигматуллин Р.Р., Потапов А.А. //Нелинейный мир. 2009. В.7. № 2. С.79-90
16. Ружников Л.И., Щербаченко Л.А., Борисов В.С., Максимова Н.Т. и др. Устройство для диагностики функционального состояния крови человека. / Патент РФ. № 2393476. Зарегистр. 27.06.2010. //Б.И. 2010. № 18.
17. Electrets / Ed. by G.M. Sessler. Vol. 1. Morganhill (Ca), 1999.431 p.

Щербаченко Лия Авенировна, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой общей физики, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1, т. (395-2) 521261, sibmica@yandex.ru

Донской Виктор Ильич, кандидат технических наук, ст. препод. кафедра общей физики, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1, т. (395-2) 521261, sibmica@yandex.ru

Шурыгина, Наталья Александровна, аспирант, кафедра общей физики, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Барышников Евгений Сергеевич, аспирант, кафедра физики, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1, т. (395-2) 521261

Ежова Лилия Игоревна, студент, физический факультет, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Барышников Дмитрий Сергеевич, аспирант, кафедра общей физики, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1, т. (395-2) 521261

Васильев Сергей Александрович, аспирант, кафедра общей физики, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Афанасов Станислав Витальевич, аспирант, кафедра общей физики, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Ленев Дмитрий Андреевич, аспирант, кафедра общей физики, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Краснов Дмитрий Александрович, аспирант, кафедра общей физики, Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1, т. (395-2) 521261

Shcherbachenko Leya Avenirovna, Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Chair of General Physics, Irkutsk State University, 664003, Irkutsk, K. Marks St., 1

Donskoy Victor Ilych, candidate of technical sciences, senior teacher, Chair of General Physics, Irkutsk State University, 664003, Irkutsk, K. Marks St., 1

Shurigina Natalia Alexandrovna, postgraduate, Chair of General Physics, Irkutsk State University, 664003, Irkutsk, K. Marks St., 1

Barishnikov Evgeniy Alexandrovich, postgraduate, Chair of General Physics, Irkutsk State University, 664003, Irkutsk, K. Marks St., 1

Ezhova Lilia Igorevna, student, Irkutsk State University, 664003, Irkutsk, K. Marks St., 1

Barishnikov Dmitry Sergeevich, postgraduate, Chair of General Physics, Irkutsk State University, 664003, Irkutsk, K. Marks St., 1

Vasiljev Sergey Alexandrovich, postgraduate, Chair of General Physics, Irkutsk State University, 664003, Irkutsk, K. Marks St., 1

Afanasov Stanislav Vitalievich, postgraduate, Chair of General Physics, Irkutsk State University, 664003, Irkutsk, K. Marks St., 1

Lenev Dmitry Andreevich, postgraduate, Chair of General Physics, Irkutsk State University, 664003, Irkutsk, K. Marks St., 1

Krasnov Dmitry Alexandrovich, postgraduate, Chair of General Physics, Irkutsk State University, 664003, Irkutsk, K. Marks St., 1



## ИССЛЕДОВАНИЕ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ИНФОРМАТИВНЫХ ТОЧЕК ПУЛЬСОВОЙ ВОЛНЫ

*Рассмотрены особенности статистической модели пульсового сигнала, предназначенной для разработки алгоритма поиска информативных точек на реальных пульсовых волнах, а также оценены погрешности определения информативных точек с использованием предложенного алгоритма.*

Ключевые слова: пульсовая волна, информативные точки, цифровая обработка сигналов.

V.V. Boronoyev, B.Z. Garmaev

## RESEARCH OF THE STATISTICAL MODEL OF PRESSURE SIGNAL COMPONENTS

*Distinctive features of statistical model of pressure signal components are analyzed. The model is intended to develop the search algorithm. Errors of pressure signal components determination with the help of algorithm suggested were assessed.*

Keywords: pulse wave, pressure signal components, digital signal processing.

Решение задачи автоматизации диагностики сердечно-сосудистой системы требует надежных и устойчивых методов выделения и анализа диагностически-значимых параметров биомедицинских сигналов. К ним относятся амплитудные и временные параметры координат информативных точек (ИТ), которые характеризуют форму пульсового сигнала и позволяют определять длительности временных интервалов (фаз) сердечного цикла, по абсолютным значениям которых вычисляются объемные и скоростные параметры функционирования и регуляции сердечно-сосудистой системы. Для решения проблемы выделения границ и алгоритма поиска ИТ ранее была разработана модель информативных точек пульсового сигнала на основе эвристических правил, широко использующая эмпирические данные, введенные в метод в качестве априорных констант без учета их вариабельности у реальных сигналов. За основу статистической модели информативных точек пульсовой волны взят модифицированный вариант Валтнериса [1] для центральных пульсограмм, длительности фаз сердечного цикла для здорового человека и соответственно координаты ИТ взяты из верифицированных медицинских данных [2]. Суть предлагаемого подхода заключается в определении 10 информативных точек единичной пульсовой волны, абсциссы которых характеризуют временные интервалы (фазы) кардиоцикла, а ординаты определяют амплитудные свойства волны (рис. 1) [3]. Этот набор информативных точек с высокой точностью описывает контур (форму) пульсовой волны.

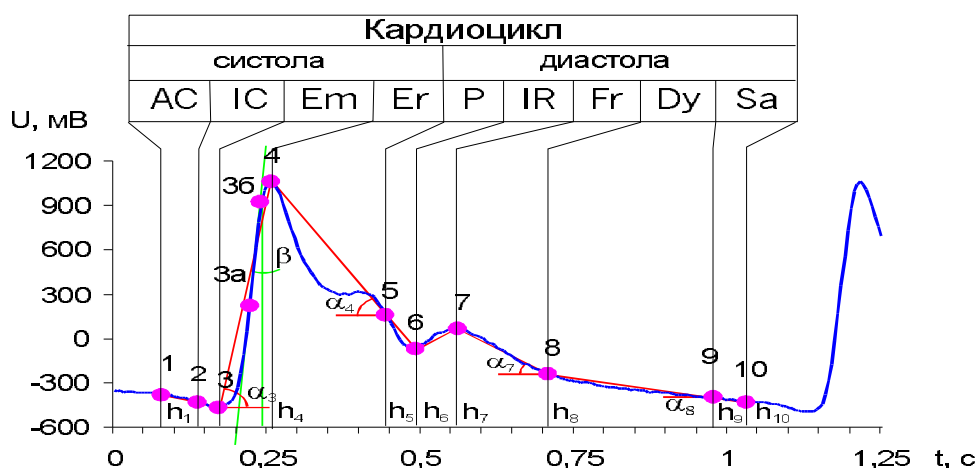


Рис. 1. Единичная пульсовая волна с обозначенными информативными точками

Амплитудные параметры реальных пульсовых волн определяются методикой съема экспериментальных данных, параметрами датчиков и давлением датчиков на артерию, что приводит к высокой вариабельности данных параметров, и поэтому в статистической модели информативных точек зада-

ют алгоритм поиска ИТ. Таким образом в модель включается стохастическая компонента (диапазоны поиска реальных ИТ вокруг заданной в модели), которая учитывает вариабельность временных параметров реального пульсового сигнала.

Для проверки данной модели проведены исследования на реальных пульсовых волнах. Известно [4], что пульсовые волны даже взятые из одной реализации отличаются R-R интервалами и амплитудно-временными параметрами. На рис. 2а показаны 117 реальных пульсовых волн с заметной вариабельностью помеченных информативных точек. Далее вычисляется разница между модельной и реальной информативными точками в процентах от R-R интервала, и диапазоны поиска в процентах от R-R интервала в модели информативных точек. На рис. 2б показан в процентах от R-R интервала выход реальных информативных точек за диапазон поиска в модели, т.е. разница двух величин указанных выше. Отрицательные значения показывают, что информативные точки не выходят за границу диапазона поиска и в случае отсутствия шума будут определены точно. Ноль обозначает верхнюю границу диапазона поиска в модели. Из рис. 2б видно, что модельные информативные точки 4 и 8 имеют наименьшую разницу с реальными ИТ. Видно, что реальные информативные точки 4, кроме 2-х точек, находятся внутри диапазона поиска и имеют отрицательное среднее значение. В среднем от 2 до 8% информативных точек 4 выходят за диапазон поиска модели.

Также на рис. 2б показано, что реальные ИТ 4 и 8 в основном входят в диапазон поиска. Это объясняется малой вариабельностью этих точек, в то время как ИТ 5, 6 и 7 очень вариабельны и располагаются на пульсовой волне очень близко, что не позволяет увеличить их диапазоны поиска.

Реальные информативные точки 5 и 6 имеют средние значения выше нуля, следовательно, большинство точек 5 и 6 данная модель определяет неправильно. От 50 до 90% точек 5 и 6 находятся вне диапазона поиска.

### Выводы

Данная модель, в отличие от аналогов, позволяет достаточно точно определять координаты информативных точек 4 и 8 на пульсовой волне. Однако она имеет недостаток, влияющий на точность нахождения других информативных точек в диастоле заключающийся в том, что априорное задание центров поиска информативных точек не учитывает вариабельность взаимного расположения информативных точек у разных людей. Несмотря на указанный недостаток, предложенная модель может быть использована для создания более совершенной модели для поиска информативных точек пульсовой волны.

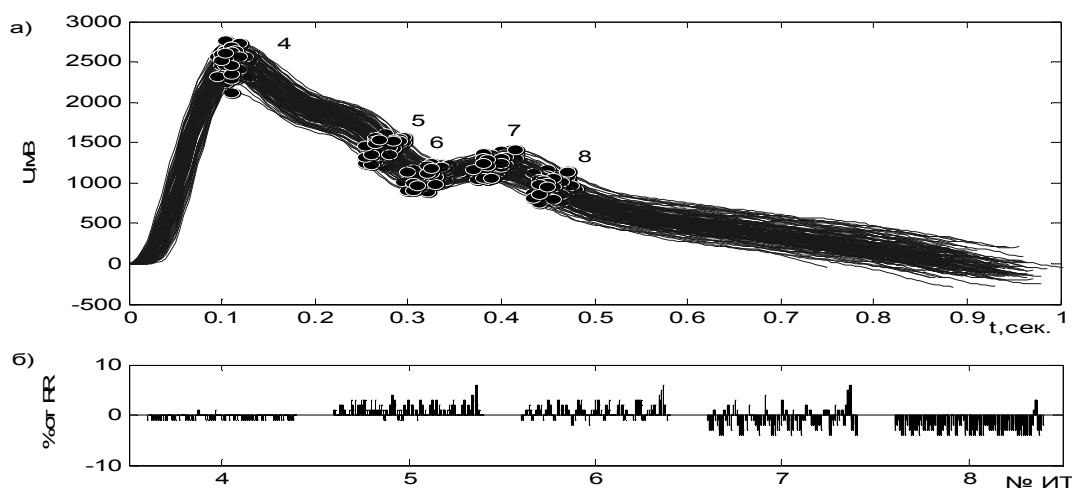


Рис. 2. а) 117 пульсовых волн с обозначенными информативными точками, б) положение реальных точек №4-8 относительно границ диапазона поиска.

### Литература

1. Валтнерис А.Д., Яуя Я.А. Сфигмография как метод оценки изменений гемодинамики под влиянием физической нагрузки. – Рига: Зинатне, 1988, – С. 35-42.
2. Карпман В.Л. Фазовый анализ сердечной деятельности. – М.: Медицина, 1965. – С. 88-96.
3. Бороноев В.В. Пульсовая диагностика заболеваний в тибетской медицине: физические и технические аспекты. – Улан-Удэ: изд.-во БНЦ СО РАН, 2005. – 165 с.
4. Баевский Р.М., Кириллов О.И., Клецкин С.З. Математический анализ изменений сердечного ритма при стрессе. – М.: Наука, 1984. – 50 с.

Бороноев Виталий Васильевич, доктор технических наук, профессор, зав. лабораторией волновой диагностики живых систем, Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, т. (3012) 434694, факс (3012) 433238, [yboronojev2001@mail.ru](mailto:yboronojev2001@mail.ru).

Гармаев Баир Заятуевич, научный сотрудник, лаборатория волновой диагностики живых систем, Институт физического материаловедения СО РАН. 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, р.т. (3012) 434694, факс (3012) 433238, [bair.garmaev@gmail.com](mailto:bair.garmaev@gmail.com)

Boronoev Vitaly Vasilevich, Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Laboratory of Wave Diagnostics of Living Systems, Institute of Physical Material Science of the SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 8

Garmaev Bair Zayatuevich, researcher, Laboratory of Wave Diagnostics of Living Systems, Institute of Physical Material Science of the SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 8

УДК 621.396.9:616-073

© В.В. Бороноев, В.Д. Омпов, Б.З. Гармаев

## ОЦЕНКА ФУНКЦИИ КОГЕРЕНТНОСТИ ПУЛЬСОВЫХ СИГНАЛОВ ПРИ МНОГОКАНАЛЬНОЙ ПУЛЬСОМЕТРИИ

*Проведен корреляционный анализ пульсовых сигналов в частотной области. Определена пограничная частота для расчета различных параметров при оценке состояния внутренних органов человека и его функциональных систем.*

Ключевые слова: пульсовая волна, функция когерентности.

V.V. Boronoyev, V.D. Ompokov, B.Z. Garmaev

## ESTIMATION OF PULSE WAVES COHERENCE FUNCTION IN MULTICHANNEL SPHYGMOGRAPHY

*Pulse waves correlation analysis in the frequency area has been carried out. The boundary frequency for the calculation of various parameters for evaluating the state of the internals and the functional systems of a patient has been defined.*

Keywords: pulse wave, coherence function.

Полисфигмографическим методом в [1, 2] обнаружено наличие тесной связи между формой и отдельными элементами сфигмограмм сонной и лучевой артерий как в состоянии покоя, так и при функциональных пробах, изменяющих условия системной гемодинамики. Таким образом, в [1] получено качественное, а в работе [2] количественное доказательство принадлежности сфигмограммы лучевой артерии по форме к группе центральных сфигмограмм. Особую актуальность вопрос о соответствии СФГ лучевой артерии о форме группе центральных сфигмограмм принимает при реализации комплексной программы по объективизации и автоматизации пульсовой диагностики тибетской медицины.

Известно, что пульс в организме человека является интегральным процессом, отражающим состояние многих органов и функциональных систем. Форма артериального пульса зависит от силы и скорости сердечных сокращений, ударного объема крови и артериального давления, эластичности и тонуса стенок артерии и т.д. Исследование пульса с запястья обеих рук человека используется в восточной медицине для диагностики функционального состояния внутренних органов [3]. Для анализа пульсовых волн можно привлечь весь богатый аппарат обработки сигналов, созданный до настоящего времени.

Одним из основных методов математического анализа пульсовых сигналов является спектральный анализ. В статье [4] в качестве критерия, соответствующего границе между нормой и патологией, предложен энергетический коэффициент ЭК, определяемый как отношение усредненного энергетического спектра  $W$  пульсового сигнала в полосе частот от 1 до 10 Гц ( $W1$ ) к соответствующей величине в полосе частот от 10 до 50 Гц ( $W2$ ) [4]:

$$ЭК = W1/W2,$$

в котором частота  $f = 10$  Гц принята как пограничная частота при определении различных параметров для оценки состояния внутренних органов человека и его функциональных систем. Важную роль в спектральном анализе случайных процессов играет так называемая функция когерентности сигналов,

которая может служить мерой линейности связи между сигналами [5]. Наличие аддитивного и/или мультипликативного шума при регистрации сигналов, а также нелинейность канала распространения сигнала, приводит к уменьшению значений функции когерентности, в то время как при отсутствии шума и идеальной линейности системы функция когерентности равна 1.

Факторами, снижающими величину функции когерентности, являются [6]:

- шум, который суммируется с полезными сигналами на разных участках распространения сигнала по исследуемому каналу и в измерительных трактах;
- погрешности расчета спектральных функций, определяемые неучтенной нелинейностью канала распространения и измерительных трактов.

Таким образом, необходимо произвести оценку некоррелированных частотных составляющих сигналов при многоканальной регистрации пульсовых сигналов. Наиболее существенным и простым методом определения некоррелированных частотных составляющих является оценка функции когерентности.

Функция когерентности сигналов, по аналогии с коэффициентом корреляции, несет информацию о степени корреляции, то есть о степени линейной взаимосвязи двух процессов, но только в частотной области. Если колебательные процессы статистически независимы, то при всех значениях частоты  $\gamma_{xy}^2 \equiv 0$ . Если  $\gamma_{xy}^2(f) \equiv 1$  то процессы  $x(t)$  и  $y(t)$  полностью когерентны. Присущее каждому значению частоты значение функции когерентности можно рассматривать как возведенное в квадрат значение коэффициента корреляции, отображающего степень линейной зависимости между двумя процессами – с учетом того, что оценки собственных спектров соответствуют вариации переменных величин, а оценка взаимного спектра соответствует ковариации этих величин.

Для анализа степени линейной взаимосвязи двух пульсовых сигналов в частотной области использована нормированная функция когерентности [5]:

$$\gamma_{xy}^2(f) = \frac{|S_{xy}(f)|^2}{S_{xx}(f)S_{yy}(f)}$$

где  $S_{xy}(f)$ ,  $S_{xx}(f)$ ,  $S_{yy}(f)$  – взаимные спектральные плотности.

Исследования проводились с помощью Автоматизированного пульсодиагностического комплекса [3]. Запись производилась синхронно с шести датчиков пульса, установленных на запястье обеих рук человека. Датчики пульса устанавливаются на традиционных точках пальпации согласно канонам тибетской медицины. Частота дискретизации пульсовой волны составляла 200 Гц, длина реализаций – 100 сек.

Результаты расчетов приведены на рис. 1. Здесь по оси абсцисс отложена частота  $f$  в Гц, а по оси ординат нормированная функция взаимной когерентности  $\gamma_{xy}^2(f)$ .

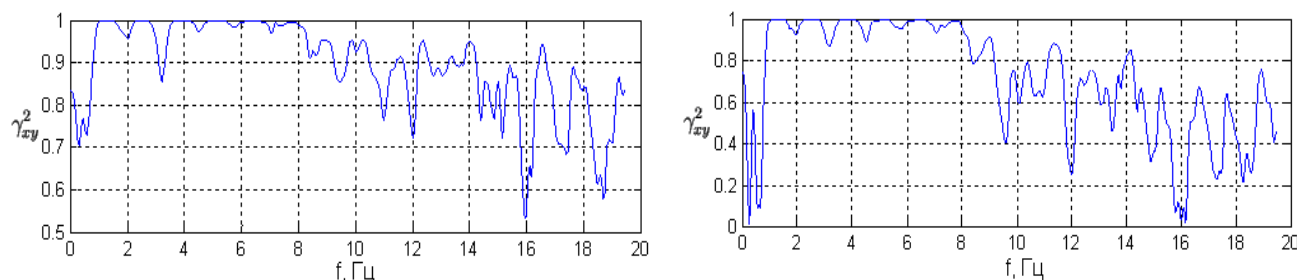


Рис. 1. Функция взаимной когерентности двух сигналов а) На одном запястье руки человека; б) На двух запястьях руки человека

Как видно из представленных рисунков, в частотном диапазоне от 0,6 Гц до 8 Гц функция когерентности  $\gamma_{xy}^2(f)$  принимает значения, близкие к 1, что означает совпадение гармонических составляющих в указанном диапазоне частот спектров двух пульсовых сигналов, зарегистрированных в разных точках пальпации на лучевых артериях человека. Поэтому частоту  $f=8$  Гц будем считать пограничной частотой при определении различных параметров, в том числе и при расчете модифицированного энергетического коэффициента МЭК.

Динамический диапазон функции когерентности постоянный и составляет  $0 \leq \gamma_{xy}^2(f) \leq 1$ . Частотный диапазон и разрешение по частоте сохраняются от исследуемых спектров. Учитывая, что анализ

подлежат частотные составляющие, имеющие очень сильную взаимосвязь ( $\gamma^2 \geq 0,95$ ), возможно в последующем производить цифровую фильтрацию.

Цифровая фильтрация предусматривает только два значения частотных составляющих функции когерентности  $\left\{ \begin{array}{l} (\gamma_{1,2}^2(f) \geq 0,95) = 1 \\ (\gamma_{1,2}^2(f) < 0,95) = 0 \end{array} \right\}$ . Иными словами, создается маска для преобразования спектра когерентной выходной мощности, в которой остаются частотные составляющие только с высоким уровнем функции когерентности, а остальные частотные составляющие отфильтровываются.

Таким образом, корреляционный анализ пульсовых сигналов в частотной области показал, что в диапазоне от 0,6 Гц до 8 Гц функция взаимной когерентности двух сигналов принимает значения, близкие к 1. Это позволяет частоту  $f = 8$  Гц считать пограничной частотой при определении различных параметров для оценки состояния внутренних органов человека и его функциональных систем в отличие от рекомендуемой в работе [4].

#### Литература

1. Валтнерис А.Д., Яя Я.А. Сфигмография как метод оценки изменений гемодинамики под влиянием физической нагрузки. – Рига: Зинатне, 1988. – 132 с.
2. Азаргаев Л.Н., Бороноев В.В., Шабанова Е.В. Сравнительный анализ сфигмограмм сонной и лучевой артерий. Физиология человека. – 1997. – Т.23, №5. – С. 63-76.
3. Бороноев В.В. Пульсовая диагностика заболеваний в тибетской медицине: физические и технические аспекты. – Улан-Удэ: изд-во БНЦ СО РАН, 2005. – 320 с.
4. Lee Chun T., Ling G. Wey. IEEE // Transmission on Biomedical Engineering. – 1983. – V.30, №6. – P. 348-352.
5. Бендат Дж., Пирсол А. Измерение и анализ случайных процессов. – М.: Мир, 1971. – 408 с.
6. Оболонкин В.В. Применение методов идентификации систем в анализе пульсовых сигналов: дис... канд. техн. наук. – Л.: ЛЭТИ, 1992. – 96 с.

Бороноев Виталий Васильевич, доктор технических наук, профессор, зав. лабораторией волновой диагностики живых систем, Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, т. (3012)434694, факс (3012)433238, [vboronoev2001@mail.ru](mailto:vboronoev2001@mail.ru).

Омпоков Вячеслав Дамдинович, научный сотрудник, лаборатория волновой диагностики живых систем, Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, [slvd@mail.ru](mailto:slvd@mail.ru).

Гармаев Баир Заятуевич, научный сотрудник, лаборатория волновой диагностики живых систем, Институт физическогматериаловедения СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, [bair.garmaev@gmail.com](mailto:bair.garmaev@gmail.com).

Boronoev Vitaly Vasilevich, Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Laboratory of Wave Diagnostics of Living Systems, Institute of Physical Material Science of the SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 8

Ompokov Vyacheslav Damdinovich, researcher, Laboratory of Wave Diagnostics of Living Systems, Institute of Physical Material Science of the SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 8

Garmaev Bair Zayatuевич, researcher, Laboratory of Wave Diagnostics of Living Systems, Institute of Physical Material Science of the SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 8

УДК 621.396.9:616-073

© В.В. Бороноев, Б.З. Гармаев, В.Д. Омпоков

## КОРРЕЛЯЦИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ И СТАТИСТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПУЛЬСОВОГО СИГНАЛА ПРИ ЗАБОЛЕВАНИЯХ СЕРДЦА

*В рамках исследований корреляций между заболеваниями сердца (гипертония, ишемическая болезнь) и значениями спектральных и статистических характеристик пульсовой волны лучевой артерии установлено, что предложенный критерий – коэффициент вариации вейвлет-коэффициентов – позволяет выявить наличие этих заболеваний сердечно-сосудистой системы. А для их дифференциации необходимо использовать другую спектральную характеристику – энергетический коэффициент спектра.*

Ключевые слова: пульсовой сигнал, спектр, гипертония,

THE CORRELATION OF SPECTRAL AND STATISTICAL FEATURES OF SPHYGMIC SIGNAL DURING CARDIAC DISEASES

*There is a correlation of spectral and statistic features of sphygmic signal and cardiac diseases (hypertension, coronary disease). Variation coefficient of wavelet coefficients makes it possible to diagnose cardiac diseases, but only energy spectrum coefficient allows these diseases to be differentiated from one another.*

Keywords: pressure signal, spectrum, hypertension, coronary disease

Существенная диагностическая значимость спектральных характеристик пульсового сигнала лучевой артерии обусловлена тем, что сигнал периферического пульса, в частности лучевой артерии, содержит информацию о многих физиологических процессах, протекающих в организме. В пульсовом сигнале лучевой артерии находят свое отражение, как процессы высших уровней регуляции, так и многие гемодинамические показатели сердечно-сосудистой системы [1], что создает предпосылки для выявления корреляций между заболеваниями сердца (артериальная гипертензия, гипертония, ишемическая болезнь (ИБС)) и значениями спектральных и статистических характеристик пульсовой волны лучевой артерии.

Исследовались сигналы условно-здорового человека, больных гипертонией и ИБС, типичные пульсовые сигналы которых представлены на рис. а. Проведенный анализ спектров показал более гладкие кривые у больных (рис. б), что объясняется большей вариабельностью R-R интервала у здоровых людей (рис. в). Вейвлет-анализ пульсовых сигналов показал, что вейвлет-образ пульсовой волны здорового человека по виду отличается от вейвлет-образа при заболевании (рис. г). Тем не менее, установить различия обычными способами, кроме визуального сравнения, сложно. Предложенный критерий – коэффициент вариации вейвлет-коэффициентов – позволяет выявить наличие заболеваний сердечно-сосудистой системы (ССС), но не дифференцирует их. При этом его величина на масштабе 30 миллисекунд в диастолической части пульсового сигнала варьирует в пределах 0.2÷0.4 (рис. д) [2].

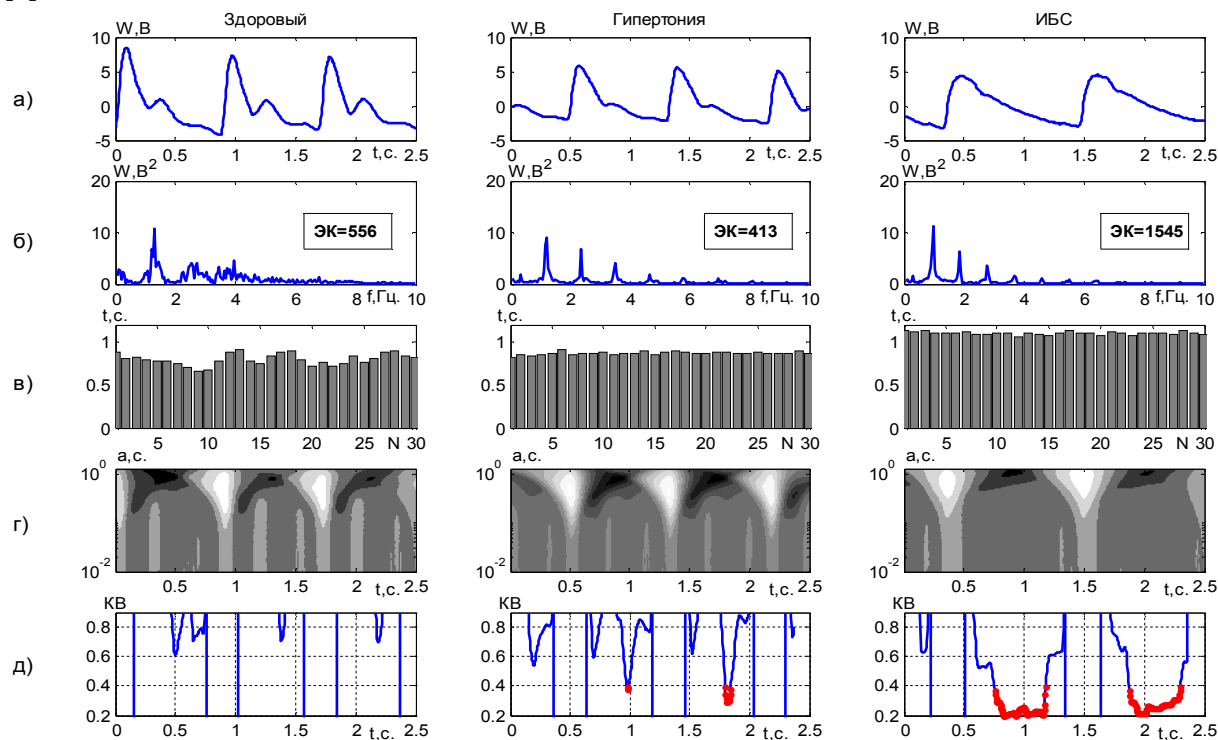


Рис. Пульсовые волны условно-здорового человека и больных гипертонией и ИБС (а); спектральные плотности мощности (б); RR-интервалы (в); вейвлет-образы (г); коэффициенты вариации вейвлет-коэффициентов на масштабе 30 миллисекунд (д).

Для дифференцирования заболеваний ССС предложено дополнительно использовать энергетический коэффициент спектра (ЭК) равный отношению суммарной спектральной мощности в диапазоне частот от 0.6 до 10 Гц. к соответственной величине в диапазоне от 10 до 48 Гц. Исследования показали, что значения параметра ЭК при гипертонии статистически достоверно отличается от аналогичных значений при ишемической болезни сердца, их средние значения равны 430 и 1060 соответственно (рис. 1б). Различие в абсолютных значениях параметра ЭК связано с перераспределением спектральной мощности пульсовой волны из высокочастотной части спектра (10-48 Гц) в низкочастотную (0,6-10 Гц) при ИБС и обратным явлением при гипертонии.

#### Выводы

Таким образом, была установлена корреляция между значениями энергетического коэффициента ЭК спектра и коэффициента вариации КВ вейвлет-коэффициентов с состоянием сердечно-сосудистой системы человека (здоровое состояние, заболевание гипертонией, заболевание ИБС). На основе данной корреляции можно создать систему поддержки принятия решений для автоматизации оценки состояния сердечно-сосудистой системы, пригодной для экспресс-диагностики.

#### Литература

1. Наточин Ю.В. Новое о природе регуляций в организме человека // Вестник РАН. – 2000. – Т.70, №1. – С. 21-35
2. Бороноев В.В., Гармаев Б.З., Цыдыпова Е.Д. Спектральные характеристики пульсового сигнала при нарушении гемодинамики // Ж. радиоэлектроники – 2010. – №10. – С. 178-201

Бороноев Виталий Васильевич, доктор технических наук, профессор, зав. лабораторией волновой диагностики живых систем, Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, т. (3012)434694, факс (3012) 433238, [vboronoyev2001@mail.ru](mailto:vboronoyev2001@mail.ru).

Гармаев Баир Заятуевич, научный сотрудник, лаборатория волновой диагностики живых систем, Институт физического материаловедения СО РАН. 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, [bair.garmaev@gmail.com](mailto:bair.garmaev@gmail.com)

Омпов Вячеслав Дамдинович, научный сотрудник, лаборатория волновой диагностики живых систем, Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, т. (3012)434694, [slvd@mail.ru](mailto:slvd@mail.ru).

Boronoyev Vitaly Vasilevich, Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Laboratory of Wave Diagnostics of Living Systems, Institute of Physical Material Science of the SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 8

Garmaev Bair Zayatuovich, researcher, Laboratory of Wave Diagnostics of Living Systems, Institute of Physical Material Science of the SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 8

Ompokov Vyacheslav Damdinovich, researcher, Laboratory of Wave Diagnostics of Living Systems, Institute of Physical Material Science of the SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 8

УДК 621.396.9:616-073

© В.В. Бороноев, В.Д. Омпов, А.Е. Павлов

### СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВАРИАбельНОСТИ СЕРДЕЧНОГО РИТМА ПО ПУЛЬСОВОЙ ВОЛНЕ ПРИ НАГРУЗОЧНЫХ ПРОБАХ

*Представлены результаты экспериментальных исследований variability сердечного ритма по пульсовой волне при нагрузочных пробах с помощью спектральных методов с использованием автоматизированного пульсодиагностического комплекса.*

Ключевые слова: *пульсовая волна, нагрузочная проба, спектральный анализ.*

V.V. Boronoyev, V.D. Ompokov, A.E. Pavlov

### SPECTRAL ANALYSIS OF THE HEART RATE VARIABILITY AT LOADING TESTS

*The results of the experimental investigations of the heart rate variability in case of loading tests with the help of the Authomated Pulse Diagnostic System are presented.*

Keywords: *pulse wave, loading tests, spectral analysis.*

В некоторых областях человеческой деятельности чрезвычайно важен своевременный контроль адаптационных реакций организма и оценка текущих резервных возможностей. Снижение адаптаци-

онных реакций организма является одним из ведущих факторов риска развития заболеваний и связано с выраженным уменьшением или даже с исчерпанием функциональных резервов. Для решения задачи оценки текущих резервных возможностей широко используются функциональные пробы с физическими нагрузками.

Одним из методов математической оценки функциональных резервов является спектральный анализ variability сердечного ритма (ВСЕ). Применение спектрального анализа позволяет количественно оценить различные частотные составляющие колебаний ритма сердца и наглядно графически представить соотношения разных компонентов сердечного ритма, отражающих активность определенных звеньев регуляторного механизма. В спектре, полученном при анализе коротких записей (до 5 мин) пульсовых волн (рис. 1), различают три главных спектральных компонента [1]: очень низких частот (VLF), низких частот (LF) и высоких частот (HF). Эти компоненты соответствуют диапазонам дыхательных волн и медленных волн 1-го и 2-го порядка. При анализе длительных записей выделяют также еще и ультра низкочастотный компонент – Ultra Low Frequency (ULF) с частотами выше 0,015 Гц. Далее для каждого из компонентов вычисляют абсолютную суммарную мощность в диапазоне, среднюю мощность в диапазоне, значение максимальной гармоники и относительное значение в процентах от суммарной мощности во всех диапазонах. При этом суммарная мощность определяется как сумма мощностей в диапазонах HF, LF и VLF ( $\leq 0,4$  Гц). По данным спектрального анализа сердечного ритма вычисляются следующие показатели: индекс централизации –  $IC = (HF+LF)/VLF$  и индекс вагосимпатического взаимодействия LF/HF.

Спектр сигнала ВСР вычисляется, согласно рекомендациям Европейского сообщества кардиологов [1], на основе последовательности дискретных событий, представляющей собой зависимость RR интервала от времени. Неравномерная выборка RR-интервалов при помощи методов передискретизации и интерполяции преобразуется в эквивалентную численную последовательность с равномерной выборкой, к которой применяются математические методы спектрального анализа (преобразование Фурье). В результате осуществляется переход к анализу ВСР в частотной области.

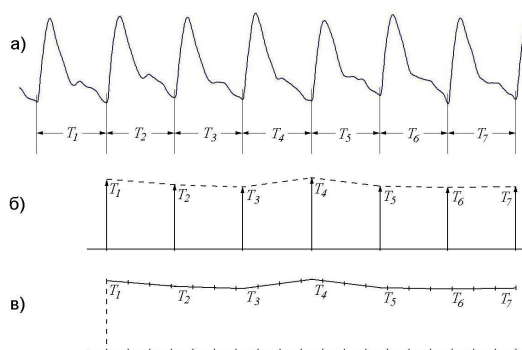


Рис. 1. Подготовка данных для спектрального анализа.

Целью работы является изучение спектральных характеристик сердечного ритма по пульсовой волне при нагрузочных пробах. Для получения исходных реализаций пульсовых сигналов в цифровой форме использовался автоматизированный пульсодиагностический комплекс (АПДК), который позволяет регистрировать пульсовую волну с запястья руки человека с частотой дискретизации 200 Гц и обрабатывать данные на компьютере с помощью различных математических методов.

Проведен трехэтапный эксперимент с нагрузочной пробой, в котором принимали участие борцы вольного стиля – студенты Бурятского государственного университета. Пульсовой сигнал с испытуемых регистрировался в трех функциональных состояниях: в состоянии покоя (фоновая запись), при физической нагрузке и в восстановительном периоде после нагрузки. Далее была проведена обработка и анализ полученных кривых различными методами [2], в том числе и спектральный анализ сердечного ритма. Рассчитывались следующие спектральные характеристики: мощность спектра ритмограммы в диапазоне VLF, мощность в диапазоне LF и мощность в диапазоне HF, а также общая спектральная мощность  $TP=VLF+LF+HF$ . По полученным спектральным характеристикам подсчитывались средние значения и среднеквадратическая ошибка (СКО) по всем испытуемым. Результаты расчетов приведены в табл. 1 и представлены на рис. 2 и 3.



Спектральные характеристики ВСР

Параметр	vlf %	lf %	hf %	vlf, мс2	lf, мс2	hf, мс2	tp, мс2
Мат ожид (фон)	21	49	30	937	2702	2769	6408
СКО (фон)	18	24	26	679	1351	4850	4568
Мат ожид (нагрузка)	30	46	24	57	128	63	247
СКО (нагрузка)	18	18	15	64	214	97	321
Мат ожид (восстановл)	21	59	20	288	1393	237	1918
СКО (восстановл)	17	26	20	256	1337	85	1320

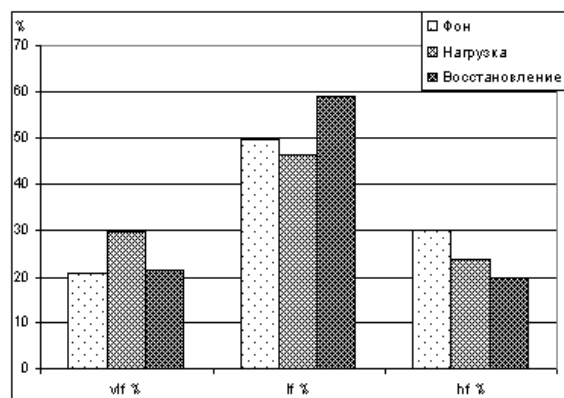


Рис. 2а. Процентное соотношение показателей спектрального анализа при различных функциональных состояниях

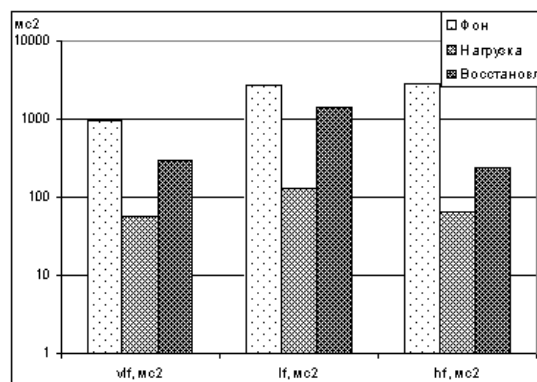


Рис. 2б. Абсолютные значения показателей спектрального анализа при различных функциональных состояниях (шкала логарифмическая)

Проведем сравнительную оценку спектральных характеристик сердечного ритма. При исходной (фоновой) записи характерно наличие хорошо выраженных волн сердечного ритма во всех трех диапазонах частот. При проведении нагрузочных проб резко снизились все спектральные компоненты и, как следствие, более чем в 25 раз уменьшилась общая мощность спектра.

Динамика показателей спектрального анализа, представленная на рис. 2 и 3 показывает, что при проведении нагрузочных проб на фоне снижения мощностей низкочастотных и высокочастотных колебаний (на 3% и 6%) возрастает на 9% относительный вклад VLF-компоненты (увеличение VLF-составляющей на 43% по сравнению с фоновым показателем), что согласуется с известными представлениями об изменениях ритма сердца в этом состоянии:

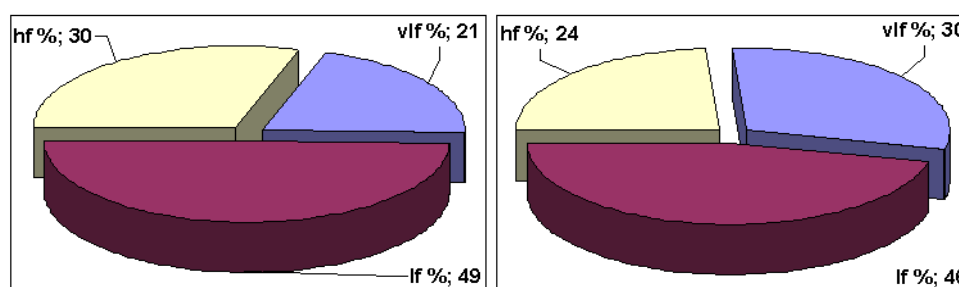


Рис. 3. Показатели спектральной мощности ритма сердца, в % а) во нагрузки; б) во время нагрузки

В восстановительном периоде после нагрузки наблюдается увеличение абсолютных значений мощностей во всех трех диапазонах частот. В процентном соотношении мощности VLF и HF составляющих спектра уменьшаются, а мощность LF компоненты спектра увеличивается. При этом мощность VLF-составляющей спектра снижается на 9% и составляет 21%, что совпадает с фоновым показателем, а мощность LF-составляющей выше фонового показателя на 10%. Мощность HF-компоненты спектра в процентном соотношении уменьшается на 4%, но в абсолютных значениях возрастает более чем в 3 раза. Общая мощность спектра ниже фонового показателя в 5 раз. Таким об-

разом, можно говорить о значительном снижении уровня текущего функционального состояния организма.

Таким образом, частотные характеристики variability ритма сердца достоверно различаются при записях в нормальном состоянии, с нагрузочной пробой и в восстановительном периоде после нагрузки. Однако статистическая значимость данных различий невелика, что видно из таблицы. Поэтому ввиду большой внутригрупповой variability рекомендуется проведение исследования с использованием критерия индивидуальной нормы. Данную методику можно рассматривать как весьма перспективную для создания средств самоконтроля психофизиологического состояния спортсменов.

#### Литература

1. Рабочая группа Европейского кардиологического общества и Северо-Американского общества стимуляции и электрофизиологии. Variability сердечного ритма: стандарты измерения, физиологической интерпретации и клинического использования // Вестник аритмологии. – 1999. – №11. – С. 3-17
2. Баевский Р.М. Математический анализ ритма сердца. – М.: Наука, 1984. – 221 с.
3. Бендат Дж., Пирсол А. Измерение и анализ случайных процессов. – М.: Мир, 1971. – 408 с.
4. Валтнерис А.Д., Яуя Я.А. Сфигмография как метод оценки изменений гемодинамики под влиянием физической нагрузки. – Рига: Зинатне, 1988. – 132 с.

Бороноев Виталий Васильевич, доктор технических наук, профессор, зав. лабораторией волновой диагностики живых систем, Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, т. (3012)434694, факс (3012) 433238, vboronoev2001@mail.ru.

Омпков Вячеслав Дамдинович, научный сотрудник, лаборатория волновой диагностики живых систем, Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, slvd@mail.ru.

Павлов Александр Емельянович, кандидат педагогических наук, доцент, кафедра спортивных дисциплин, Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, д. 24 «а», т. (3012) 216989

Boronoev Vitaly Vasilevich, Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Laboratory of Wave Diagnostics of Living Systems, Institute of Physical Material Science of the SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 8

Ompkov Vyacheslav Damdinovich, researcher, Laboratory of Wave Diagnostics of Living Systems, Institute of Physical Material Science of the SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 8

Pavlov Aleksandr Emelyanovich, candidate of pedagogical sciences, Associate Professor, Chair of Athletic Disciplines, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24a

УДК 62-63

© С.Л. Буянтуев, А.С. Кондратенко

### ИССЛЕДОВАНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕЙ, ОБРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПЛАЗМОЙ, С ПОМОЩЬЮ МОДЕЛИ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ БРУНАУЭРА, ЭММЕТА, ТЕЛЛЕРА

*Рассмотрены изменения удельной поверхности и пористости Окиноключевского угля до и после обработки электродуговой плазмой. Исследование проводится с помощью модели полимолекулярной адсорбции с применением аппарата низкотемпературной сорбции азота «Сорби-М», приводится расчет, показывающий увеличение внутренней удельной поверхности угля после плазменной обработки.*

*Ключевые слова: адсорбент, адсорбат, удельная поверхность, пористость, электродуговая плазменная обработка, модель полимолекулярной адсорбции*

S.L. Buyantuev, A.S. Kondratenko

### INVESTIGATION OF COALS SPECIFIC SURFACE, PROCESSED BY ELECTROARC PLASMA WITH THE HELP OF BRUNAUER, EMMET, TELLER POLYMOLECULAR ADSORPTION MODEL

*Change of specific surface and porosity of «Okinocluchevsky» coal before and after processing by electro arc plasma are considered. Research is made by means of a model of polymolecular adsorption BET with the low temperature nitrogen sorption of "Sorbi-M" apparatus, calculation showing increase in internal specific surface of coal after plasma processing is resulted.*

Keywords: *adsorbent, sorbet, specific surface, porosity, electro arc plasma processing, model of polymolecular adsorption*

Для исследования природы углей, решения ряда прикладных задач большое значение имеют характеристики их адсорбционной способности. По величине адсорбции можно судить об удельной поверхности ( $S_{уд}$ ,  $m^2$ ) углей как не обработанных так и прошедших обработку в электродуговой плазме, используемой для получения угольных сорбентов [1]. Непременным условием эффективности использования угольных сорбентов в том или ином конкретном процессе является соответствие их качеств условиям данного процесса. Качество угольных сорбентов в общем случае определяется характером пористой структуры, напрямую зависящей от удельной поверхности [2].

Для пористых материалов (угольных сорбентов) характерны новые физические качества, свойственные только пористым средам, – значительная диффузионная проницаемость, малое гидродинамическое сопротивление, фильтрующая способность, высокие адсорбционные свойства и развитая внутренняя поверхность, малые звуко- и теплопроводность и т.д.

В работе рассматривается вариант получения угольных сорбентов из угля месторождения «Окиноключевское» с помощью энергии электродуговой плазмы, в плазменном модульном реакторе совмещенного типа (рис. 1).

В эксперименте использовался уголь, размеры фракций которого составляли после просеивания от 0,1 до 1 мм. Уголь пропускается через плазмохимический реактор с вращающейся магнитным полем дугой. При равномерном вращении анодного пятна дуги между кольцевым катодом в реакторе образуется сплошная плазменная среда со средней температурой 2500-3000°K. За счет этого подаваемые сверху в реактор частицы угля полностью проходят термохимическую обработку плазмой. Время пребывания частиц угля в плазменной зоне зависит от размера фракции, регулируется установкой диафрагмы в нижней части плазменного реактора и составляет от 0,1 до 1 сек. Температура и скорость вращения плазмы регулируются изменением тока источника питания дуги и тока катушки вращения дуги. Катушка может быть включена последовательно или параллельно в цепь питания дуги, а также может быть подключена от отдельного источника питания. При прохождении через плазменную зону все угольные частицы подвергаются кратковременной обработке плазмой, происходит частичный пиролиз и газификация. Твердые частицы падают в нижнюю часть плазменного реактора – камеру активации. Образовавшийся синтез-газ откачивается вытяжным устройством и через систему очистки закачивается в резервуар. Данный принцип построения плазменных установок позволит выйти на уровень промышленного производства угольных сорбентов и синтез-газа. [3]

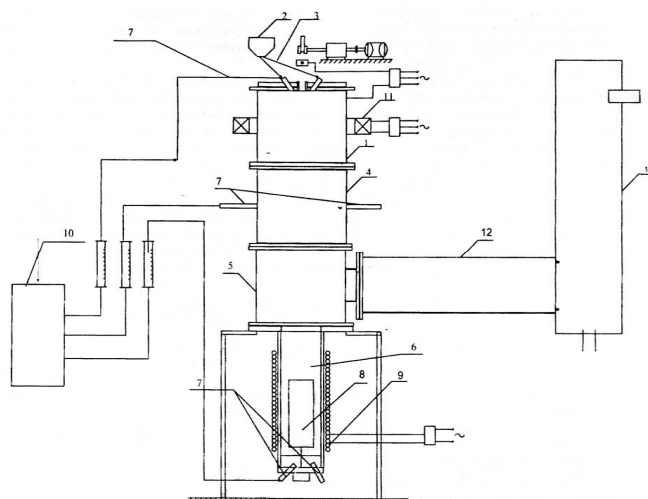


Рис. 1. Плазменный модульный реактор. 1 – дуговая камера; 2 – пылепитатель; 3 – пылепровод; 4 – камера муфеля; 5 – камера разделения; 6 – камера пиролиза и активации; 7 – газовые вводы; 8 – перемешивающее устройство; 9 – нагревательные элементы; 10 – парогенератор; 11 – электромагнитная катушка; 12 – камера вывода газа; 13 – система очистки газа.

Изучение влияния электродуговой плазмы на изменение удельной поверхности как до, так и после обработки углей, производилось с помощью сорбционного аппарата «Сорби-М», предназначенного для экспериментального определения  $S_{уд}$  с помощью низкотемпературного насыщения испы-

туемого образца сорбента парами азота, с дальнейшим применением полученных опытных данных для расчета модели полимолекулярной адсорбции. На практике адсорбцию чаще всего выражают зависимостью количества адсорбированного вещества от равновесной концентрации (или равновесного давления) адсорбтива при постоянной температуре, строят графики:

$$\Gamma = f(C_p) \text{ или } \Gamma = f(P_p) \text{ при } T = \text{const},$$

которые называются изотермами адсорбции [4].

Наибольшее применение для подсчета удельной поверхности получил адсорбционный метод БЭТ (Брунауэра, Эммета и Теллера), который с некоторыми видоизменениями используется для исследования пористых тел с различной физико-химической природой поверхности [5]. Теория БЭТ основана на кинетической модели адсорбционного процесса выдвинутой Ленгмюром. В этой модели поверхность твердого тела рассматривается как совокупность адсорбционных мест. В состоянии динамического равновесия скорость конденсирующихся на свободных местах молекул газовой фазы равна скорости испарения молекул с занятых мест (низкотемпературной десорбции НТД). Испарение адсорбированных молекул с поверхности является активированным процессом [6].

В расчете полимолекулярной адсорбции основное уравнение (БЭТ) приводится к линейному виду, что позволяет его применять для обработки экспериментальных данных, и поэтому данный метод стал стандартным для определения удельной поверхности адсорбентов. В данном методе стандартным адсорбтивом служит азот при температуре  $T = 78 \text{ K}$ .

Начало изотермы адсорбции описывается уравнением:

$$V = V_m \cdot C \cdot P / ((P_0 - P) \cdot [1 + (C - 1)P/P_0]),$$

где  $V$  – объем адсорбированного пара при давлении  $P$ ;  $C$  – константа, зависящая от теплот адсорбции и конденсации адсорбата (определяется экспериментально);  $V_m$  – емкость монослоя;  $P_0$  – давление насыщенных паров.

Чтобы упростить построение соответствующей графической зависимости, преобразуем его следующим образом:

$$V/V_m = C (P/P_0) / ((1 - P/P_0) \cdot [1 + (C - 1)P/P_0]) \text{ или}$$

$$P/V \cdot (P_0 - P) = (C - 1/(V_m \cdot C)) + (1/(V_m \cdot C)) \cdot (P/P_0)$$

преобразовав левую часть уравнения к виду  $(P/P_0)/V(1 - P/P_0)$  окончательно получим уравнение БЭТ в линейной форме:

$$(P/P_0)/V(1 - P/P_0) = (C - 1/(V_m \cdot C)) + (1/(V_m \cdot C)) \cdot (P/P_0)$$

Если полученная изотерма или ее часть описывается уравнением прямой в координатах  $(P/P_0) / V(1 - P/P_0)$  и  $(P/P_0)$ , считается, что это может служить достаточным основанием для пользования данным методом [7].

Для угольных сорбентов кривая удовлетворяет уравнению прямой линии в интервале отношения  $(P/P_0)$  от 0,05 до 0,35. При этом предполагается, что вся внутренняя поверхность в течение этого интервала давлений постепенно покрывается молекулярным слоем адсорбата. [8]

Константы уравнения БЭТ находятся из экспериментальной изотермы адсорбции. Это позволяет рассчитать характеристики адсорбционных систем. В частности, по константе  $V_m$ , представляющей собой емкость мономолекулярного слоя, и рассчитывается удельная поверхность:

$$S_{уд} = V_m \cdot N_a \cdot S_0$$

где  $N_a$  – число Авогадро, 1/моль;  $S_0$  – площадь занимаемая одной молекулой адсорбата в насыщенном мономолекулярном слое (для азота  $S_0 = 0,16 \text{ nm}^2$ ).

При проведении эксперимента по низкотемпературной сорбции азота для определения полной удельной поверхности использовался Окиноключевский уголь до и после плазменной обработки, с целью определения степени влияния электродуговой плазмы на изменение поверхностной структуры. Данные измерений представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1

*Экспериментальные данные по адсорбции азота ( $T = 78 \text{ K}$ )  
на угле до обработки электродуговой плазмой*

$P \cdot 10^{-2} \text{ Па}$	60,8	91,2	152	202,7
$V \text{ моль/кг}$	0,030	0,034	0,042	0,045

Таблица 2

Экспериментальные данные по адсорбции азота ( $T = 78\text{ K}$ )  
на угле прошедшем обработку электродуговой плазмой

$P \cdot 10^{-2}$ Па	60,8	91,2	152	202,7
$V$ моль/кг	0,20	0,21	0,26	0,29

Давление насыщенного пара  $P_0$  при данной температуре  $P_0 = 101,325 \cdot 10^3$  Па. В линейной форме уравнение БЭТ имеет вид:

$$(P/P_0) / V(1 - P/P_0) = (C - 1/(V_m \cdot C)) + (1/(V_m \cdot C)) \cdot (P/P_0),$$

вначале рассчитываются значения  $(P/P_0)$  и  $(P/P_0) / V(1 - P/P_0)$  для угля до и после плазменной обработки. Результаты расчетов представлены в табл. 3, 4.

Таблица 3

Экспериментальные данные по адсорбции азота ( $T = 78\text{ K}$ )  
на угле до обработки электродуговой плазмой

$h = (P/P_0)$	0,06	0,09	0,15	0,2
$f = (P/P_0) / V(1 - P/P_0)$	0,212	0,290	0,420	0,555

Таблица 4

Экспериментальные данные по адсорбции азота ( $T = 78\text{ K}$ )  
на угле прошедшем обработку электродуговой плазмой

$h = (P/P_0)$	0,06	0,09	0,15	0,2
$f = (P/P_0) / V(1 - P/P_0)$	0,0320	0,0471	0,0678	0,0862

По этим данным строились изотермы адсорбции в указанных выше координатах (рис. 2, 3), и графически определялись величины  $V = 1/V_m \cdot C$  (по отрезку, отсеченному прямой на ординате), и тангенс угла наклона  $\text{tg } \alpha = C - 1/(V_m \cdot C)$  в результате чего подсчитывались величины емкости монослоя  $V_m$  и константа  $C$ .

Для угля, не подвергавшегося электродуговой обработке величины  $V = 1/V_m \cdot C$  и  $\text{tg } \alpha = C - 1/(V_m \cdot C)$  имели следующие цифровые значения: экспериментальная константа  $C = 36,63$  (опыт), отсекаемый отрезок  $V = 3,014 \cdot 10^{-2}$  (опыт), откуда  $V_m = 0,04 \cdot 10^{-3}$  моль/г, а тангенс угла наклона  $\text{tg } \alpha = 1,074$ . Отсюда удельная поверхность рассчитывалась по формуле:

$$S_{\text{уд}} = 0,04 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль} \cdot 16 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 = 3,94 \approx 4 \text{ м}^2/\text{г}$$

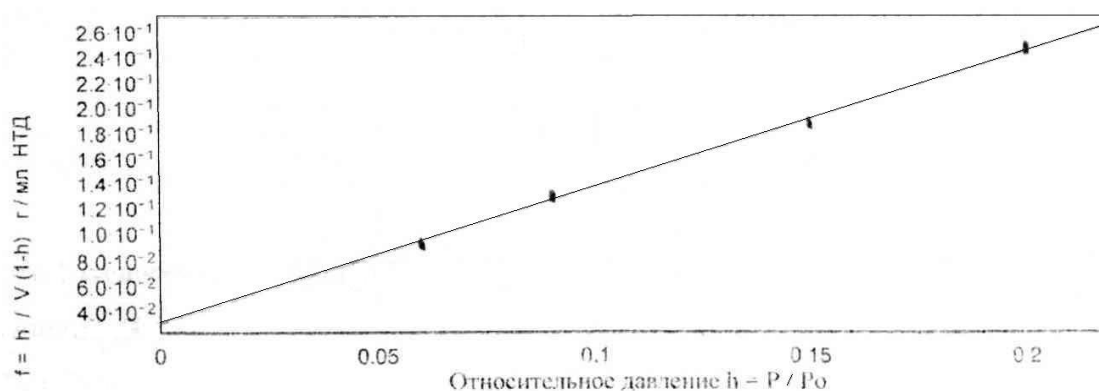


Рис. 2. Изотерма адсорбции угля до электродуговой обработки

Для угля, прошедшего электродуговую обработку величины  $V = 1/V_m \cdot C$  и  $\text{tg } \alpha = C - 1/(V_m \cdot C)$  имели следующие цифровые значения: экспериментальная константа  $C = 38,53$  (опыт), отсекаемый отрезок

зок  $V = 4,563 \cdot 10^{-3}$  (опыт), откуда  $V_m = 0,254 \cdot 10^{-3}$  моль/г, а тангенс угла наклона  $\text{tg } \alpha = 1,712 \cdot 10^{-1}$ . Отсюда удельная поверхность рассчитывалась по формуле:  
 $S_{уд} = 0,254 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль} \cdot 16 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 = 24,77 \approx 25 \text{ м}^2/\text{г}$

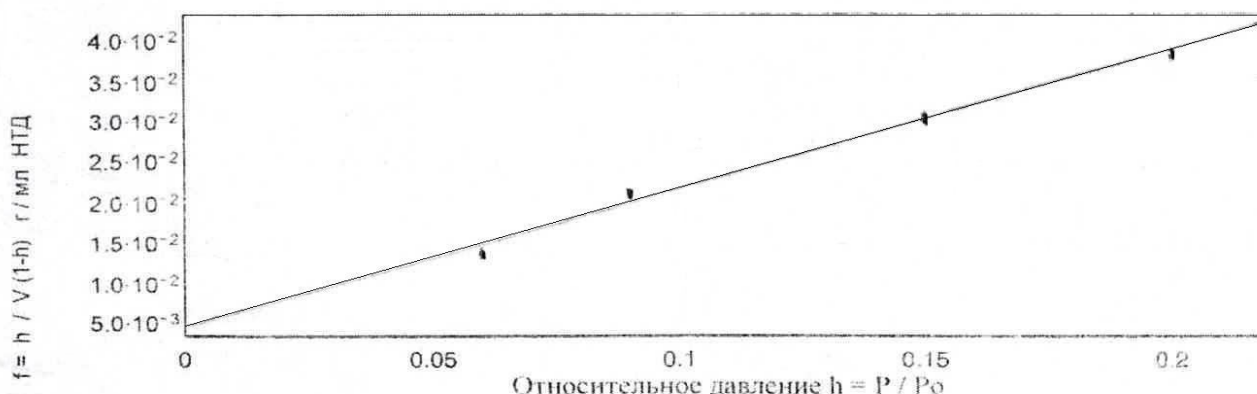


Рис. 3. Изотерма адсорбции угля после электродуговой обработки

Таким образом, обработка угля электродуговой плазмой значительно увеличивает его внутреннюю удельную поверхность.

#### Литература

1. Тайц Е.М., Андреева И.А. Методы анализа и испытания углей. – М.: Недра, 1983. – 301 с.
2. Кольшкин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли: свойства и методы испытаний. Справочник. – Л.: Химия, 1972. – 56 с.
3. Буянтуев С.Л., Старинский И.В. Способ получения активированного угля и способ для его осуществления. – Патент РФ №2314996. – 2008. – БИ №2.
4. Плаченев Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. – Л.: Химия, 1988. – 176 с.
5. Киселев А.В., Древинг В.П. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. – М.: Изд-во МГУ, 1973. – 450 с.
6. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
7. Оренбах М.С. Реакционная поверхность при гетерогенном горении. – Новосибирск: Наука, 1973. – 200 с.

Буянтуев Сергей Лубсанович, доктор технических наук, профессор, кафедра энергоснабжения промышленных предприятий и сельского хозяйства, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, 670013, Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40в, buyantuevsl@mail.ru

Кондратенко Анатолий Сергеевич, ассистент, кафедра машиноведения, Бурятский госуниверситет, 670009, Улан-Удэ, пос. Зелёный 13-1, cubanit@yandex.ru

Buyantuev Sergey Lubsanovich, Doctor of Technical Sciences, Professor, Chair of Laboratory of Physics and, East-Siberian State University of Technologies and Management, 670013, Ulan-Ude, Kluchevskaya St., 40в.

Kondratenko Anatoliy Sergeevich, researcher, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24a.

УДК 539.196; 541.182; 548.4

© А.А. Сагимбаев, С. Токтарбай, Н.В. Чистякова

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОГО ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ МЕТАЛЛА МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

*Разработана модель процесса термостимулированного газовыделения водорода с поверхности и его диффузия в объеме нержавеющей стали, учитывающая атомарную природу вещества. Модель основана на методе статистических испытаний (Монте Карло). Она удовлетворительно описывает экспериментальные данные. Получены значения термодесорбционных пиков.*

Ключевые слова: метод Монте-Карло, термостимулированное газовыделение, водород, латеральные взаимодействия.

## SIMULATION OF THE THERMOSTIMULATED GAS RELEASE OF HYDROGEN FROM METAL BY MONTE-CARLO METHOD

*A model of thermostimulated gas release of hydrogen from the surface and diffusion in the volume stainless steel, taking into account the atomic nature of matter, as well as determine the model parameters of the thermal desorption was developed. The model is realized on the basis of statistical tests (Monte-Carlo). The model well describes experimental data. Thermal desorption peaks values were obtained.*

Keywords: Monte-Carlo method, thermostimulated gas release, hydrogen, laterals interactions.

Одним из интересных методов моделирования является метод статистических испытаний (метод Монте-Карло), который используется в частности, при изучении кинетики адсорбции, десорбции, каталитических реакций на поверхности. Его применение в этой области способствовало пониманию фундаментальной роли фазовых переходов, связанных с процессом упорядочивания структуры поверхностного слоя [1-4]. Изучение термодесорбции актуально во многих отношениях. Такие исследования, например, позволяют наиболее прямым и простым способом получить термодесорбционный спектр, что имеет важное значение, как для развития моделей термодесорбции, так и для рассмотрения технологических процессов, протекающих в металлах и сплавах [5].

### Экспериментальная часть

Эксперимент состоит в следующем [6]. В начальный момент времени при достаточно низкой температуре  $T_0=T(0)$  в реакторе находится катализатор с монокристаллической поверхностью, содержащей адсорбированные частицы одного сорта. Поверхность начинают нагревать по линейному закону:

$$T(t) = T(0) + bt, \quad (1)$$

где  $b$  — скорость нагрева [K/сек].

При повышении температуры десорбирующие частицы откачиваются из реактора. По количеству откачанного газа определяется зависимость скорости десорбции от температуры поверхности (термодесорбционный спектр).

Относительная простота эксперимента и ценная информация, заключенная в термоспектрах (ТДС), объясняют значительный интерес к данной проблеме.

### Объекты исследования

Образцы нержавеющей стали изготавливались из листового материала методом электроискровой резки в виде прямоугольных пластинок размерами  $25 \times 5,0 \times 2,0$  мм. Поверхности образцов были механически отшлифованы и отполированы, после чего отожжены в вакуумной печи при температуре  $500^\circ\text{C}$  в течение 1 ч с последующим охлаждением без нарушения вакуума.

На рис. 1 приведены спектры термостимулированного газовыделения (ТСГВ) водорода  $\text{H}_2$  из стали 12Х12М1БФР для различных времен электролитического насыщения. Представлены результаты по выходам только  $\text{H}_2$ . Видно, что через 6 ч насыщения в спектре появляется пик при температуре  $\sim 400^\circ\text{C}$ . При увеличении времени насыщения до 48 ч (кривая 4) возрастает интенсивность пика в области  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  ( $E_b \sim 1,0\text{--}1,3$  эВ/атом) и появляется второй пик при  $T \sim 900^\circ\text{C}$  ( $E_b \sim 2,4\text{--}2,6$  эВ/атом). При дальнейшем увеличении времени насыщения общая картина спектра и интегральная интенсивность спектров не изменяется (рис. 1). Происходят лишь взаимные колебания интенсивностей пиков, что, по-видимому, связано с погрешностями при изготовлении образцов.

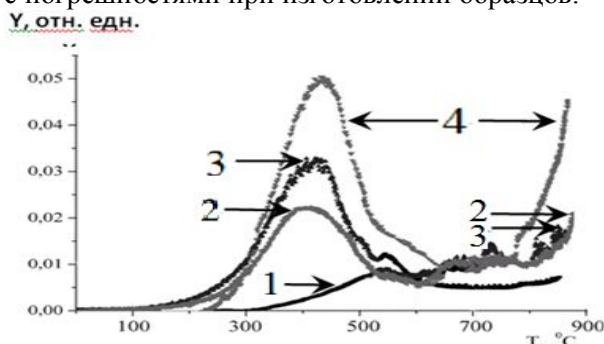


Рис. 1. Спектры ТСГВ водорода  $\text{H}_2$  из стали 12Х12М1БФР после разных времен насыщения: 1 – исходный образец; 2 – 6 ч., 3 – 24 ч., 4 – 48 ч. Плотность тока насыщения  $0,2 \text{ A/cm}^2$ . Электролит  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

### Моделирование процесса термодесорбции

Для моделирования явления термодесорбции использовано несколько моделей различных уровней сложности и детализации :

1. МИАС (модель идеального адсорбционного слоя). Она не учитывает латеральных взаимодействий. Латеральное взаимодействие – взаимодействие атомов в соседних узлах решетки между собой.
2. Модель с учетом латеральных взаимодействий.
3. Модель с учетом латеральных взаимодействий и диффузии вещества на поверхности.

Нами разработаны:

4. Модель с учетом латеральных взаимодействий вещества без диффузии из объема. А только с диффузией на поверхности.
5. Модель с учетом латеральных взаимодействий и диффузией вещества из объема и на поверхности.

При каждой температуре подсчитывалось число молекул, покинувших поверхность, что и давало возможность построить имитационный спектр ТСГВ.

#### Результаты расчетов и их обсуждение

Единицы измерения некоторых величин представлены в табл. В модели МИАС были заданы следующие условия [7]: поверхность размером 100x100 однородна; энергия десорбции 36 ккал/моль; отсутствует энергия отталкивания между соседями. Для модели МИАС мы получили один имитационный пик ТСГВ (рис. 2), вероятность десорбции для каждого узла одинакова. Этот результат соответствует решению дифференциального уравнения для термодесорбции.

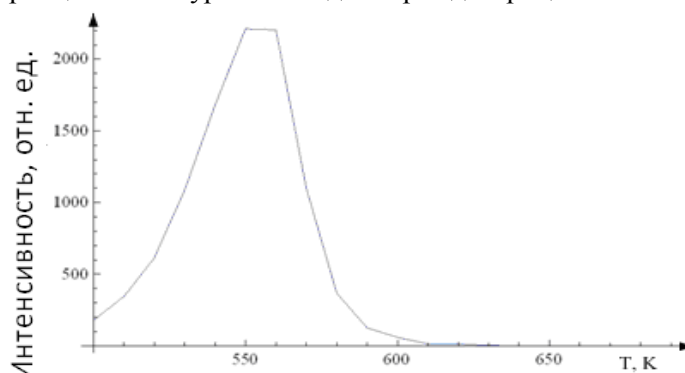


Рис. 2. Имитационный спектр ТСГВ в МИАС.

При включении в модель латерального отталкивания между ближними соседями, энергия латерального взаимодействия равна – 2 ккал/моль, между дальними соседями она не учитывается (остальные условия заданы те же, что и в МИАС), энергия активации десорбции начинает меняться в интервале

$$E_a - 4\varepsilon \leq E_a \leq E_a - 0\varepsilon \quad (2)$$

где  $\varepsilon$  – энергия латеральных взаимодействий.

Таким образом, энергия активации десорбции меняется в зависимости от числа соседей десорбируемого атома. Поэтому появляются пять пиков, для энергии активации при 4, 3, 2, 1, 0 соседях (рис. 3).

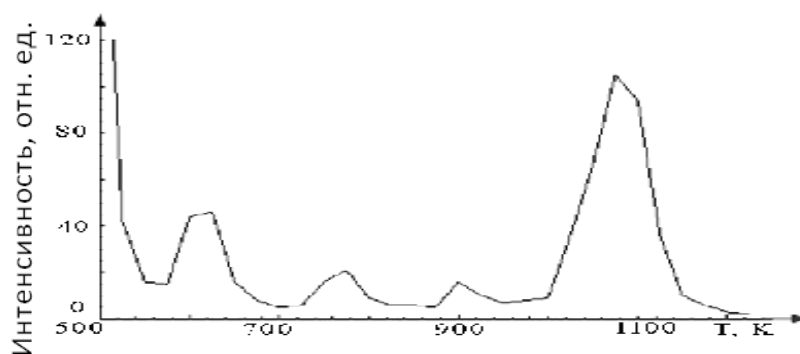


Рис. 3. Имитационный спектр ТСГВ с добавленным в модель латеральным взаимодействием



При добавлении в модель поверхностной диффузии, где энергия десорбции для всех центров 36 ккал/моль, латеральное взаимодействие равно – 2 ккал/моль и атомы стремятся занять энергетически выгодные узлы (узлы без соседей) и образуют устойчивую структуру  $C(2 \times 2)$  (рис. 4).

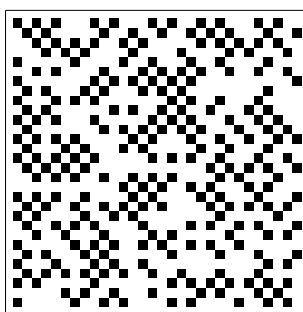


Рис. 4. Структура  $C(2 \times 2)$

Термодесорбционные пики при этом разделяются на два (рис. 5).

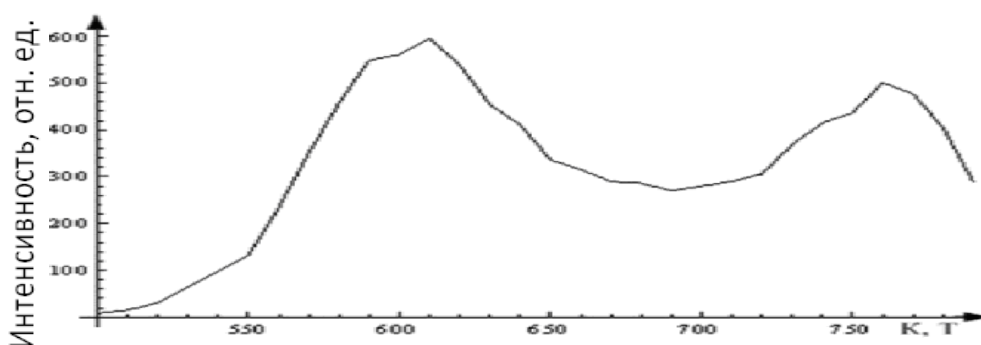


Рис. 5. Имитационный спектр ТСГВ с учетом латерального взаимодействия и диффузии на поверхности.

В четвертой трехмерной модели размер монокристалла равен  $100 \times 100 \times 10$ , поверхность однородна, энергия десорбции для всех мест на поверхности 48 ккал/моль, энергия отталкивания между ближайшими соседями – 6 ккал/моль, скорость нагрева 10 К/с, начальное покрытие 1. В этой модели не происходит диффузии водорода из объема. Она протекает только на поверхности. Получен имитационный спектр ТСГВ с двумя пиками с их максимумами на 400 К и 900 К (рис. 6).

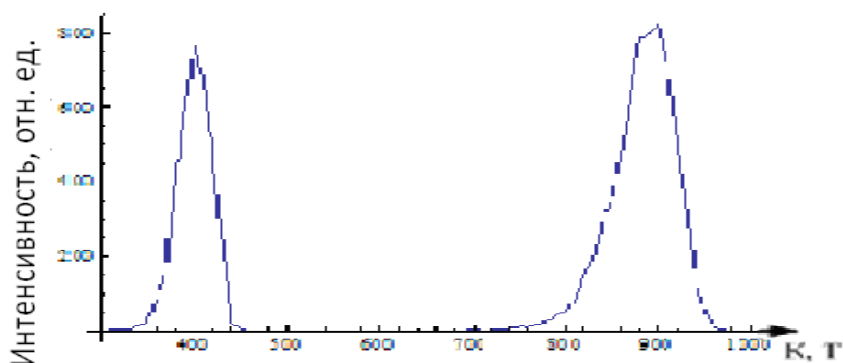


Рис. 6. Имитационный спектр ТСГВ в трехмерной модели с диффузией на поверхности

Первый пик связан с десорбцией молекул, имеющих по четыре ближних соседей. Затем идет область от 470 до 700 К, когда десорбция отсутствует. Это область идеального порядка  $C(2 \times 2)$  по всей решетке, возникает при заполнении поверхности меньше, чем на  $1/2$ , при этом заполнении атомы занимают энергетически самые выгодные узлы (узлы без соседей). Она устойчива на протяжении интервала в 330 К, так как для диффузионного перескока (образования кластера из четырех соседей) частице необходимо преодолеть отталкивание 3 соседей (18 ккал/моль). С ростом температуры интенсивность диффузии возрастает, что приводит к разрушению структуры и случайному образованию

кластеров различных размеров (от двух до четырех молекул). Ощутимая концентрация таких кластеров начинает образовываться при температуре 710К. С этой температуры начинается второй пик, уширенный и смещенный относительно последнего пика имитационного спектра.

В пятой модели (рис. 7), при включении в модель объемной диффузии форма пиков размывается, что связано с изменением ситуации на поверхности вследствие выхода вещества из объема. Имитационный спектр качественно совпадает с экспериментальными данными из рис. 2.

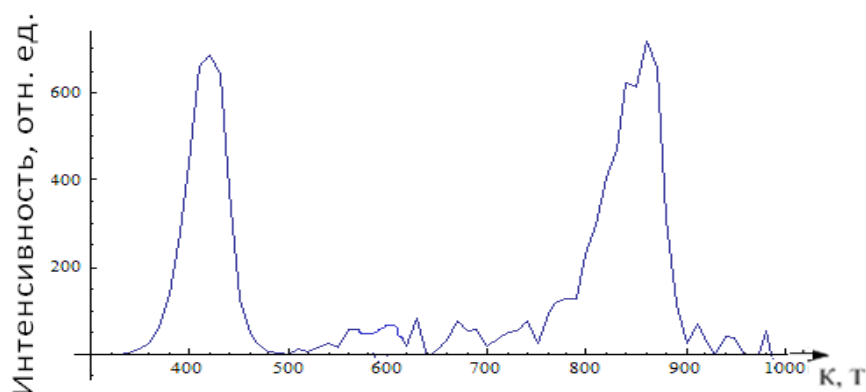


Рис. 7. Имитационный спектр ТСГВ в трехмерной модели с диффузией на поверхности и из объема.

Таблица

*Характеристики моделей*

Название модели	Энергия активации десорбции с поверхности			Энергия латерального взаимодействия (отгалкивания) между соседями		
	кэВ	ккал/моль	кДж/моль	кэВ	ккал/моль	кДж/моль
МИАС 1	1,56	36	150,84	-	-	-
Модель 2	1,56	36	150,84	0,09	2	8,38
Модель 3	1,56	36	150,84	0,09	2	8,38
Модель 4	2,08	48	201,12	0,26	6	25,14
Модель 5	2,08	48	201,12	0,26	6	25,14

**Выводы**

1. Разработана имитационная модель термостимулированного газовыделения, которая учитывает механизм элементарных стадий на атомарном уровне – латеральные взаимодействия между атомами на поверхности и диффузию атомов из объема.
2. Предложенная модель удовлетворительно описывает экспериментальные данные.

*Литература*

1. Лепехина Н.В. Исследование методом Монте-Карло некоторых элементарных физико-химических процессов на поверхности твердого тела. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 40 с.
2. Методы Монте-Карло в статической физике. – М.: Мир. – 1982. – 400 с.
3. Lombardo S.J., Bell S.T. A Monte Carlo model for the simulation of temperature-programmed desorption spectra // Surface Sci. – 1988. – P. 101-123
4. Еленин Г.Г., Семендяева Н.Л. Стохастическое моделирование реакции  $A+B_2$  в неидеальном слое адсорбата. Влияние подвижности адсорбата на скорости элементарных стадий // Математическое моделирование. – 1993. – Т.5. – С. 72-87
5. Луцевич Н.В. Исследование методом Монте-Карло некоторых физико-химических процессов на поверхности твердого тела. – Томск: Изд-во ТПУ, 2002. – 32 с.
6. Яблонский Г.С., Быков В.И., Елохин В.И. Кинетика модельных реакций гетерогенного катализа. – Новосибирск: Наука, 1983. – 221 с.
7. Сагимбаев А.А., Токтарбай С., Чистякова Н.В. Моделирование термодесорбции методом Монте-Карло // Тез. докл. межд. конф. студентов и молодых ученых. – Алматы: Мир науки, 2010. – С. 85.

---

Сагимбаев Анвар Ахметкалиевич, магистр, Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 2а, sagimbaev\_anvar@mail.ru

Токтарбай Сакен, аспирант, Казахский национальный университет, 480012, Алматы, ул. Толе би, 96

Чистякова Надежда Владимировна, кандидат физико-математических наук, кафедра общей физики, Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 2а.

Sagimbayev Anvar Akhmetkaliyevich, master, Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk, Lenin St., 2a, sagimbaev\_anvar@mail.ru

Toktarbay Saken, postgraduate, Kazakh National University, 480012, Almaty, Tole be St., 96

Chistyakova Nadezhda Vladimirovna, candidate of physical-mathematical sciences, Chair of General Physics, Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk, Lenin St., 2a.

# СОДЕРЖАНИЕ

## ХИМИЯ

<i>Котова И.Ю.</i> Фазаобразование в системе с участием молибдатов серебра, цинка, хрома .....	3
<i>Цыдытова Б.Н., Павлюк А.А.</i> Выращивание кристаллов литий-висмутового молибдата $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ В условиях низких градиентов температуры .....	6
<i>Трифонов В.А., Павлюк А.А.</i> Растворимость $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ в расплавах молибдатов лития и $\text{MoO}_3$ и особенности выращивания монокристаллов низкоградиентным методом Чохральского .....	13
<i>Хамаганова Т.Н., Хумаева Т.Г.</i> Рентгенографическое исследование двойных боратов $\text{KMe}_4(\text{BO}_3)_3$ ( $\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) ...	18
<i>Базарова Ц.Т., Чимитова О.Д., Базаров Б.Г.</i> Фазаобразование в системах $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-R}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$ ( $\text{R} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}, \text{Y}, \text{Bi}$ ) .....	21
<i>Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф. и др.</i> Система $\text{Tl}_2\text{MoO}_4\text{-Ho}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ и кристаллическая структура двойного молибдата $\text{Ho}_2\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)_7$ .....	23
<i>Субанакоев А.К., Базаров Б.Г., Чимитова О.Д., Базарова Ж.Г.</i> Поиск новых термолуминофоров на основе боратов $\text{AB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ ( $\text{A} = \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Ba}$ ) .....	28
<i>Базарова Ж.Г., Доржиева С.Г., Базаров Б.Г.</i> Новая группа тройных титано-молибдатов $\text{CsRTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$ ( $\text{R} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{In}$ ): синтез и свойства .....	32
<i>Базаров Б.Г., Гроссман В.Г., Базарова Ж.Г.</i> Новая группа нелинейно-оптических боратов состава $\text{MCSAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ( $\text{M} = \text{K}, \text{Cs}, \text{Tl}$ ) .....	36
<i>Базаров Б.Г., Гонгорова Л.И., Базарова Ж.Г.</i> Фазаобразование в тройных молибдатных системах $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-}$ $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ ( $\text{Ln} = \text{La-Lu}$ ) .....	39
<i>Кожевникова Н.М.</i> Сорбция ионов церия (III) из водных растворов природным клиноптилолитсодержащим туфом	43
<i>Рогов В.Е., Раднатаров В.Ц.</i> Исследование рабочей поверхности маслосъемных колец после применения поли- мерной добавки «ФОРУМ» .....	46
<i>Луцкая М.Р., Холхоев Б.Ч., Бурдуковский В.Ф.</i> Синтез 4,4'-окса-бис-(цианобензола) дегидратацией 4,4'-дикарбоксамидофенилоксида хлористым тиоилом .....	48
<i>Шаулина Л.П., Соболева И.Н., Ермакова Т.Г. и др.</i> Исследование кинетики сорбции хлорокомплекса палладия (II) сорбентами на основе 1-винил-1,2,4-триазола .....	51
<i>Сизых М.Р., Батоева А.А.</i> Фотогальванохимическая очистка сточных вод от красителей .....	56
<i>Дашинамжилова Э.Ц.</i> Токсичность фенольных растворов после обработки пероксидом водорода в присутствии Fe-монтмориллонита .....	58
<i>Замана Л.В.</i> Новые данные по термальным водам района Баунтовского источника (Северное Забайкалье) и динамика его гидрогеохимических показателей .....	60
<i>Ульзетуева И.Д., Хахинов В.В.</i> Гидрохимические исследования содово-соленых озер Забайкалья в зимний период	64
<i>Суворова В.А., Абидуева Е.Ю.</i> Условия среды обитания и распространение алкалофильных бактерий-деструкторов в минеральных озёрах Забайкалья и Монгольского плато .....	67
<i>Раднагуруева А.А., Лаврентьева Е.В., Намсараев Б.Б.</i> Гидрохимические и физико-химические условия среды обитания микроорганизмов в гидротермах Забайкалья .....	69
<i>Каишак Е.С., Данилова Э.В.</i> Биохимическая характеристика целлюлозоразлагающих бактерий гидротерм Хойто-гол .....	73
<i>Шаргаева О.В., Каишак Е.С., Бархутова Д.Д.</i> Гидрохимическая характеристика местообитаний аэробных термофильных бактерий и их численность .....	76
<i>Зайцева С.В., Цыренова Д.Д., Калашников А.М., Дамбаев В.Б.</i> Гидрохимическая и микробиологическая характеристика щелочного Большереченского источника .....	80
<i>Колосов Р.В., Бурюхаев С.П.</i> Физико-химическая и микробиологическая характеристика льда озера Белое .....	83
<i>Нуждов Р.А., Тараскин В.В., Раднаева Л.Д., Урбазаева С.Д.</i> Природные газы Усть-Селенгинской впадины .....	86
<i>Павлов И.А., Раднаева Л.Д.</i> Физико-химические характеристики экстракта околоплодной пленки кедрового ореха ( <i>Pinus Sibirica Du Tour</i> ) .....	89
<i>Эрдэнэчимэг Д., Дорж Д.</i> Влияние концентрации тиокарбамида, ионов меди на тиокарбамидное выщелачивание золота и серебра .....	91
<i>Буянтуева Л.Б., Дамбаев В.Б., Дамдинсүрэн Б. и др.</i> Изотопный состав углерода почвенных и растительных образцов степных пастбищ Центральной Азии .....	94
<i>Болормаа О., Нарантэсэг С., Бурмаа Б. и др.</i> Элементный анализ рентгено-флуоресцентным методом волос людей, больных вирусным гепатитом и циррозом печени .....	98
<i>Bolormaa O., Tsuji M., Muraо S. and Ochirkhuyag B.</i> Leachability of arsenic by sediments in Boroо area, Mongolia .....	102

## МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

<i>Могнонов Д.М., Аюрова О.Ж., Буянтуев С.Л. и др.</i> Строительные композиционные полимерные материалы для использования в холодном климате .....	108
<i>Лайдабон Ч.С., Дамбаев Ж.Г., Ковалевский В.Н. и др.</i> Обоснование физических основ буровзрывного способа для получения строительных материалов из природного камня .....	111
<i>Базаров Б.Г., Чинсух У., Норжинбадам С., Санжаасурен Р. и др.</i> Суперпластификаторы на основе отходов угледобывающей и деревообрабатывающей промышленности при производстве строительных материалов .....	113

<i>Ханхасаева С.Ц., Дашинамжилова Э.Ц., Брызгалова Л.В.</i> Оценка свойств глины Загустайского месторождения для применения в производстве строительных материалов .....	117
<i>Храмов А.Н.</i> Новое качество показателя контрастности при оценке раскрываемости ценных компонентов в процессе измельчения руд .....	119
<i>Хардаев П.К., Дамдинова Д.Р., Смирнягина Н.Н. и др.</i> Легкие бетоны на основе малоцементных вяжущих с использованием активированных закристаллизованных перлитов .....	123
<i>Урханова Л.А., Балханова Е.Д., Хахинов В.В.</i> Эффективные ячеистые бетоны с использованием отходов теплоэнергетики .....	127
<i>Танганов Б.Б., Багаева Т.В., Бубеева И.А. и др.</i> Чувствительная установка для измерения теплопроводности строительных и сыпучих материалов, тары и упаковок .....	131
<i>Хахинов В.В.</i> Строительные композиционные материалы на основе полиамидобензимидазолов .....	135
<i>Иванов И.А., Сергеев Б.К.</i> Физико-химические процессы в бетоне монолитных конструкций .....	137

## ФИЗИКА

<i>Сандитов Б.Д., Сангадиев С.Ш.</i> Вывод уравнения вязкости в рамках модели возбужденного состояния .....	140
<i>Сангадиев С.Ш.</i> Энергия возбуждения атома в стеклах .....	141
<i>Сандитов Б.Д.</i> Флуктуационный объем и параметр Грюнайзера в области перехода жидкость-стекло .....	145
<i>Сангадиев С.Ш., Сандитов Б.Д., Шагдаров В.Б. и др.</i> Физический смысл параметров уравнения Бартенева для зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения .....	148
<i>Шагдаров В.Б., Батлаев Д.З., Сангадиев С.Ш., Мункуева С.Б.</i> О природе скачка коэффициента теплового расширения стекол при переходе жидкость-стекло .....	151
<i>Батлаев Д.З., Сангадиев С.Ш., Мантатов В.В. и др.</i> Критическое смещение атома и коэффициент Пуассона неорганических стекол .....	154
<i>Насонов А.Д., Лагуткина Е.В., Голубь П.Д. и др.</i> Исследование динамических механических свойств полибисмалеинимидов .....	157
<i>Бетеньков Ф.М., Насонов А.Д., Голубь П.Д.</i> Исследование криогенной деструкции высоконаполненных эластомерных полимерных материалов .....	160
<i>Беломестных В.Н., Теслева Е.П.</i> Акустические, упругие и ангармонические свойства твердых растворов с промежуточной валентностью $Sm_{1-x}Tm_xS$ .....	164
<i>Коваленко А.А., Грязнов А.С.</i> К методике измерения продольной и поперечной скоростей ультразвука в листовых материалах .....	170
<i>Доржиев Б.Ч., Очиров О.Н.</i> Исследование отражающих свойств лиственного леса на частоте 10 ГГц .....	172
<i>Дембелова Т.С., Бадмаев Б.Б., Макарова Д.Н. и др.</i> Вязкость воды при малых градиентах скорости течения .....	175
<i>Юмोजапова Н.В., Архинчиев В.Е.</i> Эффективные диффузионные уравнения дробного порядка: обобщенный закон Фика и асимптотические решения .....	178
<i>Малакеева М.Ю., Архинчиев В.Е.</i> Механизм протекания и распределение токов и полей в средах с границами в условиях квантового эффекта Холла .....	185
<i>Гантимуров А.Г.</i> Интерпретация формулы $E=mc^2$ на основе уравнения Гельберта-Эйнштейна для заряженных равновесных образований .....	192
<i>Герман Е.И., Цыдыпов Ш.Б., Гладких А.А. и др.</i> Применение нестационарной динамики к обоснованию проблемы переходов жидкость-стекло .....	195
<i>Цыдытов Ш.Б., Пурбуева М.М., Герман Е.И. и др.</i> Термостимулированные токи в мелкодисперсных трехкомпонентных силикатных стеклах .....	198
<i>Щербаченко Л.А., Донской В.И., Карнаков В.А. и др.</i> Фазовые и структурные переходы в микроразмерных водных плёнках в неравновесных гетерогенных системах .....	202
<i>Щербаченко Л.А., Донской В.И., Шурыгина Н.А. и др.</i> Структурно-фазовые переходы в дисперсных неоднородных системах при наличии электроконтактного взаимодействия разнородных компонентов .....	208
<i>Бороноев В.В., Гармаев Б.З.</i> Исследование статистической модели информативных точек пульсовой волны .....	217
<i>Бороноев В.В., Омпоков В.Д., Гармаев Б.З.</i> Оценка функции когерентности пульсовых сигналов при многоканальной пульсометрии .....	219
<i>Бороноев В.В., Гармаев Б.З., Омпоков В.Д.</i> Корреляция спектральных и статистических характеристик пульсового сигнала при заболеваниях сердца .....	221
<i>Бороноев В.В., Омпоков В.Д., Павлов А.Е.</i> Спектральный анализ variability сердечного ритма по пульсовой волне при нагрузочных пробах .....	223
<i>Буянтуев С.Л., Кондратенко А.С.</i> Исследование удельной поверхности углей, обработанных электродуговой плазмой, с помощью модели полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета, Теллера .....	226
<i>Сазимбаев А.А., Токтарбай С., Чистякова Н.В.</i> Моделирование термостимулированного газовыделения водорода из металла методом Монте-Карло .....	230

# CONTENS

## CHEMISTRY

<i>Kotova I.Yu.</i> Phase formation in the system involving silver, zinc and chromium molybdates .....	3
<i>Tsydyпова B.N., Pavlyuk A.A.</i> Growth of single crystals lithium-bismuth molybdate, $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ , under low temperature conditions .....	6
<i>Trifonov V.A., Pavlyuk A.A.</i> Solubility of $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ in flux of lithium molybdates and $\text{MoO}_3$ and growth specificity of single crystals by Czochralski method at low temperature gradient .....	13
<i>Khamaganova T.N., Khumaeva T.G.</i> X-ray investigation of double borates $\text{KMe}_4(\text{BO}_3)_3$ (Me = Sr, Ba) .....	18
<i>Bazarova Ts.T., Chimitova O.D., Bazarov B.G.</i> Phase formation in $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-R}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$ (R=Al, Cr, Fe, Sc, In, Y, Bi) systems .....	21
<i>Grossman V.G., Bazarov B.G., Klevtsova R.F. et al.</i> $\text{Ti}_2\text{MoO}_4\text{-Ho}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ system and crystal line structure of double molybdate $\text{Ho}_2\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)_7$ .....	23
<i>Subanakov A.K., Bazarov B.G., Chimitova O.D. et al.</i> Search of new thermoluminophors on the basis of $\text{AB}_4\text{O}_7$ :Dy borates (A=Mg, Sr, Ca, Cd, Ba) .....	28
<i>Bazarova Z.G., Dorzhieva S.G., Bazarov B.G.</i> New group of triple titan-molybdates $\text{CsRTi}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$ (R = Fe, Cr, In): synthesis and properties .....	32
<i>Bazarov B.G., Grossman V.G., Bazarova Zh.G.</i> New group of nonlinear optical borates of $\text{MCsAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ composition (M = K, Cs, Tl) .....	36
<i>Bazarov B.G., Gongorova L.I., Bazarova Zh.G.</i> Phase formation in triple molibdate systems $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (Ln = La-Lu) .....	39
<i>Kozhevnikova N.M.</i> Sorption of cerium (III) ions from aqueous solutions by natural clinoptilolite-containing tuff .....	43
<i>Rogov V.E., Radnatarov V.Ts.</i> Study of the working surface of oil scraper rings after application of polymeric additive "FORUM".....	46
<i>Lutckaya M.R., Kholkhoev B.Ch., Burdukovsky V.F.</i> Synthesis of 4,4'-oxa-bis-(cyanobenzene) by dehydration of 4,4'-dicarboxamidodiphenyloxide using thionyl chloride .....	48
<i>Shaulina L.P., Soboleva I.N., Ermakova T.G. et al.</i> The investigation of palladium (II) chloro-complex sorbtion kinetic by sorbents on the basis of 1-vinyl-1,2,4-triazol .....	51
<i>Sizykh M.R., Batoeva A.A.</i> Photogalvanochemical waste water treatment for dyes .....	56
<i>Dashinamzhilova E.Ts.</i> The toxicity of phenol solutions after treatment with wet peroxide oxidation in the presence of Fe-montmorillonite .....	58
<i>Zamana L.V.</i> New data on thermal waters of Baunt spring area (north Transbaikalia) and dynamics of its hydrogeochemical indexes .....	60
<i>Ulzetueva I.D., Khakhinov V.V.</i> Hydrochemical investigations of soda-saline lakes of Transbaikalia in winter period .....	64
<i>Suvorova V.A., Abidueva E.Yu.</i> The environmental conditions and distribution of alkaliphilic bacteria-destructors in mineral lakes Transbaikalia and Mongolia plateau .....	67
<i>Radnagurueva A.A., Lavrentieva E.V., Namsaraev B.B.</i> Hydrochemical and physical-chemical conditions of microorganisms habitat in hydrotherms of Zabaikalie .....	69
<i>Kashkak E.S., Danilova E.V.</i> Biochemical characteristics of cellulose-fermenting bacteria of hydrotherms Khoito-gol .....	73
<i>Shargaeva O.V., Kashkak E.S., Barkhutova D.D.</i> The hydrochemical characteristics of aerobic thermophilic bacteria habitats and their amount .....	76
<i>Zaitseva S.V., Tsyrenova D.D., Kalashnikov A.M. et al.</i> Hydrochemical and microbiological characteristics of alkaline Bolsherechensky spring .....	80
<i>Kolosov R.V., Buryukhaev S.P.</i> Physical-chemical and micribiological ice characteristics of lake Beloe .....	83
<i>Nuzhdov R.A., Taraskin V.V., Urbazaeva S.D. et al.</i> Natural gases of the Ust-Selenga depression .....	86
<i>Pavlov I.A., Radnaeva L.D.</i> Physical-chemical characteristics of cedar nuts husk extract ( <i>Pinus Sibirica Du Tour</i> ) .....	89
<i>Erdenechimeg D., Dorzh D.</i> Influence of the concentration of tiocarbamide, copper ions on tiocarbamide alkali extraction of gold and silver .....	91
<i>Buyantueva L.B., Dambaev V.B., Damdinsuren B. et al.</i> Carbon isotope composition of soil and rangelands of Central Asia vegetation .....	94
<i>Bolormaa O., Narantsetseg S., Burmaa B. et al.</i> Human hair elemental analysis of patients with viral hepatitis and liver cirrhosis by X-ray fluorescence method .....	98
<i>Болормаа О., Цужу М., Мурао С., Очирхуяг Б.</i> Выщелачивание мышьяка донными осадками в районе Бороо, Монголия .....	102

## MATERIAL SCIENCE

<i>Mogonov D.M., Ayurova O.Zh., Buyantuev S.L. et al.</i> Building composite polymeric materials for use in cold climate... ..	108
<i>Laydabon C.S., Dambaev Zh.G., Kovalevsky V.N. et al.</i> Physical justification of blast-hole drilling method of building materials extraction from natural stone .....	111
<i>Bazarov B.G., Chinsookh U., Norjinbadam S. et al.</i> Superplasticizing additives based on the mining and lumbering wastes during building materials production .....	113
<i>Khankhasaeva S.Ts., Dashinamzhilova E.Ts., Bryzgalova L.V.</i> Evaluation of clay properties of Zagustayskoe deposit for use in the manufacture of building materials .....	117
<i>Khramov A.N.</i> New quality of contrast indicator during valuable components detection assessment while reducing ore ... ..	119

<i>Khardaev P.K., Daminova D.R., Smirnyagina N.N. et al.</i> Light concretes on the basis of small-quantity cement binders with the use of activated crystallised perlites .....	123
<i>Urkhanova L.A., Balkhanova E.D., Khakhinov V.V.</i> Effective gas concretes with the use of heating power engineering waste products .....	127
<i>Tanganov B.B., Bagaeva T.V., Bubeeva I.A. et al.</i> Sensitive plant for measurement of thermal conductivity of building and loose materials, packaging and packing .....	131
<i>Khakhinov V.V.</i> Building compositional materials based on polyamidobenzimidazoles.....	135
<i>Ivanov I.A., Sergeev B.K.</i> Physical-chemical processes in the concrete of monolithic constructions.....	137

## PHYSICS

<i>Sanditov B.D., Sangadiev S.Sh.</i> Derivation of viscosity equations of the excited states models.....	140
<i>Sangadiev S.Sh.</i> Excitation energy of atom in glasses .....	141
<i>Sanditov D.S.</i> Fluctuation volume and Gruneisen parameter in liquid-glass transition .....	145
<i>Sangadiev S.Sh., Sanditov B.D., Shagdarov V.B. et al.</i> The physical meaning of Bartenev equation for the dependence of glass transition temperature on the cooling rate .....	148
<i>Shagdarov V.B., Batlaev D.Z., Sangadiev S.Sh. et al.</i> On the nature of coefficient jump of thermal expansion of glasses in the liquid-glass transition.....	151
<i>Batlaev D.Z., Sangadiev S.Sh., Mantatov V.V. et al.</i> Critical displacement of atom and Poisson ratio of inorganic glasses .....	154
<i>Nasonov A.D., Lagutkina E.V., Golub P.D. et al.</i> The investigation of dynamic mechanical properties of polybismaleinimids .....	157
<i>Betenkov F.M., Nasonov A.D., Golub P.D.</i> Study of cryogenic destruction of highly filled elastomeric polymer materials .....	160
<i>Belomestnykh V.N., Tesleva E.P.</i> Acoustic, elastic and anharmonic properties of solid solutions with mixed valence $\text{Sm}_{1-x}\text{Tm}_x\text{S}$ .....	164
<i>Kovalenko A.A., Gryaznov A.S.</i> Methodology to measure the speed of ultrasound longitudinal and shear waves in plate materials .....	170
<i>Dorzhiev B.Ch., Ochirov O.N.</i> Investigation of deciduous wood reflecting properties at frequency of 10 GHz .....	172
<i>Dembelova T.S., Badmaev B.B., Makarova D.N. et al.</i> Viscosity of water at low velocity gradients of flow .....	175
<i>Yumozhapova N.V., Arkhincheev V.E.</i> Effective diffusion equations of fractional order: generalized Fick of Law and the asymptotic solutions .....	178
<i>Malakeeva M.Yu., Arkhincheev V.E.</i> Mechanism of flow and distribution of electric currents and fields under limited conditions of quantum Hall effect .....	185
<i>Gantimurov A.G.</i> Interpretation of $E=mc^2$ formula on the basis of Gilbert-Einstein equation for charged balanced formations .....	192
<i>Herman E.I., Tsidipov Sh.B., Gladkikh A.A. et al.</i> Application of time-dependent dynamics to the justification of the problem of liquid-amorphous transitions .....	195
<i>Tsidipov Sh.B., Purbueva M.M., Herman E.I. et al.</i> Thermo-stimulated currents in finely dispersed three-componential silica glasses .....	198
<i>Shcherbachenko L.A., Donskoy V.I., Karnakov V.A. et al.</i> Phase and structural transitions in microsized water films in disbalanced heterogeneous systems .....	202
<i>Shcherbachenko L.A., Donskoy V.I., Shurigina N.A. et al.</i> Structural and phase transitions in dispersed heterogeneous systems in the presence of electric-interaction of heterogeneous components .....	208
<i>Boronoyev V.V., Garmaev B.Z.</i> Research of the statistical model of pressure signal components .....	217
<i>Boronoyev V.V., Ompokov V.D., Garmaev B.Z.</i> Estimation of pulse waves coherence function in multichannel sphygmography .....	219
<i>Boronoyev V.V., Garmaev B.Z., Ompokov V.D.</i> The correlation of spectral and statistical features of sphygmographic signal during cardiac diseases .....	221
<i>Boronoyev V.V., Ompokov V.D., Pavlov A.E.</i> Spectral analysis of the heart rate variability at loading tests .....	223
<i>Buyantuev S.L., Kondratenko A.S.</i> Investigation of coals specific surface, processed by electroarc plasma with the help of Brunauer, Emmet, Teller polymolecular adsorption model .....	226
<i>Sagimbayev A.A., Toktarbay S., Chistyakova N.V.</i> Simulation of the thermostimulated gas release of hydrogen from metal by monte-carlo method .....	230

---

Научное издание

В Е С Т Н И К  
БУРЯТСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
УНИВЕРСИТЕТА

Выпуск 3

ХИМИЯ И ФИЗИКА

Свидетельство о регистрации  
ПИ №ФС77–36152 от 06 мая 2009 г.  
Федеральная служба по надзору в сфере связи,  
информационных технологий  
и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

В авторской редакции

Подписано в печать 29.03.12. Формат 60 × 84 1/8.  
Усл. печ. л. 27,9. Уч.-изд. л. 18,69. Тираж 1000. Заказ 62.

Издательство Бурятского госуниверситета  
670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а  
riobsu@gmail.com