

Научный журнал

Учредители
ФГБУ ДВО РАН
ФГБУНО ЦНБ ДВО РАН

Журнал основан в 1932 г.
Издание прекращено в 1939 г.,
возобновлено в 1990 г.

ВЕСТНИК

ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО
ОТДЕЛЕНИЯ

РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ
НАУК

6 (214). 2020

СОДЕРЖАНИЕ

ДВНЦ АН СССР – 50 лет [От главного редактора]	5
Химические науки	
<i>Синтез, структура и свойства комплексных соединений</i>	
М.В. БЕЛОБЕЛЕЦКАЯ, Н.И. СТЕБЛЕВСКАЯ, М.А. МЕДКОВ. Комплексообразование РЗЭ с полидентатными органическими лигандами	7
<i>Физикохимия поверхности и наноразмерных систем</i>	
Н.С. САЕНКО, А.М. ЗИАТДИНОВ. Аппроксимация профилей рентгеновской дифракции термически восстановленных наноструктурированных производных оксида графена	17
А.М. ЗИАТДИНОВ. Спектроскопия комбинационного рассеяния наноразмерных сотовидных углеродных структур	27
А.С. ГНЕДЕНКОВ, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, В.С. ФИЛОНИНА, Д.В. МАШТАЛЯР, В.С. ЕГОРКИН, С.В. ГНЕДЕНКОВ. Коррозионная деградация биорезорбируемого сплава Mg–0,8Ca в среде культивирования клеток млекопитающих	41
<i>Перспективные материалы</i>	
Ю.В. МАРЧЕНКО, Л.Н. ИГНАТЬЕВА, И.Г. МАСЛЕННИКОВА, В.К. ГОНЧАРУК. Формирование стекол и стеклокерамик в системе $\text{TeO}_2\text{-BaZrF}_6\text{-NaPO}_3$	50
В.И. САЛДИН, В.В. СУХОВЕЙ. Термодинамические свойства додекагидро- <i>клозо</i> -додекабората 2,4,6-триамино-1,3,5-триазина	56
Н.А. ДИДЕНКО, Е.И. ВОЙТ, К.А. САЯНКИНА. Переход $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и характер структурных превращений	61
<i>Химия окружающей среды и химическая технология</i>	
С.В. ЧУСОВИТИНА, Н.И. СТЕБЛЕВСКАЯ, Н.В. ПОЛЯКОВА, Е.А. ЖАДЬКО. Распределение микроэлементов в органах и тканях трех видов камбал залива Петра Великого (Японское море)	70
В.С. ФИЛОНИНА, К.В. НАДАРАИА, А.С. ГНЕДЕНКОВ, И.М. ИМШИНЕЦКИЙ, Д.В. МАШТАЛЯР, И.Е. ВЯЛЫЙ, В.С. ЕГОРКИН, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, С.В. ГНЕДЕНКОВ. Ускоренные климатические испытания композиционных покрытий на сплаве алюминия AMg3 в условиях соляного тумана	78
Д.В. МАШТАЛЯР, К.В. НАДАРАИА, Е.А. БЕЛОВ, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, С.В. ГНЕДЕНКОВ. Изменение свойств композиционных покрытий в ходе климатических испытаний в камере соляного тумана	84
О.Д. АРЕФЬЕВА, Е.С. СЕДИНКИНА, Л.А. ЗЕМНУХОВА, К.В. СМИЦКИХ. Эколого-экономическая оценка комплексной схемы переработки рисовой шелухи	91
О.Н. ЦЫБУЛЬСКАЯ, Т.В. КСЕНИК, А.А. ЮДАКОВ, А.А. КИСЕЛЬ, В.Ф. ПАВЛОВ. Экспериментальное получение олеофильных материалов на основе отходов рудного сырья	99
<i>Биоорганическая химия</i>	
Н.П. МИЩЕНКО, С.А. ФЕДОРЕЕВ, Н.В. КРЫЛОВА, В.А. СТОНИК. Молекулярно-биологические и биомедицинские исследования в ДВО РАН: новые результаты и дальнейшие перспективы изучения морских природных соединений	109

Научная смена

С.Н. СУЧКОВ. Влияние электротоковых характеристик процесса формирования на свойства ПЭО-покрытий, получаемых на магниевом сплаве МА8 в потенциодинамическом режиме 116

Юбилей

В.И. СЕРГИЕНКО, М.Б. ШТЕЦ. 100 лет Тихоокеанской научной ассоциации 124

Авторский указатель статей, опубликованных в 2020 году 147

Главный редактор вице-президент РАН академик РАН В.И. СЕРГИЕНКО

Заместитель главного редактора В.С. ЖЕРДЕВ

Ответственный секретарь Л.А. РУСОВА

Редакционная коллегия:

акад. РАН А.В. АДРИАНОВ	– научный руководитель (президент) Национального научного центра морской биологии им. А.В. Жирмунского ДВО РАН, Владивосток
акад. РАН В.А. АКУЛИЧЕВ	– научный руководитель Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичёва ДВО РАН, Владивосток
чл.-корр. РАН Д.Л. АМИНИН	– зав. лабораторией Тихоокеанского института биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН, Владивосток
акад. РАН П.Я. БАКЛАНОВ	– научный руководитель Тихоокеанского института географии ДВО РАН, Владивосток
д-р биол. наук В.Ю. БАРКАЛОВ	– главный научный сотрудник Федерального научного центра биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии ДВО РАН, Владивосток
акад. РАН В.В. БОГАТОВ (зам. главного редактора)	– главный ученый секретарь ДВО РАН, Владивосток
чл.-корр. РАН С.Ю. БРАТСКАЯ	– зав. лабораторией Института химии ДВО РАН, Владивосток
чл.-корр. РАН Б.А. ВОРОНОВ	– научный руководитель Института водных и экологических проблем ДВО РАН, Хабаровск
чл.-корр. РАН С.В. ГНЕДЕНКОВ	– директор Института химии ДВО РАН, Владивосток
чл.-корр. РАН А.А. ГОНЧАРОВ	– главный научный сотрудник Федерального научного центра биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии ДВО РАН, Владивосток
акад. РАН Е.И. ГОРДЕЕВ	– научный руководитель Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский
акад. РАН М.А. ГУЗЕВ	– директор Института прикладной математики ДВО РАН, Владивосток
акад. РАН Г.И. ДОЛГИХ	– зам. директора по научным вопросам Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичёва ДВО РАН, Владивосток
д.г.-м.н. О.В. ДУДАРЕВ	– главный научный сотрудник Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичёва ДВО РАН, Владивосток
акад. РАН Ю.Н. ЖУРАВЛЁВ	– главный научный сотрудник Федерального научного центра биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии ДВО РАН, Владивосток
д.х.н. А.И. КАЛИНОВСКИЙ	– главный научный сотрудник Тихоокеанского института биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН, Владивосток
чл.-корр. РАН А.Г. КЛЫКОВ	– зав. отделом Федерального научного центра агроботехнологий Дальнего Востока им. А.К. Чайки, Уссурийск
чл.-корр. РАН П.В. КРЕСТОВ	– директор Ботанического сада-института ДВО РАН, Владивосток
акад. РАН Ю.Н. КУЛЬЧИН	– научный руководитель Института автоматизации и процессов управления ДВО РАН, Владивосток
акад. РАН В.Л. ЛАРИН	– научный руководитель Института истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока ДВО РАН, Владивосток
д.б.н. А.С. ЛЕЛЕЙ	– зав. лабораторией Федерального научного центра биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии ДВО РАН, Владивосток
д.г.-м.н. Ю.А. МАРТЫНОВ	– зав. лабораторией Дальневосточного геологического института ДВО РАН, Владивосток
акад. РАН П.А. МИНАКИР	– научный руководитель Института экономических исследований ДВО РАН, Хабаровск
д.х.н. А.Г. МИРОЧНИК	– зав. лабораторией Института химии ДВО РАН, Владивосток
д.г.-м.н. А.Ю. ОЗЕРОВ	– директор Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский
чл.-корр. РАН Ю.М. ПЕРЕЛЬМАН	– зам. директора по научной работе Дальневосточного научного центра физиологии и патологии дыхания, Благовещенск
д.ф.-м.н. С.В. ПРАНЦ	– зав. отделом Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичёва ДВО РАН, Владивосток
акад. РАН В.А. СТОНИК	– научный руководитель Тихоокеанского института биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН, Владивосток
чл.-корр. РАН Е.Я. ФРИСМАН	– главный научный сотрудник Института комплексного анализа региональных проблем ДВО РАН, Биробиджан
акад. РАН А.И. ХАНЧУК	– научный руководитель Дальневосточного геологического института ДВО РАН, Владивосток
д.г.-м.н. Р.Б. ШАКИРОВ	– зам. директора по научной работе Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичёва ДВО РАН, Владивосток

Scientific journal

Founders

Far East Branch of RAS

Central Scientific Library, FEB RAS

The journal was found in 1932

The publication was discontinued in 1939,
was resumed in 1990

VESTNIK

OF THE FAR EAST BRANCH

OF THE RUSSIAN
ACADEMY
OF SCIENCES

6 (214). 2020

CONTENTS

50th anniversary of the Far Eastern Scientific Center, USSR Academy of Sciences [From Chief Editor]	5
Chemical sciences	
<i>Synthesis, structure and peculiarities of complex compounds</i>	
M.V. BELOBELETSKAYA, N.I. STEBLEVSKAYA, M.A. MEDKOV. Complex formation of REEs with polydentate organic ligands	7
<i>Physicochemistry of surface and nanoscaled systems</i>	
N.S. SAENKO, A.M. ZIATDINOV. The approximation of X-ray diffraction profiles of thermally reduced nanostructured derivatives of graphene oxide	17
A.M. ZIATDINOV. Raman spectroscopy of nanoscale honeycomb carbon structures	27
A.S. GNEDENKOV, S.L. SINEBRYUKHOV, V.S. FILONINA, D.V. MASHTALYAR, V.S. EGORKIN, S.V. GNEDENKOV. Corrosion degradation of Mg–0.8Ca bioresorbable alloy in the mammalian cell culture medium	41
<i>Advanced materials</i>	
Yu.V. MARCHENKO, L.N. IGNATIEVA, I.G. MASLENNIKOVA, V.K. GONCHARUK. Formation of glasses and glass ceramics in the $\text{TeO}_2\text{–BaZrF}_6\text{–NaPO}_3$ system	50
V.I. SALDIN, V.V. SUKHOVEY. Thermodynamic properties of the 2,4,6-triamine-1,3,5-triazine dodecahydro- <i>closo</i> -dodecaborate	56
N.A. DIDENKO, E.I. VOIT, K.A. SAYANKINA. Transition of $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ to $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and patterns of structural transformations	61
<i>Environmental chemistry and chemical technology</i>	
S.V. CHUSOVITINA, N.I. STEBLEVSKAYA, N.V. POLYAKOVA, E.A. ZHAD'KO. Distribution of trace elements in organs and tissues of three species of flounder from the Peter the Great Gulf (the Sea of Japan)	70
V.S. FILONINA, K.V. NADARAIA, A.S. GNEDENKOV, I.M. IMSHINETSKY, D.V. MASHTALYAR, I.E. VYALIY, V.S. EGORKIN, S.L. SINEBRYUKHOV, S.V. GNEDENKOV. Accelerated climatic testing of composite coatings on AMg3 aluminum alloy in salt spray medium	78
D.V. MASHTALYAR, K.V. NADARAIA, E.A. BELOV, S.L. SINEBRYUKHOV, S.V. GNEDENKOV. Change in the properties of composite coatings during climatic tests in a salt spray chamber	84
O.D. AREFIEVA, E.S. SEDINKINA, L.A. ZEMNUKHOVA, K.V. SMITSKIH. Ecological and economic assessment of the integrated rice husk processing scheme	91
O.N. TSYBULSKAYA, T.V. KSENIK, A.A. YUDAKOV, A.A. KISEL, V.F. PAVLOV. Experimental production of oleophilic materials based on ore wastes	99
<i>Bioorganic chemistry</i>	
N.P. MISHCHENKO, S.A. FEDOREEV, N.V. KRYLOVA, V.A. STONIK. Molecular-biological and biomedical investigations in FEB RAS. Some modern results and perspectives of the marine natural products studies	109
New scientific personnel	
S.N. SUCHKOV. Influence of electric current characteristics of the formation process on the properties of PEO-coatings, obtained on MA8 magnesium alloy in potentiodynamic mode	116

Anniversaries

V.I. SERGIENKO, M.B. SHTETS. 100-th anniversary of the Pacific Science Association 124

Author index of articles published in 2020 147

Chief Editor V. I. SERGIENKO, Academician, Vice-President of RAS

Deputy Chief Editor V.S. ZHERDEV

Executive Secretary L.A. RUSOVA

Editorial staff:

- | | |
|---|---|
| A.V. ADRIANOV, Academician of RAS | – Research Supervisor (President), A.V. Zhirmunsky National Scientific Center of Marine Biology, FEB RAS, Vladivostok |
| V.A. AKULICHEV, Academician of RAS | – Research Supervisor, V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, Vladivostok |
| D.L. AMININ, Corresponding Member of RAS | – Chief of Laboratory, G.B. Elyakov Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, FEB RAS, Vladivostok |
| P.Ya. BAKLANOV, Academician of RAS | – Research Supervisor, Pacific Geographical Institute, FEB RAS, Vladivostok |
| V.Y. BARKALOV, Doctor of Biological Sciences | – Principal Researcher, Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity, FEB RAS, Vladivostok |
| V.V. BOGATOV, Academician of RAS (Deputy Chief Editor) | – Chief Scientific Secretary, FEB RAS, Vladivostok |
| S.Yu. BRATSKAYA, Corresponding Member of RAS | – Chief of Laboratory, Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok |
| G.I. DOLGIKH, Academician of RAS | – Deputy Director for Research, V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, Vladivostok |
| O.V. DUDAREV, Doctor of Geological-Mineralogical Sciences | – Chief Researcher, V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, Vladivostok |
| E.Ya. FRISMAN, Corresponding Member of RAS | – Chief Researcher, Institute of Complex Analysis of Regional Problems, FEB RAS, Birobidzhan |
| S.V. GNEDENKOV, Corresponding Member of RAS | – Director, Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok |
| A.A. GONCHAROV, Corresponding Member of RAS | – Chief Researcher, Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity, FEB RAS, Vladivostok |
| E.I. GORDEEV, Academician of RAS | – Research Supervisor, Institute of Volcanology and Seismology, FEB RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky |
| M.A. GUZEV, Academician of RAS | – Director, Institute of Applied Mathematics, FEB RAS, Vladivostok |
| A.I. KALINOVSKY, Doctor of Chemistry | – Principal Researcher, G.B. Elyakov Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, FEB RAS, Vladivostok |
| A.I. KHANCHUK, Academician of RAS | – Research Supervisor, Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok |
| P.V. KRESTOV, Corresponding Member of RAS | – Director, Botanical Garden-Institute, FEB RAS, Vladivostok |
| A.G. KLYKOV, Corresponding Member of RAS | – Head of the Department, Federal Scientific Center of Agrobiotechnology in the Far East named after A.K. Chaika, Ussuriysk |
| Yu.N. KULCHIN, Academician of RAS | – Research Supervisor, Institute of Automation and Control Processes, FEB RAS, Vladivostok |
| V.L. LARIN, Academician of RAS | – Research Supervisor, Institute of History, Archaeology and Ethnography of the Peoples of the Far East, FEB RAS, Vladivostok |
| A.S. LELEJ, Doctor of Biological Sciences | – Chief of Laboratory, Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity, FEB RAS, Vladivostok |
| Yu.A. MARTYNOV, Doctor of Geological-Mineralogical Sciences | – Chief of Laboratory, Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok |
| P.A. MINAKIR, Academician of RAS | – Research Supervisor, Economic Research Institute, FEB RAS, Khabarovsk |
| A.G. MIROCHNIK, Doctor of Chemistry | – Chief of Laboratory, Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok |
| A.Yu. OSEROV, Doctor of Geological-Mineralogical Sciences | – Director, Institute of Volcanology and Seismology, FEB RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky |
| Yu.M. PERELMAN, Corresponding Member of RAS | – Deputy Director for Science, Far Eastern Scientific Center of Physiology and Pathology of Respiration, Blagoveshchensk |
| S.V. PRANTS, Doctor of Physical-Mathematical Sciences | – Head of the Department, V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, Vladivostok |
| R.B. SHAKIROV, Doctor of Geological-Mineralogical Sciences | – Deputy Director for Research, V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, Vladivostok |
| V.A. STONIK, Academician of RAS | – Research Supervisor, G.B. Elyakov Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, FEB RAS, Vladivostok |
| B.A. VORONOV, Corresponding Member of RAS | – Research Supervisor, Institute of Water and Ecological Problems, FEB RAS, Khabarovsk |
| Yu.N. ZHURAVLEV, Academician of RAS | – Chief Researcher, Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity, FEB RAS, Vladivostok |

Уважаемые коллеги!

Поздравляю вас с полувековой годовщиной со дня образования Дальневосточного научного центра! Созданный во Владивостоке постановлением Президиума Академии наук СССР в октябре 1970 года, он ознаменовал начало принципиально нового этапа становления и развития академической науки на Дальнем Востоке.

Напомню, что основу ДВНЦ АН СССР составили восемь институтов, входивших ранее в структуру Дальневосточного филиала Сибирского отделения АН СССР. Это Дальневосточный геологический институт, Биолого-почвенный институт, Институт биологически активных веществ, Институт биологии моря во Владивостоке, Институт вулканологии на Камчатке и три комплексных научно-исследовательских института – в Хабаровске, Магадане и Южно-Сахалинске. Их главными задачами на тот момент были накопление знаний о регионе, описание и инвентаризация его природных ресурсов.

Создание ДВНЦ происходило в сложной для Советского Союза геополитической обстановке на его тихоокеанских рубежах. Обострение отношений с Китаем актуализировало задачи экономического освоения восточных территорий страны, укрепления их военно-политической безопасности, поддержания экономической и социальной стабильности. Фундаментальная наука должна была сыграть в решении этих проблем одну из главных ролей. Глубокое изучение природных и человеческих ресурсов региона, разработка технологий и предложения для их эффективного использования в интересах самого Дальнего Востока и всей страны – этого ожидало от ученых региона советское правительство, выделяя немалые ресурсы и лучшие кадры для новой академической структуры, создаваемой на Дальнем Востоке. Одновременно ДВНЦ был призван стать интеллектуальным ядром региона, аккумулируя в себе знания, научный и образовательный потенциалы, координируя все научные исследования в регионе и тесно взаимодействуя при этом с ведущими советскими и мировыми центрами науки.

Выполнил ли ДВНЦ АН СССР поставленные перед ним задачи? С позиции сегодняшнего дня можно с уверенностью сказать, что выполнил! В первые три года в структуре Центра было организовано, помимо выше перечисленных, еще семь институтов: во Владивостоке – Институт химии, Институт автоматизации и процессов управления с вычислительным центром, Институт истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока, Тихоокеанский институт географии, Тихоокеанский океанологический институт; в Хабаровске – Институт тектоники и геофизики, в Магадане – Институт биологических проблем Севера. Кроме того, в 1976 г. в Хабаровске был создан Институт экономических исследований.

На Дальний Восток в институты Центра в то время устремились сотни и тысячи молодых, амбициозных ученых-энтузиастов, лучшие из которых стали со временем крупными учеными и организаторами науки, докторами наук, пополнили ряды членов АН СССР, а затем РАН. Академики В.И. Ильичев, А.В. Жирмунский, Г.Б. Еляков, М.А. Агеев, А.А. Воронов и многие другие основали в институтах ДВНЦ свои научные школы и воспитали новое поколение ученых, в том числе коренных дальневосточников.

Виктор Евгеньевич Васьяковский, который в 1971–1974 гг. занимал пост главного ученого секретаря ДВНЦ АН СССР, любил вспоминать, как однажды в отсутствие первых руководителей ему пришлось срочно, в течение нескольких дней, расписать по институтам 700 (!) новых ставок научных сотрудников, которые выделила для Центра Академия наук СССР. Этот факт дает некоторое представление о том, с какой интенсивностью пополнялись штаты вновь образованных институтов и какие средства выделяло на это государство. Но несравнимо большие деньги выделялись в то время на новое научное оборудование, капитальное строительство и создание научно-исследовательского флота, организацию исследований, в том числе морских экспедиций.

В 1973 г. в структуре ДВНЦ был создан ОНИФ – Отдел научно-исследовательского флота, который стал заниматься обеспечением морских научных экспедиций на научно-исследовательских судах. К моменту реорганизации ДВНЦ в Дальневосточное отделение АН СССР в 1987 г. практически каждый дальневосточный академический институт, проводивший морские исследования, был обеспечен своим судном. У ТИБОХ это был НИС «Профессор Богоров» (позднее его сменил «Академик Опарин»), у Института химии – НИС «Профессор Гагаринский», у сахалинского ИМГиГ – НИС «Морской геофизик», у камчатского Института вулканологии – НИС «Вулканолог» и т.д. Некоторые из НИС ДВНЦ АН СССР имели неограниченный район плавания, что позволяло проводить исследования в самых отдаленных уголках Мирового океана и получать выдающиеся научные результаты.

Итоги первого десятилетия работы ДВНЦ АН СССР были обобщены в Постановлении ЦК КПСС 1980 г. «О деятельности Дальневосточного научного центра Академии наук СССР по развитию фундаментальных и прикладных исследований, повышению их эффективности и внедрению научных достижений в народное хозяйство». В нем отмечалось, что результаты фундаментальных исследований, полученные институтами ДВНЦ в области геологии и геофизики, послужили основой для открытия ряда месторождений благородных и цветных металлов, а также редкоземельных элементов. Изучение землетрясений, вулканической деятельности, строения дна Тихого океана и гидрофизических процессов позволило уточнить карты сейсмического районирования Дальнего Востока и раскрыть закономерности динамики водных масс океана. Физиологически активные вещества, полученные биохимиками из флоры и фауны Мирового океана, были использованы для создания уникальных препаратов, применяемых в медицине. На основе исследований экономических и социальных проблем Дальнего Востока был подготовлен ряд рекомендаций по хозяйственному развитию этого района, освоению восточной зоны Байкало-Амурской магистрали. Цикл работ по истории, археологии и этнографии Дальнего Востока позволил во многом по-новому взглянуть на факты истории Дальневосточного региона, этапы его освоения и народы, его населяющие.

Успехи дальневосточных ученых дали возможность руководству Академии наук СССР обратиться в Правительство страны с предложением о дальнейшем развитии дальневосточной академической науки. В результате в 1980 г. было принято Постановление Совета Министров СССР «О мерах по укреплению материальной базы исследований, улучшению жилищных и культурно-бытовых условий работников Дальневосточного научного центра Академии наук СССР», в котором предусматривались мероприятия по дальнейшему развитию ДВНЦ. В соответствии с ним в составе ДВНЦ АН СССР в 1980–1984 гг. было образовано еще пять институтов. В Благовещенске в 1980 г. появился Амурский комплексный научно-исследовательский институт, в Хабаровске в 1981 г. – Вычислительный центр, а в 1983 г. – Институт горного дела, во Владивостоке в том же 1983 г. – Институт экономики океана, а на Камчатке в 1987 г. – Институт космофизических исследований и распространения радиоволн. В состав ДВНЦ было также включено Специальное конструкторское бюро средств автоматизации морских исследований (СКБ САМИ) в Южно-Сахалинске.

В 1987 г. темпы развития академической науки на Дальнем Востоке, заданные ДВНЦ АН СССР, потребовали его преобразования в Дальневосточное отделение АН СССР. И сегодня, оглядываясь назад, можно с уверенностью сказать, что 17-летний период деятельности ДВНЦ был не просто успешным и плодотворным для дальневосточной науки, он заложил мощный фундамент – интеллектуальный, материальный, организационный, обеспечивающий устойчивое развитие научно-образовательного комплекса на Дальнем Востоке на многие годы вперед.

Большинство из нас – ветеранов дальневосточной науки – вспоминают время Дальневосточного научного центра как самый счастливый, самый яркий и поучительный этап в своей жизни, в своей научной карьере.

Сегодня я от всего сердца желаю, чтобы опыт по созданию новых институтов, открытию новых научных направлений, организации новых научных экспедиций, массовому привлечению научных кадров на Дальний Восток нам еще пригодился.



*Председатель Дальневосточного отделения РАН
академик РАН В.И. СЕРГИЕНКО*

М.В. БЕЛОБЕЛЕЦКАЯ, Н.И. СТЕБЛЕВСКАЯ, М.А. МЕДКОВ

Комплексообразование РЗЭ с полидентатными органическими лигандами

Исследовано комплексообразование европия и тербия с полифункциональными органическими соединениями – β-дикетонами, органическими кислотами. Состав комплексов изучен экстракционным методом, ИК и люминесцентной спектроскопией.

Установлено, что при экстракции РЗЭ смешанными экстрагентами идет эффективное комплексообразование РЗЭ в органической фазе. Показана возможность синтеза из насыщенных экстрактов разнолигандных координационных соединений РЗЭ, выделены индивидуальные кристаллические комплексы.

Ключевые слова: европий, тербий, полифункциональные соединения, ИК и люминесцентная спектроскопия.

Complex formation of REEs with polydentate organic ligands. M.V. BELOBELETSKAYA, N.I. STEBLEVSKAYA, M.A. MEDKOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

The complex formation of europium and terbium with polyfunctional organic compounds: β-diketones, organic acids were investigated. The composition of the complexes was studied by extractive method, infrared and luminescent spectroscopy.

It was established that during the extraction of REE by mixed extractants there is an effective complex formation of REE in the organic phase. The possibility of synthesis of different ligand coordination compounds of REE from saturated extracts was shown and individual crystalline complexes were isolated.

Key words: europium, terbium, polyfunctional compounds, infrared and luminescent spectroscopy.

Фотофизические свойства ионов лантанидов нашли широкое применение в различных технологических и научно-исследовательских областях – от разработки передовых оптических и светопреобразующих устройств [7, 10] до получения биоизображений [8, 20] и лечения онкологических заболеваний методом фотодинамической терапии [4, 19].

Слабые коэффициенты поглощения f–f-переходов в ионах РЗЭ преодолеваются путем введения соответствующих органических лигандов в их координационную сферу (хорошо известный «антенный эффект»). Органические лиганды поглощают энергию и переводят ее в возбужденные состояния ионов РЗЭ [11, 14].

Одним из наиболее изученных в комплексах с ионами Ln³⁺ является класс β-дикетонатов [12, 13, 24]. Эти лиганды могут действовать как бидентатные благодаря своему делокализованному заряду или быть связаны с одним, двумя или тремя дополнительными нейтральными лигандами. Наиболее часто используемыми вспомогательными лигандами являются пиридин, бипиридин, этилендиамин и фенантролин [18]. Редкоземельные трехвалентные ионы, будучи скоординированными с β-дикетонатными лигандами, способны давать комплексы с высоким общим квантовым выходом излучения более 70 % [9, 21], что связано с эффективным внутримолекулярным переносом энергии лиганд → Ln³⁺, который в значительной степени зависит от разности энергий между донорным и акцепторным состояниями [15].

*БЕЛОБЕЛЕЦКАЯ Маргарита Витальевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, СТЕБЛЕВСКАЯ Надежда Ивановна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, МЕДКОВ Михаил Азарьевич – доктор химических наук, заведующий лабораторией (Институт химии ДВО РАН, Владивосток).

*E-mail: rita@ich.dvo.ru

Наибольшее развитие получили исследования свойств именно комплексных соединений Eu^{3+} из-за простоты интерпретации штарковского расщепления уровней [13] и большего практического применения в связи с высокой интенсивностью люминесценции для аналитических целей. Интерес к люминесцирующим координационным соединениям Tb^{3+} возрос в связи с поиском новых тонкопленочных электролюминесцентных материалов [16]. В связи с этими обстоятельствами наиболее актуальными и востребованными являются сведения о процессах комплексообразования в экстракционных системах именно европия и тербия, которые и были выбраны объектами исследования в данной работе.

На образовании комплексных соединений лантанидов с S-, N- или O-содержащими лигандами основаны экстракционные процессы отделения и группового разделения РЗЭ как в технологических схемах их получения, так и в ядерной энергетике [2]. Несмотря на кажущуюся простоту традиционных методик синтеза комплексных соединений РЗЭ взаимодействием солей лантанидов и органических лигандов из водных или водно-органических растворов, в реакционной смеси одновременно протекают процессы гидратации, гидролиза, комплексообразования. Для получения воспроизводимых результатов и выделения из реакционной смеси комплексных соединений определенного состава необходимо строго поддерживать концентрацию раствора, порядок и скорость смешения реагентов, их соотношение, рН, учитывать природу растворителя, температуру и другие параметры.

Использование экстракции для синтеза смешанно-лигандных комплексных соединений РЗЭ может быть в некоторых случаях предпочтительнее традиционных методик. При этом достигается сокращение числа стадий процесса синтеза, улучшается воспроизводимость условий синтеза и появляется возможность выделения индивидуальных комплексных соединений, получение которых затруднено, например, из-за плохой растворимости органического комплексообразующего соединения или преждевременного гидролиза соли РЗЭ. Исследование комплексообразования европия и тербия с полидентатными лигандами в многокомпонентных экстракционных системах представляет не только практический, но и теоретический интерес.

В данной работе изучено комплексообразование смешанно-лигандных комплексов РЗЭ и продемонстрирована возможность использования экстракционных процессов для их синтеза.

Экспериментальная часть

В качестве исходной водной фазы использовали нитратные или хлоридные растворы, содержащие $6,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л европия или $6,29 \cdot 10^{-3}$ моль/л тербия, а также переменные количества акрилаида (ААм), фенантролина (ФЕН) и трис-(гидрокси-метил)-аминометана (ТГМАМ), аминокислот. Экстракцию проводили бензолными растворами экстрагентов: бензойной кислоты (БК), трибутилфосфата (ТБФ), ацетилацетона (АА), дифенилгуанидина (ДФГА), трифенилфосфиноксида (ТФФО), дибензоилметана (ДБМ), теноилтрифторацетона (ТТА), гексафторацетилацетона (ГФАА). Необходимое значение рН водной фазы, равное 7, создавали добавлением водного раствора аммиака либо ТГМАМ. Значение рН водной фазы контролировали при помощи рН-метра Radelkis OP-211/1. Экстракцию проводили при температуре (20 ± 2) °С при интенсивном перемешивании фаз на механическом встряхивателе Shaker-358S в течение 30 мин при соотношении органической и водной фаз, равном 1 : 1. Коэффициенты распределения рассчитывали с поправкой на изменение объема фазы. Европий и тербий в водной фазе определяли атомно-абсорбционным, рентгенофлуоресцентным и комплексометрическими методами. Концентрацию аминокислот рассчитывали после определения в водных растворах аминного азота общепринятым спектрофотометрическим способом. Спектры низкотемпературной люминесценции экстрактов записывали на спектрометре СДЛ-1 при 77 К. Рентгенограммы образцов пиролиза экстрактов регистрировали на

дифрактометре ДРОН-2,0 в Cu- и K α -излучении. ИК-спектры записывали на спектрометре Specord IR-75.

Квантовохимические расчеты проводились с использованием квантовохимической программы GAMESS методом DFT в базе 321G. Для полной оптимизации геометрии был использован функционал плотности B3LYP.

Результаты и их обсуждение

В химии комплексных соединений РЗЭ принципиальное значение имеет рН среды, от которого зависит характер реакции комплексообразования и тип образующихся комплексов. При проведении реакций комплексообразования необходимо, чтобы величина рН реакционной смеси, при которой образуются комплексные соединения, не превышала величину рН образования гидроксидов РЗЭ. В связи с этим перспективным представляется использование водорастворимых органических соединений, участвующих в образовании экстрагирующихся комплексов РЗЭ и одновременно поддерживающих эффективное значение рН водной фазы. К таким соединениям относится трис-(гидроксиметил)-аминометан (ТГМАМ), содержащий одну амино- и три гидроксильные группы.

При введении ТГМАМ в водные нитратные растворы европия и тербия коэффициенты распределения европия возрастают с ростом концентрации ТГМАМ, что позволяет сделать заключение об образовании хорошо экстрагирующихся комплексов РЗЭ с ТГМАМ. Взаимодействие европия с ТГМАМ подтверждается также данными ИК и люминесцентной спектроскопии экстрактов [5]. Зависимости коэффициентов распределения европия и тербия от концентрации ТГМАМ в водной фазе при экстракции бензолом, бензольными растворами БК и ТБФ приведены на рис. 1.

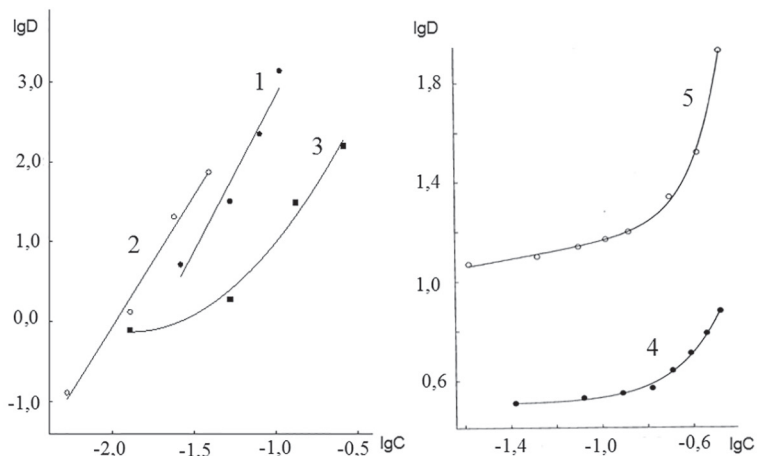


Рис. 1. Экстракция бензольными растворами ТБФ европия (1) и тербия (5), БК европия (3) и тербия (4) и бензолом европия (2) от концентрации ТГМАМ. Исходные концентрации, моль/л: Eu = $6,6 \cdot 10^{-3}$; ТБФ = 1,8 (1, 5); БК = 0,123 (3); БК = $8,2 \cdot 10^{-3}$ (4); Tb $^{3+}$ = $6,29 \cdot 10^{-3}$

Установлено, что при экстракции тербия из водных растворов в присутствии ТГМАМ бензольным раствором АА в органическую фазу извлекается комплексное соединение с соотношением компонентов Tb : АА : ТГМАМ = 1 : 1 : 1. В водных растворах хлоридов РЗЭ Cl $^{-}$ -ионы не входят в первую координационную сферу иона лантаноида, однако при рН > 5 в ближайшем окружении Ln $^{3+}$ в равной мере присутствуют как аква-, так и хлорид-ионы. С учетом соотношения компонентов Tb : АА : ТГМАМ = 1 : 1 : 1 и характерного для лантаноидов координационного числа можно предположить, что при экстракции бензольным

раствором АА в присутствии в водной фазе ТГМАМ аква-ионы замещаются на молекулы указанных лигандов, и в органическую фазу извлекается смешанно-лигандный комплекс состава $TbCl_2AATGMAm$.

Исследование экстракции смешанных комплексных соединений европия в присутствии акриламида (ААм) представляет отдельный интерес в связи с хорошей растворимостью акриламида в воде и тем самым с возможностью введения его в водную фазу и образованием комплексов, хорошо извлекающихся в органическую фазу. Теоретический интерес к амидам как к объектам фундаментального исследования вызван, кроме того, тем, что в их молекулах присутствуют два электронодонорных центра – атомы карбонильного кислорода и аминного азота, электронное взаимодействие между которыми обеспечивает молекулам амидов значительные дипольные моменты и уникальные физико-химические свойства.

На рис. 2 представлены некоторые из полученных экстракционных зависимостей. С ростом концентрации ААм коэффициенты распределения европия возрастают (рис. 2, кривая 1), однако это не может однозначно свидетельствовать об образовании в водной фазе координационных соединений европия с акриламидом, так как бензольный раствор ТБФ экстрагирует сам акриламид из водной фазы в отсутствие европия и, следовательно, рост коэффициентов распределения европия может быть обусловлен изменением состава органической фазы.

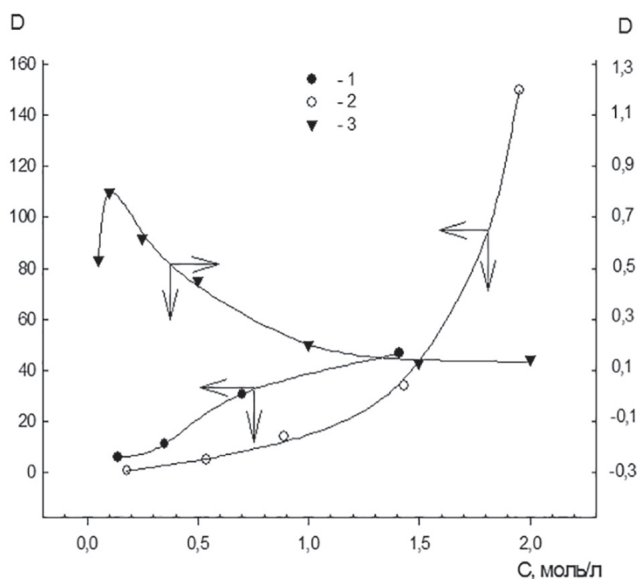


Рис. 2. Экстракция европия из нитратных растворов бензольными растворами ТБФ (1, 2) и БК (3) в зависимости от исходной концентрации ААм (1, 3) и ТБФ (2). Исходные концентрации, моль/л: $C_{Eu^{3+}} = 0,033$; $C_{AAm} (2) = 1,41$; $C_{ТБФ} (1) = 1,79$; $C_{БК} (1) = 0,123$; pH – 7

Европий из нитратных растворов экстрагируется ТБФ в виде комплекса, содержащего три молекулы ТБФ [22]. Экстракционными методами установлено, что при экстракции европия ТБФ из нитратных растворов, содержащих ААм, в состав смешанно-лигандного комплекса входят две молекулы ТБФ. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что европий экстрагируется в виде комплексного соединения, содержащего в своем составе одновременно ТБФ и ААм. О переходе ААм из водной фазы в органическую свидетельствует ИК-спектр бензольного раствора ТБФ после контакта с водным раствором ААм. В спектре этого раствора, так же как и в спектре экстракта европия, присутствует интенсивная

узкая полоса поглощения с максимумом при 1690 см^{-1} , отвечающая колебаниям амидной группы (I амидная полоса).

Сравнительный анализ ИК-спектров свободного акриламида, экстракта ТБФ и акриламида в присутствии и в отсутствие европия показал наличие одновременного смещения полос поглощения валентных колебаний как группы NH, так и C=O-группы акриламида в низкочастотную область. При этом смещение полос поглощения валентных колебаний C=O-группы акриламида в экстрактах с европием более значительное ($\sim 5\text{--}10 \text{ см}^{-1}$), что может свидетельствовать о координации акриламида к европию через атом кислорода.

При экстракции европия бензойной кислотой в присутствии акриламида наблюдается незначительный синергический эффект (рис. 2, кривая 3), что свидетельствует о комплексобразовании европия с БК и ААм.

Ионы РЗЭ образуют тройные комплексные соединения с β -дикетонами или неорганическими и органическими кислотами и 1,10-фенантролином [6]. Вхождение 1,10-фенантролина в молекулу комплексных соединений европия способствует лучшей передаче энергии возбуждения от органической части молекулы иону РЗЭ, что приводит к значительному увеличению интенсивности люминесценции европия. В водных растворах нитратов при $\text{pH} > 5$ в первой координационной сфере Eu^{3+} в равной мере находятся аква- и нитрат-ионы, а в присутствии ФЕН или АА аква-ионы замещаются на молекулы указанных лигандов, и в водной фазе образуются смешанные тройные комплексы состава $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{ФЕН}$ или $\text{Eu}(\text{NO}_3)_x\text{AA}_y$, где x и y принимают значения от 1 до 3 в зависимости от концентрации лигандов [3]. О переходе при экстракции бензолом в органическую фазу комплексного соединения $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{ФЕН}$ свидетельствует рост коэффициентов распределения европия с увеличением концентрации ФЕН в водной фазе. Кроме того, факт образования в органической фазе комплексного соединения именно такого состава подтверждается данными люминесцентной спектроскопии. Для экстрактов, полученных при экстракции европия бензолом из нитратных растворов в присутствии ФЕН, регистрируется довольно интенсивная характерная для иона Eu^{3+} люминесценция в области ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2$) переходов, максимум которой приходится на полосу $\sim 16\,390 \text{ см}^{-1}$. Характер расщепления полос и распределения интенсивностей в спектре люминесценции данного экстракта при 77 К свидетельствует о переходе в органическую фазу комплексного соединения состава $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{ФЕН}$. Комплексы состава, аналогичного $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{ФЕН}$, выделены из органической фазы в кристаллическом виде.

Экстракция комплексных соединений европия из нитратных растворов бензольными растворами АА и ДБМ в присутствии ТФФО также характеризуется синергическим эффектом. В указанных экстракционных системах в органическую фазу извлекаются смешанные комплексные соединения европия с АА и ТФФО, в которых содержится по две молекулы каждого лиганда. С учетом нейтральности комплексного соединения и координационного числа иона европия в составе комплекса при экстракции из водного раствора нитрата европия должна быть нитратогруппа.

Добавление в бензольные растворы ацетилацетона как ДФГА, так и ДП приводит к образованию смешанно-лигандных комплексов тербия при экстракции из хлоридных растворов. Поскольку для РЗЭ в экстракционных системах с β -дикетонами и нейтральными лигандами (L) характерно образование смешанных комплексных соединений состава $\text{Ln}(\beta)^3 \cdot x\text{L}$, где $x = 1$ или 2, и при экстракции АА из водных хлоридных растворов возможно постепенное замещение аква-ионов, можно предположить, что в органическую фазу извлекаются при экстракции из хлоридных растворов смесью АА+ДП и АА+ДФГА в бензоле смешанные комплексы $\text{TbCl}_x(\text{AA})^{3-x} \cdot 2\text{ДП}$ или $\text{TbCl}_x(\text{AA})^{3-x} \cdot 2\text{ДФГА}$, где x принимает значения от 1 до 3 в зависимости от концентрации лигандов. Следует отметить, что многообразие взаимодействий в обсуждаемых экстракционных системах Tb^{3+} -ТГМАМ-АА-ДП(ДФГА) обуславливает трудности в однозначном определении состава экстрагирующихся соединений тербия.

Для понимания механизма экстракции в многокомпонентных экстракционных системах РЗЭ, как и для направленного синтеза смешанных β -дикетонатов РЗЭ с заданными свойствами, необходимы сведения о конкурирующей способности исходных ацидолигандов. На основании полученных нами данных исследования смешанного комплексобразования РЗЭ с β -дикетонами и нейтральными лигандами установлена зависимость устойчивости комплексов с β -дикетонами от донорных свойств нейтральных лигандов: ДИП \geq ФЕН $>$ ТФФО $>$ ТОФО $>$ ТБФ.

Интерес к координационным соединениям европия с аминокислотами связан с возможностями замены им биогенных металлов с последующим использованием спектральных свойств иона европия как люминесцирующего зонда. Информация о способах координации аминокислот в комплексных соединениях, в том числе с трис- β -дикетонатами европия, имеет значение не только по причине важной биологической роли аминокислот, но и в

связи с возможностью использования β -дикетонатов РЗЭ в качестве селективных экстрагентов и эффективных мембранных носителей аминокислот – рецепторов цвиттер-ионов аминокислот [23].

Как сказано выше, при экстракции европия β -дикетонами определяющим фактором, влияющим как на показатели экстракции, так и на состав экстрагирующихся соединений, является значение рН водной фазы. В свою очередь, аминокислота в водном растворе при рН $<$ 7, а точнее близком к рI – изоэлектрической точке, представляет собой цвиттер-ион с координационно-насыщенным атомом азота $H_3N^+CHR_2COO^-$.

Коэффициенты распределения европия при экстракции АА в присутствии аминокислот

Экстракционная система, моль/л		D_{Eu}
Водная фаза	Органическая фаза, бензол	
$Eu^{3+} - 6,6 \cdot 10^{-3}$; рН = 6–7		
Глицин – $3,4 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,0	7,1
α -аланин – $3,3 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,0	6,1
Валин – $3,2 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,0	5,4
Аспарагин – $3,5 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,0	5,8
Аргинин – $3,1 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,0	3,9
Цистеин – $3,6 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,0	2,4
Гистидин – $3,4 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,0	8,3
Глутамин – $3,4 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,0	5,2
Глутаминовая к-та – $3,4 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,0	3,2
Метионин – $3,3 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,0	2,8
Орнитин – $3,0 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,0	3,1
Пролин – $3,3 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,0	9,4
Серин – $3,7 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,0	7,9

Если аминокислота содержит в боковой цепи дополнительные функциональные группы, то количество различных форм в растворе увеличивается. Для большинства аминокислот значение рН существования в растворе бетаиновой формы составляет 6–6,5. Бетаиновый азот не может координировать лантаноид, и координация осуществляется атомами кислорода карбоксильной группы. Однако при переходе к рН, равному или превышающему 7, заряд бетаинового азота понижается, и, если раньше не произойдет гидролиз европия, могут возникнуть устойчивые пятичленные металлоциклы. Очевидно, что способы координации аминокислоты будут определять и состав экстрагирующихся комплексов европия, и показатели экстракции.

Экстракцию проводили растворами β -дикетонатов – ацетилацетона, дибензоилметана, гексафторацетилацетона и теноилтрифторацетилацетона в бензоле и гексане из нитратных и хлоридных водных растворов европия в присутствии аминокислот. Коэффициенты распределения европия при экстракции АА в присутствии различных аминокислот приведены в таблице.

Экстракционными методами установлено, что в органическую фазу извлекается смешанный комплекс с соотношением компонентов $Eu : \beta$ -дикетон : Gly = 1 : 3 : 2. Об образовании разнолигандных комплексов европия с ацетилацетоном и аминокислотами

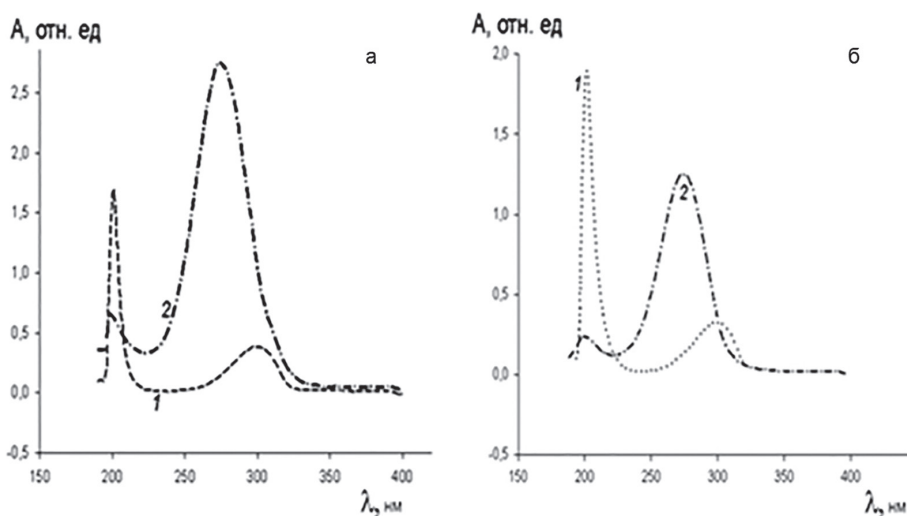


Рис. 3. Спектры поглощения: *а* – Ser (рН = 7) (1) и комплекса $\text{Eu}(\text{AA})_3(\text{Ser})_2$ (2), *б* – Pro (рН = 7) (1) и комплекса $\text{Eu}(\text{AA})_3(\text{Pro})_2$ (2)

свидетельствуют усиление интенсивности поглощения и изменения в спектрах поглощения растворов комплексов по сравнению со спектрами исходного трис-ацетилацетоната европия и аминокислоты (рис. 3). Интенсивность поглощения разнолигандного комплекса увеличивается при росте концентрации аминокислоты. Поскольку β -дикетоны являются бидентатными лигандами, а в органической фазе в данных экстракционных системах доказано образование трис- β -дикетонатов европия, то для достижения наиболее характерного координационного числа европия две молекулы глицина могут координироваться к центральному атому европия.

При этом с учетом данных исследования аналогичных экстракционных систем и того факта, что при указанных значениях рН водной фазы аминокислоты находится преимущественно в бетаиновой форме [3], можно утверждать, что глицин при образовании смешанных комплексных соединений с β -дикетонатами европия в органической фазе будет сохранять бетаиновую структуру.

Факт образования в органической фазе таких смешанных комплексных трис- β -дикетонатов европия с глицином подтверждается данными исследования экстракционных систем методами ИК и люминесцентной спектроскопии.

Так, в ИК-спектрах экстрактов с глицином появляются дополнительные полосы в области 3100 см^{-1} , характерные для поглощения валентных колебаний ионизированных аминогрупп NH_3^+ . В отличие от ИК-спектра экстрактов трис-ацетилацетоната или гексафторацетилацетоната европия, в ИК-спектрах экстракта этих β -дикетонатов с глицином присутствует также характерная для аминокислот интенсивная полоса поглощения вблизи 1300 см^{-1} [1]. Также в области $1560\text{--}1750 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются наряду с полосами поглощения, обусловленными валентными колебаниями групп (C=O) АА или ГФАА, дополнительные полосы поглощения, связанные с валентными колебаниями ионизированных карбоксильных групп (COO^-) и деформационных колебаний NH_3^+ -групп глицина. Следовательно, в исследуемых экстрактах молекулы аминокислоты при образовании смешанных соединений с β -дикетонатами европия сохраняют бетаиновую структуру, координируясь к иону европия через кислород депротонированной карбоксильной группы.

Для подтверждения состава и строения разнолигандных комплексных β -дикетонатов европия с аминокислотами, образующихся в органической фазе, было выполнено квантово-химическое моделирование геометрической структуры комплекса без учета влияния среды.

Согласно квантово-химическим расчетам при вхождении второй молекулы глицина в координационную сферу иттрия в трис-комплексах как с АА, так и с ГФАА, устойчивость комплекса повышается, а по сравнению с комплексами состава $Y : AA : Gly$ и $Y : ГФАА : Gly$ выигрыш энергии составляет соответственно 97,243 и 131,524 ккал/моль. Установлено, что молекулы глицина координируют ион лантанида кислородом депротонированной карбоксильной группы, а между NH_3^+ -группой Gly и кислородом β -дикетона образуется водородная связь.

Разнолигандные кристаллические комплексные соединения РЗЭ с β -дикетонами и аминокислотами состава $M(\beta)_3 \cdot (AK)_2$, где $M = La, Eu, Tb, Dy, Lu$; β – ГФАА или ТТА; АК-глицин, β -аланин, α -аланин, валин, норвалин, аспарагин, гистидин, пролин, серин, цистеин получены экстракцией растворами ГФАА или ТТА в гексане или бензоле из водного раствора с $pH = 6-7$ хлорида РЗЭ и аминокислоты при мольном отношении $Ln^{3+} : \beta : АК = 1 : 2 : 3$. С АА кристаллические разнолигандные соединения с аминокислотами в аналогичных условиях выделить не удалось.

Спектры люминесценции аддуктов гексафторацетилацетонатов европия $Eu(ГФАА)_3 \cdot 2AK$ состоят из одной интенсивной и трех слабых линий перехода ${}^5D_0-{}^7F_2$, трех интенсивных линий перехода ${}^5D_0-{}^7F_1$ и одиночной линии средней интенсивности ${}^5D_0-{}^7F_0$ -перехода (рис. 4, а, б). По характеру расщепления полос переходов спектры люминесценции синтезированных аддуктов отличаются от спектра дигидрата трис-гексафторацетилацетоната европия (рис. 4). Химический и спектроскопический анализ показывает, что соединения не содержат координированных молекул воды (поглощение $\nu(OH)$ в области $3400-3000\text{ см}^{-1}$ отсутствует). Изменение характера спектров люминесценции изучаемых соединений по сравнению со спектром дигидрата гексафторацетилацетоната европия указывает на изменение ближнего окружения иона Eu^{3+} , связанное с заменой молекул воды на молекулы аминокислоты. Можно предположить, что аминокислота в исследуемых соединениях выступает в качестве нейтрального лиганда, замещая две молекулы воды в координационной сфере иона Eu^{3+} . Наличие в спектрах люминесценции рассматриваемых аддуктов европия одиночной линии в области ${}^5D_0-{}^7F_0$ -перехода ($17\ 226-17\ 242\text{ см}^{-1}$) наряду с данными рентгенографического исследования указывает на однородность состава полученных соединений. Интенсивность линии ${}^5D_0-{}^7F_0$ -перехода в спектрах люминесценции исследуемых аддуктов европия больше интенсивности линии

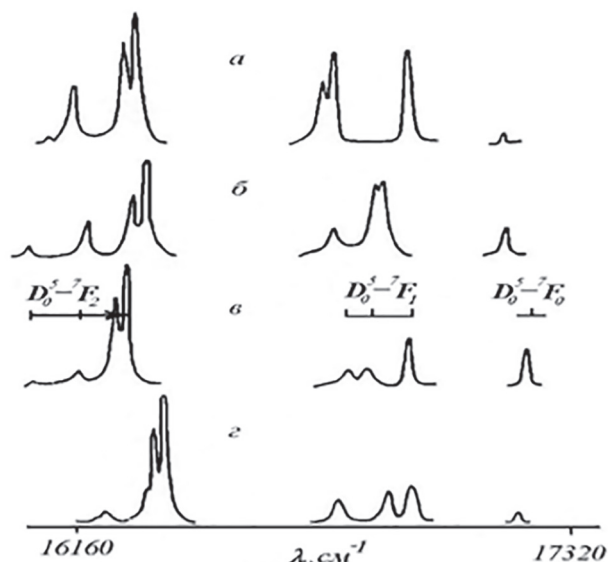


Рис. 4. Спектры люминесценции $Eu(ГФАА)_3 \cdot 2Про$ (а); $Eu(ГФАА)_3 \cdot 2Вал$ (б); $Eu(ГФАА)_3 \cdot 2(\beta-Ала)$ (в); $Eu(ГФАА)_3 \cdot 2H_2O$ (г) при 77 К (интенсивность полос ${}^5D_0-{}^7F_0,1$ -перехода по отношению к $I({}^5D_0-{}^7F_2)$ увеличена в 5 раз)

этого же перехода в спектрах $\text{Eu}(\text{ГФАА})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Это связано, по-видимому, с понижением симметрии ближайшего окружения иона Eu^{3+} при вхождении молекул аминокислоты в состав комплекса.

Лиганды, в составе молекул которых имеется несколько пар донорных групп, например 1, 2, 4, 5-бензолтетракарбоновая кислота или пиромеллитовая кислота, при взаимодействии с солью металла могут выполнять роль мостиковых, что приводит к образованию полиядерных соединений [17]. При изменении соотношения реагентов и температуры из реакционной смеси при $\text{pH} = 6$ выделены трис-хелаты европия с пиромеллитовой кислотой следующего состава: $\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3(\text{H}_2\text{O})_{16}$; $\text{Eu}_2(\text{ПМ})_3(\text{H}_2\text{O})_6$; $\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3(\text{H}_2\text{O})_9(\text{L})_m$, где L – нейтральный лиганд – ФЕН, ТФФО, ТИБФ, ТБФ; ДМФА; $m = 1; 2; 3$ для ФЕН; $m = 1$ для ТФФО и ДМФА; $m = 3$ для ТИБФ и ТБФ. Молекулярные массы полученных полиядерных соединений, рассчитанные по содержанию концевых групп, имеют значения $(8\text{--}20) \cdot 10^3$. Полихелаты европия с пиромеллитовой кислотой наибольшей молекулярной массы получаются при эквимольном соотношении реагентов.

В структуре дигидрата пиромеллитовой кислоты [17] наблюдается различие между четырьмя карбоксильными группами: среднее отклонение длин связей С–О составляет 0,091 Å (расстояния равны 1,213; 1,294; 1,209; 1,310 Å, карбоксильные группы повернуты относительно бензольного кольца соответственно на 17,9 и 74,4°). Повороты карбоксильных групп обусловлены отталкиванием кислорода соседних COOH -групп, а также образованием трехмерной сетки из водородных связей [17]. Неэквивалентность карбоксильных групп приводит к появлению в ИК-спектре дигидрата пиромеллитовой кислоты сразу нескольких характеристических частот протонированных COOH -групп в области 1615–1720 cm^{-1} . В ИК-спектрах изучаемых полихелатов европия отсутствуют полосы поглощения протонированных карбоксильных групп при 1620–1720 cm^{-1} . Кислотный лиганд в комплексе $\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ для координационного взаимодействия использует все четыре карбоксильные группы. Сложная структура полос поглощения в области валентных асимметричных $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ (1500–1590 cm^{-1}) и симметричных $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ (1360–1420 cm^{-1}) колебаний связей координированных карбоксильных групп указывает на неэквивалентность последних в изучаемых соединениях.

При облучении ультрафиолетовым светом разнолигандные полиядерные комплексы с пиромеллитовой кислотой дают интенсивную люминесценцию. Наличие в спектрах люминесценции рассматриваемых полихелатов одиночной линии в области ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_3$ -перехода (17 230–17 280 cm^{-1}) наряду с данными рентгенографического исследования указывает на однородность состава координационных центров полученных соединений, т.е. на идентичность окружения ионов Eu^{3+} в полихелатах. Наибольшим квантовым выходом обладает разнолигандный комплекс с 1,10-фенантролином.

Изучено комплексообразование европия и тербия с β -дикетонами в присутствии полифункциональных органических соединений. Установлено увеличение коэффициентов распределения РЗЭ при экстракции бензолом или хелатообразующими экстрагентами при введении в водную фазу трис-(гидроксиметил)-аминометана, участвующего в образовании экстрагирующихся комплексов РЗЭ и одновременно поддерживающего эффективное значение pH водной фазы. Выявлены экстракционные системы, характеризующиеся синергическим эффектом, установлены составы экстрагирующихся соединений. Показано, что рост коэффициентов распределения в исследованных системах обусловлен образованием хорошо экстрагирующихся разнолигандных комплексов. Исследованы составы образующихся в органической фазе комплексных соединений, из насыщенных экстрактов выделены разнолигандные комплексы.

Методами квантово-химического моделирования, ИК и люминесцентной спектроскопии определены способы координации β -дикетона и аминокислоты в разнолигандном комплексе. Установлено, что молекулы аминокислот координируют ион Eu^{3+} атомом кислорода карбоксильной группы с сохранением бетаиновой структуры, при этом NH^{3+} -группа аминокислоты посредством водородной связи взаимодействует с одним из кислородов β -дикетона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Иностранная литература, 1963. 444 с.
2. Борисова Н.Е., Сафиулина А.М., Книжников В.А., Решетова М.Д., Лизунов А.В. Комплексообразование урана (VI) и европия (III) с новыми полидентатными пинцетными лигандами в водных системах // ЖНХ. 2017. Т. 62, № 2. С. 254–259.
3. Золин В.Ф., Коренева Л.Г. Редкоземельный зонд в химии и биологии. М., 1980. 350 с.
4. Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Медков М.А. Комплексообразование европия (III) с фотодитазинном по данным люминесцентной и ИК-спектроскопии // ЖНХ. 2020. Т. 65, № 3. С. 327–333.
5. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Соппа И.В. Экстракция европия из нитратных растворов в присутствии трис-(гидроксиметил)-аминометана и исследование продуктов пиролиза экстрактов // ЖНХ. 2008. Т. 53, № 4. С. 701–704.
6. Alexander O.T., Kroon R.E., Brink A., Visser H.G. Symmetry correlations between crystallographic and photoluminescence study of ternary beta-diketonate europium(III) based complexes using 1,10-phenanthroline as the ancillary ligand // Dalton Trans. 2019. Vol. 48, N 42. P. 16074–16082.
7. Andraud C., Maury O. Lanthanide complexes for nonlinear optics: from fundamental aspects to applications // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. N 29–30. P. 4357–4371.
8. Bünzli J.C.G. Lanthanide light for biology and medical diagnosis // J. Lumin. 2016. Vol. 170, pt 3. P. 866–878.
9. Divya V., Reddy M.L.P. Visible-light excited red emitting luminescent nanocomposites derived from Eu³⁺-phenanthrene-based fluorinated β -diketonate complexes and multi-walled carbon nanotubes // J. Mater. Chem. C. 2013. N 1. P. 160–170.
10. Francis B., Nolasco M.M., Brandao P., Ferreira R.A.S., Carvalho R.S., Cremona M., Carlos L.D. Efficient Visible-Light-Excitable Eu³⁺ Complexes for Red Organic Light-Emitting Diodes // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. Iss. 14. P. 1260–1270.
11. Kisel K.S., Linti G., Starova G.L., Sizov V.V., Melnikov A.S., Pushkarev A.P., Bochkarev M.N., Grachova E.V., Tunik S.P. Syntheses, structures, and photophysical properties of eu and lu diketonates with a neutral polydentate imidazolymethanamine ligand // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. N 10. P. 1734–1743.
12. Knyazev A.A., Karyakin M.E., Romanova K.A., Heinrich B., Donnio B., Galyametdinov Y.G. Influence of lewis bases on the mesogenic and luminescent properties of homogeneous films of europium (III) tris(β -diketonate) adducts // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. N 3. P. 639–645.
13. Kovacs T.A., Felinto M.C.F.C., Paolini T.B., Ali B., Nakamura L.K.O., Teotonio E.E.S., Brito H.F., Malta O.L. Synthesis and photoluminescence properties of [Eu(dbm)₃ · PX] and [Eu(acac)₃ · PX] complexes // J. Lumin. 2018. Vol. 19, N 3. P. 98–105.
14. Lima G.B.V., Bueno J.C., da Silva A.F., Neto A.N.C., Moura R.T., Teotonio E.E.S., Malta O.L., Faustino W.M. Novel trivalent europium beta-diketonate complexes with N-(pyridine-2-yl)amides and N-(pyrimidine-2-yl)amides as ancillary ligands: photophysical properties and theoretical structural modeling // J. Lumin. 2020. Vol. 219, paper № 116884.
15. Neto A.N.C., Teotonio E.E.S., Sá G.F., Brito H.F., Legendziewicz J., Carlos L.D., Felinto M.C.F.C., Gawryszewska P., Moura R.T.Jr., Longo R.L., Faustino W.M., Malta O.L. Modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: A critical review and recent advances // Handb. Phys. Chem. Rare Earths. 2019. Vol. 56. P. 55–162.
16. Panyushkin V.T., Nikolaev A.A., Skachkov A.F., Sklyarov D.S., Sokolov M.E. Light conversion properties of thin films based on Terbium (III) 2-Phenoxylbenzoate // J. Appl. Spectrosc. 2019. Vol. 86, N 5. P. 908–911.
17. Santos L.H.R., Krawczuk A., Franco C.H.J., Diniz R. Crystal structure, vibrational frequencies and polarizability distribution in hydrogen-bonded salts of pyromellitic acid // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 2020. Vol. 76. P. 144–156.
18. Santos E.R., Freire R.O., Costa N.V.Jr., Paz F.A.A., Simone C.A., Júnior C.A., Araújo A.A.S., Nunes L.A.O., Mesquita M.E., Rodriguez M.O. Theoretical and experimental spectroscopic approach of fluorinated Ln³⁺- β -Diketonate complexes // J. Phys. Chem. A. 2010. Vol. 114, N 30. P. 7928–7936.
19. Sessler J.L., Miller R.A. Texaphyrins: New drugs with diverse clinical applications in radiation and photodynamic therapy // Biochem. Pharmacol. 2000. Vol. 59, N 7. P. 733–739.
20. Wangc X.H., Chang H.J., Xie J., Zhao B.Z., Liu B.T., Xu S.L., Pei W.B., Ren N., Huang L., Huang W. Recent developments in lanthanide-based luminescent probes // Coord. Chem. Rev. 2014. Vol. 273–274. P. 201–212.
21. Xu H., Sun Q., An Z., Wei Y., Liu X. Electroluminescence from europium (III) complexes // Coord. Chem. Rev. 2015. Vol. 293–294. P. 228–249.
22. Zhang P., Kimura T. Complexation of Eu (III) with dibutyl phosphate and tributyl phosphate // Solvent Extr. Ion Exch. 2006. Vol. 24, N 2. P. 149–163.
23. Zhang X., Xie A.D., Wu Y.W., Gao Z.H., Xie H.D. Synthesis and luminescent properties of novel red-emitting Eu (III) complexes based on alanine aliphatic derivatives with different optical rotation // Mater. Res. Exp. 2020. Vol. 7, N 2, paper № 025102.
24. Zhang L., Wang X., Zhao X.-Y. The reversible mechanofluorochromic property of an asymmetric diketonate boron complex at room temperature // J. Lumin. 2018. Vol. 202. P. 420–426.

Н.С. САЕНКО, А.М. ЗИАТДИНОВ

Аппроксимация профилей рентгеновской дифракции термически восстановленных наноструктурированных производных оксида графена

В работе представлен метод моделирования рентгеновских дифрактограмм пленок термически восстановленных наноструктурированных производных оксида графена с помощью линейной комбинации теоретических профилей порошков квазидвумерно-разориентированных несколькослойных турбостратных нанографенов (нанографитов). Метод позволяет определять относительное содержание нанографитов с различными средними размерами и числом слоев, а также функцию плотности вероятности, характеризующую долю частиц в порошке повернутых на заданный полярный угол. Предложенная процедура моделирования пригодна также для аппроксимации экспериментальных рентгенограмм любых материалов, содержащих протяженные квазидвумерно-разориентированные структуры турбостратных нанографитов.

Ключевые слова: рентгеновская дифракция, восстановленный оксид графена, полнопрофильная аппроксимация.

The approximation of X-ray diffraction profiles of thermally reduced nanostructured derivatives of graphene oxide. N.S. SAENKO, A.M. ZIATDINOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

The paper outlines the procedure of modeling X-ray diffractogram of films for thermally reduced nanostructured graphene oxide derivatives using a linear combination of the theoretical profiles for powders of quasi-two-dimensional misoriented few-layer turbostratic nanographenes (nanographites). The method allows us to determine the relative content of nanographites with various average sizes and number of layers, as well as a probability density function characterizing the fraction of particles in the powder, which is rotated by a certain polar angle. The proposed modeling procedure is also suitable for the approximation of experimental X-ray diffractograms of any materials containing extended quasi-two-dimensional misoriented structures of turbostratic nanographites.

Key words: X-ray diffraction, reduced graphene oxide, full-profile approximation.

В научной литературе под термином «оксид графена» понимают частицы графена с присоединенными по краям или внутри сотовидной углеродной сетки кислородсодержащими функциональными группами [11]. Структура и свойства оксида графена (ОГ) и его восстановленных производных зависят как от методики его синтеза, так и от режима восстановления образца [24]. Пленки термически восстановленного оксида графена (ТВОГ) в структурном аспекте представляют собой порошки квазидвумерно-разупорядоченных наноразмерных частиц графита (нанографитов) [2]. Существуют различные методики

*САЕНКО Никита Сергеевич – младший научный сотрудник, ЗИАТДИНОВ Альберт Муктасимович – заведующий лабораторией, главный научный сотрудник, доктор физико-математических наук (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: saenko@ich.dvo.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (государственное задание № 265-2019-0001).

извлечения структурной информации из рентгенограмм порошков трехмерно-разупорядоченных наноразмерных частиц графита (нанографитов) [13, 20, 22, 23]. В частности, для этих целей используют методики выделения из слаборазрешенного экспериментального профиля рентгеновской дифракции отдельных рентгеновских отражений [20, 22], а также методики нахождения наилучшей линейной комбинации теоретических профилей рентгеновской дифракции различных порошков трехмерно-разупорядоченных модельных нанографитов [13, 23]. В то же время в литературе пока нет сведений о методиках анализа рентгеновских дифрактограмм углеродных материалов, содержащих пространственно протяженные структуры квазидвумерно-разупорядоченных нанографитов. Все сказанное свидетельствует об актуальности развития методик анализа рентгенограмм таких объектов с целью извлечения базовой информации об их строении: процентном содержании нанографитов в образце, размерах нанографитов, межатомном и межплоскостном расстояниях в них, характере ориентационного распределения нанографитов в материале.

В данной работе рассматриваются рентгенограммы порошков квазидвумерно-разупорядоченных модельных нанографитов с турбостратной укладкой слоев. Авторами получены выражения для расчета удельной интенсивности когерентного рассеяния рентгеновских лучей такими порошками. Предложена схема аппроксимации рентгеновских дифрактограмм материалов, содержащих пространственно протяженные квазидвумерные структуры нанографитов с турбостратной укладкой слоев, которая апробирована на рентгенограммах пленок ТВОГ, полученных при различных температурах отжига.

Объекты и методы

Исходные пленки ОГ приготовлены по модифицированной методике Хаммерса [17, 18] с учетом имеющегося у сотрудников Института химии ДВО РАН опыта по синтезу кислородсодержащих соединений графита [3, 4, 29, 30]. Восстановление пленок ОГ осуществляли путем их отжига в атмосфере аргона при некоторой фиксированной температуре ($T_{\text{отж}}$, в градусах Цельсия; в дальнейшем из соображений удобства и краткости изложения в ряде случаев $T_{\text{отж}}$ будет приводиться в нижнем индексе аббревиатуры ТВОГ, например: ТВОГ₂₅₀). Нагрев ОГ проводили от комнатной температуры до $T_{\text{отж}}$ со скоростью $\sim 5^\circ\text{C}/\text{мин}$. После достижения желаемой $T_{\text{отж}}$ образец выдерживали при ней около 40 мин, затем охлаждали до комнатной температуры. Шаг изменения $T_{\text{отж}}$ выбирали исходя из требований решаемой задачи. Рентгеновские дифрактограммы пленок ТВОГ были записаны на приборе D8 (Bruker, ФРГ) в установке Брэгга–Брентано с источником CuK_α -излучения ($\lambda = 0,15417$ нм) в угловом диапазоне $2\theta = 5\text{--}90^\circ$ с шагом $0,1^\circ$.

Расчеты рентгенограмм порошков квазидвумерно-разупорядоченных модельных нанографенов и нанографитов, а также аппроксимация с их помощью экспериментальных профилей рентгеновских дифрактограмм пленок ТВОГ выполнены с использованием соответствующих программ для ЭВМ [5–7].

Результаты и их обсуждение

Вначале рассмотрим формы модельных нанографенов, используемые в литературе при расчетах рентгеновских дифрактограмм их порошков. Отметим, что далее будут рассматриваться только такие нанографены, которые характеризуются одинаковым межатомным расстоянием $r_{\text{C-C}}$ по всему образцу.

Б.Е. Уоррен в статье, посвященной теоретическому анализу дифрактограмм порошков модельных нанографитов с турбостратной упаковкой слоев [27], исходил из предположения, что слои имеют форму параллелограммов, ребра которых параллельны кристаллографическим осям решетки графена. При таком выборе нанографена его размер можно

охарактеризовать числом элементарных ячеек вдоль сторон параллелограмма. Р. Даймонд в работе, посвященной моделированию дифрактограмм порошков больших ароматических молекул [10], рассматривал частицы ромбической формы, ребра которых параллельны кристаллографическим осям графена. Кроме того, он использовал в расчетах дифрактограмм порошки ароматических молекул произвольной формы. За латеральные размеры таких молекул он предложил принять длину ребра нанографена ромбической формы, содержащего такое же количество атомов N , что и рассматриваемая молекула. Б.Е. Уоррен и П. Боденштейн [26] выполнили расчеты рентгенограмм порошка трехмерно-разупорядоченных нанографитов дискообразной формы с радиусом R , полагая, что площадь кругового слоя равна произведению числа элементарных ячеек $N/2$ в нем на площадь одной элементарной ячейки $3\sqrt{3}r_{c-c}^2/2$. В этом случае эффективный латеральный размер нанографена дискообразной формы определяется выражением [8]:

$$L_a = 2R = r_{c-c} \sqrt{3\sqrt{3}N/\pi}. \quad (1)$$

В теоретических расчетах часто бывает удобно использовать ряды модельных нанографенов, схемы построения которых приводятся, например, в работах [1, 14]. Эти схемы построения рядов нанографенов достаточно просты. Например, структурам бензола и коронана приписываются соответственно числа $n = 1$ и 2 . Структура, отвечающая произвольному целому положительному числу n , образуется из структуры с параметром $n-1$ путем добавления одного замкнутого ряда бензольных колец по ее периферии. Такой подход пригоден для построения рядов модельных нанографенов на основе молекул пирена [1, 15], нафталина, фенолена [8] и других бензоидных полициклических ароматических углеводородов.

Модельные нанографены, построенные по вышеописанной схеме на основе молекулы бензола, обладают осью симметрии шестого порядка и по этой причине имеют наилучшую дискообразную форму среди других модельных нанографенов, построенных на основе бензоидных полициклических ароматических углеводородов. Поскольку в модельных нанографенах, построенных на основе этой молекулы, число атомов $N = 6n^2$, то их эффективный латеральный размер L_a , определенный по формуле (1) будет пропорционален n . Следовательно, латеральный размер модельных нанографенов по ряду на основе бензола при фиксированном межатомном расстоянии растёт равномерно с n .

В работе рассматриваются модельные нанографиты, которые представляют собой стопку из M идентичных нанографенов, расположенных параллельно и на одинаковом расстоянии d друг от друга [26, 27]. Очевидно, толщина такого нанографита равна

$$L_c = (M - 1) \cdot d. \quad (2)$$

Кроме того, мы считали, что модельные нанографиты имеют дискообразную форму с вращательно-случайной (турбостратной) укладкой нанографенов вокруг оси диска. Такой модельный нанографит характеризуется четырьмя параметрами: числом атомов в нанографене, числом нанографенов в нанографите, межатомным расстоянием в нанографене и межслоевым расстоянием в нанографите. В расчетах рассматривались однослойные ($M = 1$) и многослойные ($M = 2 \div 9$) нанографены, построенные на основе молекулы бензола. Отдельный слой содержал от 6 до 2400 атомов углерода. Межатомное расстояние в нанографене варьировалось от 0,1391 до 0,1491 нм с шагом 0,01 нм, а межслоевое расстояние в нанографите – от 0,335 до 0,395 нм с шагом 0,01 нм. Размеры частиц определяли по формулам (1) и (2).

Далее рассмотрим когерентное рассеяние рентгеновских лучей с длиной волны λ на порошке квазидвумерно-разупорядоченных модельных турбостратных нанографитов. Ориентацию частиц по отношению к направлению падающих рентгеновских лучей зададим углами Эйлера. Будем полагать, что повороты нанографитов на различные азимутальные углы α и γ равновероятны, а доля частиц, повернутых на полярный угол β , задается функцией плотности вероятности $W(\beta)$. Кроме того, будем считать, что слои

в каждом нанографите повернуты вокруг оси диска на произвольный угол φ . Затем по аналогии со схемами расчетов, изложенными в работах [13, 16, 26, 28], запишем общее выражение для удельной интенсивности когерентного рассеяния рентгеновских лучей на одном нанографите и выполним его усреднение по всем углам Эйлера, характеризующим пространственную ориентацию наночастицы, а также по углу φ . В результате этих элементарных математических операций получим следующее выражение для удельной интенсивности когерентного рассеяния рентгеновских лучей порошком квазидвумерно-разупорядоченных турбостратных нанографенов:

$$I_{\text{coh}}(s) = f^2(s) \left(1 + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \int_0^{\pi} W(\beta) J_0(2\pi sr_{ij} \sin \beta) \sin \beta \, d\beta + \right. \\ \left. + 2 \frac{1}{N} \sum_{m=1}^{M-1} (1 - m/M) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int_0^{\pi} W(\beta) J_0(2\pi sr_i \sin \beta) J_0(2\pi sr_j \sin \beta) \cos(2\pi smd \cos \beta) \sin \beta \, d\beta \right), \quad (3)$$

где $s = 2 \sin \theta / \lambda$ – модуль вектора рассеяния, θ – угол скольжения падающего луча, $f(s)$ – атомный форм-фактор углерода, J_0 – функция Бесселя нулевого порядка, r_{ij} – расстояние между атомами i и j , принадлежащими одному слою, r_i (r_j) – расстояние от центра слоя до атома i (j), $m \cdot d$ – расстояния между интерферирующими слоями. Входящую в выражение (3) функцию плотности вероятности $W(\beta)$, характеризующую долю частиц в порошке, повернутых на полярный угол β , можно задать с помощью выражения

$$W(\beta) = \exp(k \cos 2\beta) \left(\int_0^{\pi} \exp(k \cos 2\beta) \sin \beta \, d\beta \right)^{-1}, \quad (4)$$

где $1/k$ – параметр, характеризующий разброс значений $W(\beta)$ вблизи 0° (аналог параметра дисперсии в нормальном распределении). Отметим, что выражение (4) построено по аналогии с распределением Мизеса [12], но отличается от него нормировкой. При $k = 0$ все частицы в системе хаотично разориентированы (порошок трехмерно-разупорядоченных нанографитов); чем больше значение k , тем больше число частиц, плоскости которых параллельны плоскости подложки (рис. 1).

Теоретическая дифрактограмма порошка модельных наноразмерных углеродных частиц складывается из когерентной и некогерентной составляющих рассеяния. В нашей работе интенсивность когерентного рассеяния для ансамбля квазидвумерно-разупорядоченных нанографенов и нанографитов на основе молекулы бензола была рассчитана с помощью выражений (3) и (4), помноженных на фактор Дебая–Уоллера [15, 21]. При этом мы пренебрегли вкладом рассеяния на атомах водорода, поскольку его атомный форм-фактор примерно в шесть раз меньше атомного форм-фактора углерода. Некогерентное рассеяние на атомах углерода было рассчитано по методике, изложенной в работах [13, 15]. В расчетах когерентной и некогерентной составляющих рассеяния за значение атомного форм-фактора углерода принималось его значение, полученное с помощью аналитического выражения, предложенного в работе [9], с использованием в нем численных значений параметров, определенных для атомов углерода, находящихся в связанном состоянии [19].

Теоретическая дифрактограмма порошка трехмерно-разупорядоченных турбостратных нанографитов (рис. 2, кривая для $k = 0$), полученная описанным в предыдущем абзаце способом, содержит только отражения $(00l)$ и (hk) , типичные для дифрактограмм порошков несколькослойных турбостратных нанографенов [27]. Теоретические дифрактограммы порошков квазидвумерно-разупорядоченных турбостратных нанографитов с различными значениями k (рис. 2) демонстрируют для слоевых отражений $(00l)$ положительную, а для двумерных отражений (hk) – отрицательную корреляцию интенсивности

соответствующего максимума отражения от значения этого параметра. Отметим, что при выбранной геометрии эксперимента присутствие отражений (00 l) на дифрактограмме пленки ОГ свидетельствует о наличии в нем неокисленных участков углеродного остова («sp²-островков»), плоскости которых непараллельны плоскости подложки [2].

При рассмотрении рентгеновских дифрактограмм пленок ТВОГ мы полагали, что образцы представляют собой набор Q разновидностей порошков квазидвумерно-разупорядоченных модельных нанографенов и нанографитов в выбранных интервалах их размеров с одинаковым законом ориентационного распределения. В расчетах также предполагалось, что частицы набора имеют одинаковые межатомное и межплоскостное расстояния. В этом приближении рентгеновское рассеяние порошка $I_{\text{exp}}(2\theta)$ можно аппроксимировать суммой фонового рассеяния $I_0(2\theta)$ в виде полинома четвертой степени от $1/2\theta$ [25] и линейной комбинации теоретических рентгенограмм $I_q(2\theta)$:

$$I(2\theta) = I_0(2\theta) + \sum_{q=1}^Q w_q I_q(2\theta). \quad (5)$$

В результате задача аппроксимации экспериментального профиля сводится к нахождению коэффициентов полинома $I_0(2\theta)$ и относительных вкладов w_q отдельных теоретических рентгенограмм $I_q(2\theta)$ в рентгеновское рассеяние всего гипотетического порошка $I(2\theta)$, которые обеспечивают минимальную сумму квадратов отклонений ($I_{\text{exp}}(2\theta) - I(2\theta)$) в выбранном диапазоне 2θ . Качество описанной аппроксимации оценивалось нами по значению фактора достоверности (R -фактора). Нормированные значения параметров w_q , полученные в результате описанной аппроксимации, отражают процентный вклад соответствующих компонент в рассчитанный теоретический профиль. Отметим также, что параметры w_q можно использовать и для вычисления средних размеров нанографитов L_a и L_c в данном наборе [13], а также средних размеров различных групп порошков.

В более общем варианте анализа рентгеновских дифрактограмм пленок ТВОГ нами были рассчитаны наборы теоретических дифрактограмм, отличающиеся друг от друга не только значением параметра ориентационного распределения k в формуле (4), но также межатомным и межплоскостным расстояниями. В этих расчетах значение параметра k изменялось в интервале от 0,00 до 1,00 с шагом 0,25. Аппроксимация профилей рентгеновских дифрактограмм пленок ТВОГ проводилась с использованием формулы (5) в угловом диапазоне 2θ от 8 до 50° с шагом изменения 1° поочередно с вычисленными рентгенограммами для всех наборов параметров, а затем из них выбиралась та, которая наилучшим образом (с наименьшим значением R -фактора) описывала экспериментальные данные. Часть результатов этих работ представлена на рис. 3 и в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что при увеличении температуры отжига ОГ среднее межатомное расстояние в слое увеличивается от 0,1431 до 0,1481 нм, в то время как среднее межплоскостное расстояние от ТВОГ₂₅₀ до ТВОГ₇₅₀ уменьшается от 0,365 до 0,335 нм, а затем до ТВОГ₁₀₀₀ оно увеличивается до 0,355 нм. В ТВОГ₇₅₀ и ТВОГ₉₀₀ $k = 0,50$, что указывает на присутствие в этих образцах большого числа частиц, слои которых параллельны плоскости подложки. В ТВОГ₂₅₀ и ТВОГ₁₀₀₀ $k = 0,25$, следовательно, в них доля частиц, плоскости которых отклонены от плоскости подложки, является значительной (рис. 1).

Значения нормированных параметров w_q для каждого из порошков набора, соответствующего наилучшей аппроксимации образца ТВОГ, приведены на рис. 3 (справа). Как видно из этих гистограмм, большая часть порошков набора не вносит вклад в результирующие кривые.

Таблица 1

Параметры наилучших аппроксимаций рентгеновских дифрактограмм пленок ТВОГ*

Параметры	Образец			
	ТВОГ ₂₅₀	ТВОГ ₇₅₀	ТВОГ ₉₀₀	ТВОГ ₁₀₀₀
R -фактор	0,041	0,045	0,020	0,032
$r_{c,c}$, нм	0,1431	0,1451	0,1461	0,1481
d , нм	0,365	0,335	0,345	0,355
k	0,25	0,50	0,50	0,25

* См. также рис. 3.

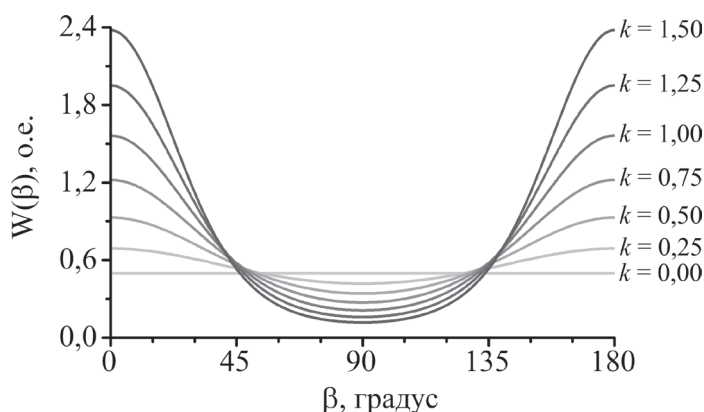


Рис. 1. Функция плотности вероятности $W(\beta)$, задающая долю частиц в порошке, повернутых на полярный угол Эйлера β , при различных значениях параметра k , вычисленная с использованием выражения (4)

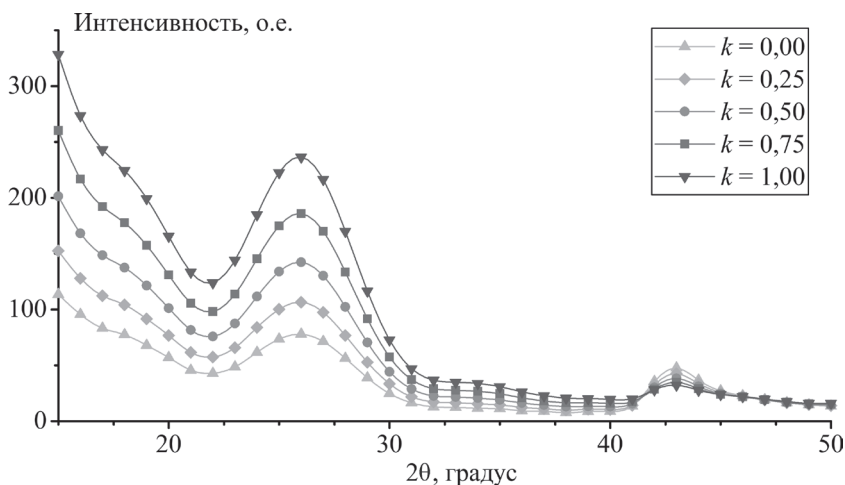


Рис. 2. Теоретические дифрактограммы порошков квазидвумерно-разориентированных нанографитов для некоторых значений параметра k . Дифрактограммы вычислены при значениях $r_{c-c} = 0,1421$ нм, $d = 0,335$ нм, $N = 600$ и $M = 5$

В частности, все рассматриваемые пленки не содержат нанографены. Те порошки, которые вносят вклад в рентгеновское рассеяние ТВОГ, можно разделить на следующие три группы:

- 1) 2-, 3- и 4-слойные нанографиты с латеральными размерами от 0,46 до 2,25 нм (менее 83,5 %);
- 2) 9-слойные частицы с латеральными размерами от 0,9 до 2 нм (менее 22,4 %);
- 3) 5-, 6- и 7-слойные частицы с латеральными размерами около 9 нм (менее 13 %).

Порошки каждого набора можно также разделить на группы, модельные нанографиты в которых характеризуются либо одинаковыми размерами слоя (одинаковыми N), либо одинаковым числом слоев (M). Средние размеры, а также относительные вклады таких групп порошков в интенсивность рентгеновского рассеяния образца приведены в табл. 2. Полученные таким способом распределения размеров L_a и L_c для пленок ТВОГ спроецированы на соответствующие оси координат в гистограммах на рис. 3 (справа). Средние размеры частиц в пленках ТВОГ, соответствующие наилучшей аппроксимации экспериментальных спектров, приведены в последней строке табл. 2.

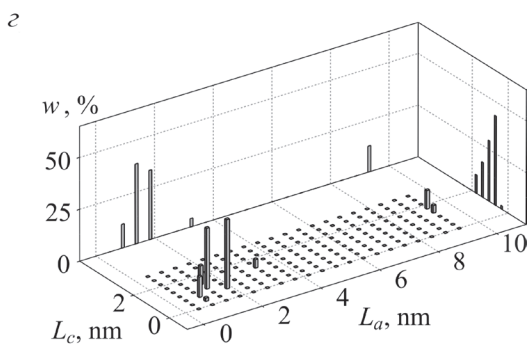
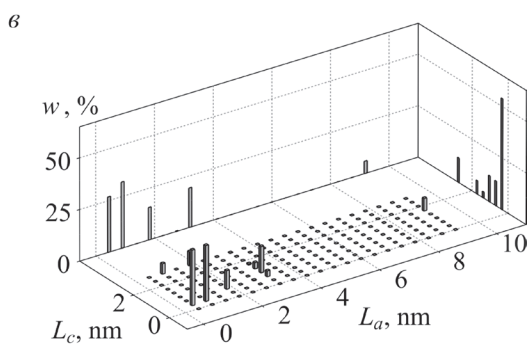
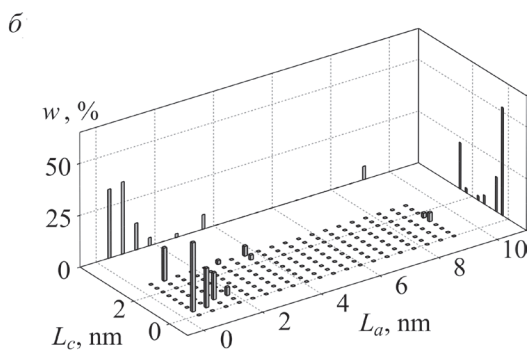
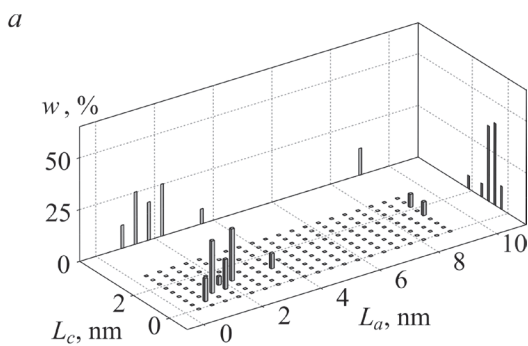
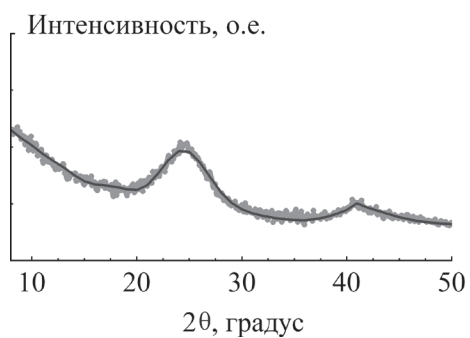
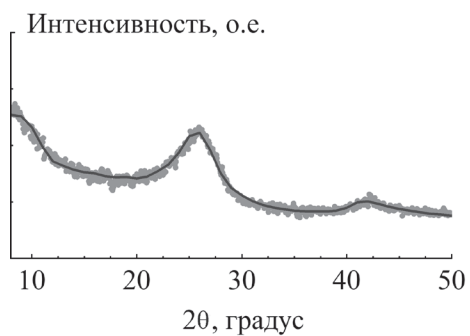
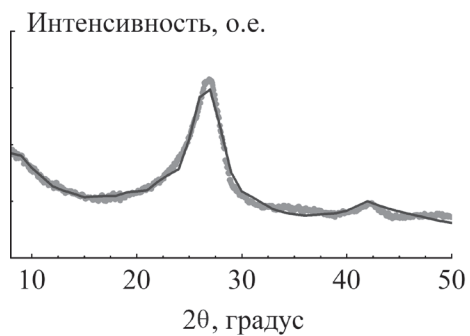
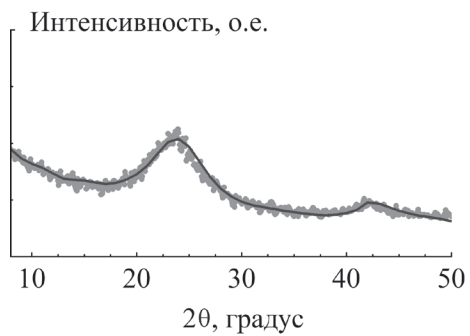


Рис. 3. Аппроксимация экспериментального профиля рентгеновской дифракции пленок ТВОГ₂₅₀ (*a*), ТВОГ₇₅₀ (*б*), ТВОГ₉₀₀ (*в*) и ТВОГ₁₀₀₀ (*г*) с помощью набора дифрактограмм порошков квазидвумерно-разупорядоченных модельных турбостратных нанографитов (слева) и соответствующие им гистограммы нормированных значений w_q (справа)

Средние размеры модельных турбостратных нанографитов и относительные вклады в рентгеновское рассеяние различных групп порошков квазидвумерно-разупорядоченных нанографитов, отвечающие наилучшей аппроксимации рентгеновских дифрактограмм пленок ТВОГ^а

Группа		Образец											
		ТВОГ ₂₅₀			ТВОГ ₇₅₀			ТВОГ ₉₀₀			ТВОГ ₁₀₀₀		
		Параметры											
		L_a , нм	L_c , нм	w , %	L_a , нм	L_c , нм	w , %	L_a , нм	L_c , нм	w , %	L_a , нм	L_c , нм	w , %
M=2÷9	N=6	—	—	—	0,46	0,34	33,24	0,46	0,35	26,83	—	—	—
	N=24	0,90	0,37	11,13	0,91	1,41	34,77	0,92	0,72	32,01	0,93	0,66	11,47
	N=54	1,35	0,73	25,23	1,37	0,67	12,87	—	—	—	1,40	1,15	38,54
	N=96	1,80	0,81	18,39	1,83	0,67	3,90	1,84	1,58	15,74	1,87	0,71	33,41
	N=150	2,25	1,10	25,11	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	N=216	—	—	—	2,74	2,68	1,80	2,76	0,69	0,27	—	—	—
	N=294	—	—	—	—	—	—	3,22	1,07	19,13	3,27	1,42	4,04
	N=384	3,61	1,10	7,23	3,66	2,57	6,95	—	—	—	—	—	—
	N=1350	—	—	—	6,86	2,01	0,06	—	—	—	—	—	—
	N=2400	9,02	1,82	12,91	9,14	1,45	6,41	9,20	1,72	6,01	9,33	1,67	12,54
N=6÷2400	M=2	0,90	0,36	11,13	0,62	0,33	52,14	0,69	0,35	53,86	0,93	0,36	1,64
	M=3	1,52	0,73	39,59	1,48	0,67	16,77	2,18	0,69	12,05	1,65	0,71	43,23
	M=4	2,47	1,09	36,37	—	—	—	3,22	1,03	12,63	1,40	1,06	29,27
	M=5	9,02	1,46	6,56	9,14	1,34	4,21	3,22	1,38	3,01	3,54	1,42	16,92
	M=6	—	—	—	9,14	1,68	2,20	8,73	1,73	6,52	9,33	1,77	8,93
	M=7	9,02	2,19	6,36	6,86	2,01	0,06	—	—	—	—	—	—
	M=8	—	—	—	3,66	2,35	2,26	—	—	—	—	—	—
	M=9	—	—	—	1,64	2,68	22,37	1,48	2,76	11,93	—	—	—
M=2÷9 N=6÷2400	2,76	0,96	100,0	1,61	1,03	100,0	1,88	0,88	100,0	2,57	1,02	100,0	

* См. также рис. 3.

Заключение

Предложена процедура расчета рентгеновских дифрактограмм порошков квазидвумерно-разупорядоченных модельных нанографенов и нанографитов с турбостратной упаковкой слоев, имеющих различные законы ориентационного распределения частиц. Разработаны методики нахождения структурных параметров нанографенов и нанографитов, а также ориентационного распределения этих наночастиц в различных материалах путем аппроксимации их рентгеновских дифрактограмм с помощью линейной комбинации теоретических профилей порошков квазидвумерно-разупорядоченных нанографенов и нанографитов. Возможности предложенных методик аппроксимации и разработанных для этих целей компьютерных программ продемонстрированы на примере анализа профилей рентгеновской дифракции ряда термически восстановленных образцов оксида графена.

Экспериментальные профили рентгеновской дифракции получены в Дальневосточном центре структурных исследований (Институт химии ДВО РАН). Авторы признательны сотрудникам лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН за консультации по синтетической части работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беленков Е.А., Карнаухов Е.А. Влияние размеров кристаллов на межатомные расстояния в дисперсном углероде // ФТТ. 1999. Т. 41, № 4. С. 744–747.
2. Зиятдинов А.М., Саенко Н.С., Скрыльник П.Г. Оксид графена и его термически восстановленные наноструктурированные производные: получение и комплексное исследование свойств // ЖНХ. 2020. Т. 65, № 1. С. 131–144.
3. Зиятдинов А.М., Зеленский Ю.В., Уминский А.А., Ипполитов Е.Г. Синтез и исследование интеркалированных кислородсодержащих соединений графита // ЖНХ. 1985. Т. 30, № 7. С. 1658–1664.
4. Николенко Ю.М., Цветников А.К., Назаренко Т.Ю., Зиятдинов А.М. Исследования кислород- и кислород-фторсодержащих соединений, синтезированных на основе графита, методом рентгеноэлектронной спектроскопии // ЖНХ. 1996. Т. 41, № 5. С. 747–753.
5. Определение пространственной организации нанографитов в наноструктурированных материалах путем компьютерного моделирования их рентгеновских дифрактограмм: Св-во об офиц. рег. программы для ЭВМ № 2019664911 Рос. Федерация / Н.С. Саенко, А.М. Зиятдинов; заявитель и правообладатель Институт химии ДВО РАН № 2019663824; заявл. 05.11.2019; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 15.11.2019, Бюл. № 11. 1 с.
6. Расчет профилей рентгеновской дифракции квазидвумерных порошков нанографенов: Св-во об офиц. рег. программы для ЭВМ № 2019661831 Рос. Федерация / Н.С. Саенко, А.М. Зиятдинов; заявитель и правообладатель Институт химии ДВО РАН. № 2019660768; заявл. 02.09.2019; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 10.09.2019, Бюл. № 09. 1 с.
7. Расчет профилей рентгеновской дифракции квазидвумерных порошков нанографитов с турбоэстратной упаковкой слоев: св-во об офиц. рег. программы для ЭВМ № 2019663611 Рос. Федерация / Н.С. Саенко, А.М. Зиятдинов; заявитель и правообладатель Институт химии ДВО РАН. № 2019661013; заявл. 09.09.2019; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 21.10.2019, Бюл. № 11. 1 с.
8. Саенко Н.С., Зиятдинов А.М. Рентгенодифракционный метод определения размеров и структурных характеристик нанографитов в активированных углеродных материалах // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59, вып. 9. С. 62–67.
9. Cromer D.T., Waber J.T. Scattering factors computed from relativistic Dirac–Slater wave functions // Acta Crystallogr. 1965. Vol. 18. P. 104–109.
10. Diamond R. X-ray diffraction data for large aromatic molecules // Acta Crystallogr. 1957. Vol. 10. P. 359–364.
11. Dimeev A.M., Eigler S. Graphene oxide: fundamentals and applications. Chichester, West Sussex (U.K.): J. Wiley & Sons, Inc., 2017. 464 p.
12. Forbes C., Evans M., Hastlings N., Peacock B. Statistical distributions. Hoboken, New Jersey (U.S.A.): J. Wiley & Sons, Inc., 2011. 231 p.
13. Fujimoto H., Shiraishi M. Characterization of unordered carbon using Warren–Bodenstein’s equation // Carbon. 2001. Vol. 39. P. 1753–1761.
14. Fujimoto H., Mabuchi A., Tokumitsu K., Kasuh T., Akuzawa N. Effect of crystallite size on the chemical compositions of the stage 1 alkali metal-graphite intercalation compounds // Carbon. 1994. Vol. 32. P. 193–198.
15. Fujimoto H. Theoretical X-ray scattering intensity of carbons with turbostratic stacking and AB stacking structures // Carbon. 2003. Vol. 41. P. 1585–1592.
16. Guinier A. X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies. L.: W.H. Freeman and Company, 1963. 378 p.
17. Hirata M., Gotou T., Horiuchi S., Fujiwara M., Ohba M. Thin-Film Particles of Graphite Oxide 1: High Yield Synthesis and Flexibility of the Particles // Carbon. 2004. Vol. 42. P. 2929–2937.
18. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of Graphitic Oxide // J. Amer. Chem. Soc. 1958. Vol. 80. P. 1339.
19. International tables for crystallography. Volume C. Mathematical, physical and chemical tables. Third Edit / ed. by E.L. Prince: Kluwer Academic Publishers, 2004. 1020 p.
20. Iwashita N., Park C.R., Fujimoto H., Shiraishi M., Inagaki M. Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials // Carbon. 2004. Vol. 42. P. 701–714.
21. Mu S.-J., Su Y.-C., Xiao L.-H., Liu S.-D., Hu T., Tang H.-B. X-ray diffraction pattern of graphite oxide // Chinese Phys. Lett. 2013. Vol. 30. P. 096101.
22. Saenko N.S., Ziatdinov A.M. Multilayer graphene nanoclusters: structure, electronic and magnetic properties // Solid State Phenomena. 2016. N 247. P. 76–82.
23. Saenko N.S., Ziatdinov A.M. The small-angle γ -band of the x-ray diffractogram for nanographite powder and its approximation by full-profile analysis // Materials Today: Proceedings. 2018. Vol. 5, iss. 12, pt 3. P. 26052–26057.
24. Singh R.K., Kumar R., Singh D.P. Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications // RSC Advances. 2016. Vol. 6, N 6. P. 64993–65011.
25. Sisu C., Iordanescu R., Stanciu V., Stefanescu I., Vlaicu A.M., Grecu V.V. Raman spectroscopy studies of some carbon molecular sieves // Dig. J. Nanomater. Bios. 2016. Vol. 11, N 2. P. 435–442.
26. Warren B.E., Bodenstien P. The diffraction pattern of fine particle carbon blacks // Acta Crystallogr. 1965. Vol. 18. P. 282–286.
27. Warren B.E. X-ray diffraction in random layer lattices // Phys. Rev. 1941. Vol. 59. P. 693–698.

28. Yang D., Frindt R.F. Powder x-ray diffraction of turbostratically stacked layer systems // *J. Mater. Res.* 1996. Vol. 11. P. 1733–1738.
29. Ziatdinov A.M., Skrylnik P.G. Graphite intercalation by nitric acid: conduction ESR and theoretical studies // *Chem. Phys.* 2000. Vol. 261, N 3. P. 439–448.
30. Ziatdinov A.M., Mishchenko N.M., Nikolenko Yu.M. Phase transitions and incommensurate states in GIC $C_{5n}HNO_3$ // *Synth. Met.* 1993. Vol. 59, N 2. P. 253–258.

А.М. ЗИАТДИНОВ

Спектроскопия комбинационного рассеяния наноразмерных сотовидных углеродных структур

Спектры комбинационного рассеяния углеродных материалов чувствительны к их структурной организации. По этой причине спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) стала одним из востребованных и эффективных инструментов углеродной науки и метрологии. Например, по качественным и количественным характеристикам спектров КР плоских сотовидных структур sp^2 -гибридизованного углерода можно идентифицировать графен, несколькослойный графен, графит, а также отличить их совершенные и дефектные, в том числе турбостратные модификации. Кроме того, спектроскопия КР позволяет определить доминирующий тип дефекта в несовершенных сотовидных углеродных структурах, размеры атомно-организованных областей в них, атомную геометрию границ таких образований, число и тип укладки углеродных слоев в несколькослойных графенах, соотношение объемов образца с различным типом укладки слоев и другие важные характеристики материалов. В данном обзоре рассматриваются собственные и литературные данные по спектроскопии КР различных сотовидных структур sp^2 -гибридизованного углерода и их производных с нанометрическими латеральными размерами, а также обсуждаются достоинства и недостатки существующих методик анализа их спектров КР.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния, графен, несколькослойный графен, графит, нанографен, нанографит, оксид графена, атомно-гладкие края.

Raman spectroscopy of nanoscale honeycomb carbon structures. A.M. ZIATDINOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

Raman spectra of carbon materials are sensitive to their structural organization. For this reason, Raman spectroscopy has become one of the most popular and effective tools in carbon science and metrology. For example, based on the qualitative and quantitative characteristics of the Raman spectra of planar honeycomb structures of sp^2 -hybridized carbon, one can identify graphene, multilayer graphene, graphite and also distinguish between perfect and defective ones, including turbostratic modifications. In addition, Raman spectroscopy makes it possible to determine the dominant type of defect in these structures, the sizes of atomically organized regions in them, the atomic geometry of the boundaries of such formations, the number and type of stacking of carbon layers in multilayer graphenes, the ratio of sample volumes with different types of layer stacking, and other important characteristics of materials. In this review, we consider our own and literature data on Raman spectroscopy of various planar honeycomb structures of sp^2 -hybridized carbon and their derivatives with nanometric lateral sizes, and also discuss the advantages and disadvantages of the known methods for analyzing Raman spectra of such structures.

Key words: Raman spectroscopy, graphene, few-layer graphene, graphite, nanographene, nanographite, graphene oxide, atomically smooth edges.

ЗИАТДИНОВ Альберт Муктасимович – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). E-mail: ziatdinov@ich.dvo.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (государственное задание № 265-2019-0001).

В основе спектроскопии комбинационного рассеяния (далее – спектроскопии КР) лежит способность исследуемых веществ, от молекул до кристаллов, к неупругому (комбинационному) рассеянию монохроматического света [43]. В результате взаимодействия с квантом света система может совершить переход на верхний или на нижний колебательный уровень, порождая соответственно стоксовый или антистоксовый спутник упругого релеевского рассеяния. Интенсивность антистоксового спутника мала, поэтому в практике спектроскопии КР обычно фиксируют и анализируют стоксовы спутники. Суть техники спектроскопии КР относительно проста и заключается в том, что через образец исследуемого вещества пропускают луч света с определенной длиной волны, который при контакте с ним рассеивается. Рассеянные лучи с помощью линзы собираются в один пучок и пропускаются через светофильтр, отделяющий слабые (~0,001 % интенсивности) лучи КР от более интенсивных (~99,999 % интенсивности) лучей релеевского рассеяния. Затем лучи КР усиливаются и направляются на детектор, который фиксирует изменение частоты исходного луча при неупругом рассеянии. Использование в качестве источника монохроматического света лазеров значительно облегчает задачу получения спектров КР. Эффект КР чувствителен к физическим и химическим свойствам рассеивающего материала, а также к любому влиянию окружающей среды, которое может изменить эти свойства. По указанным причинам спектроскопия КР стала одним из востребованных и эффективных инструментов науки. Спектрометры КР доступны, их устройства относительно простые, исследования на них можно проводить при комнатной температуре и атмосферном давлении, и они редко требуют специальной подготовки образца. Метод (если не использовать фотоны высоких энергий) является неразрушающим, так как в нем в качестве зонда используется безмассовая и незаряженная частица, фотон, что особенно важно при исследовании наноматериалов из-за большого отношения их поверхности к объему.

Общепризнано, что одним из наиболее перспективных направлений в современной науке о наноматериалах являются углеродные наноструктуры и материалы на их основе

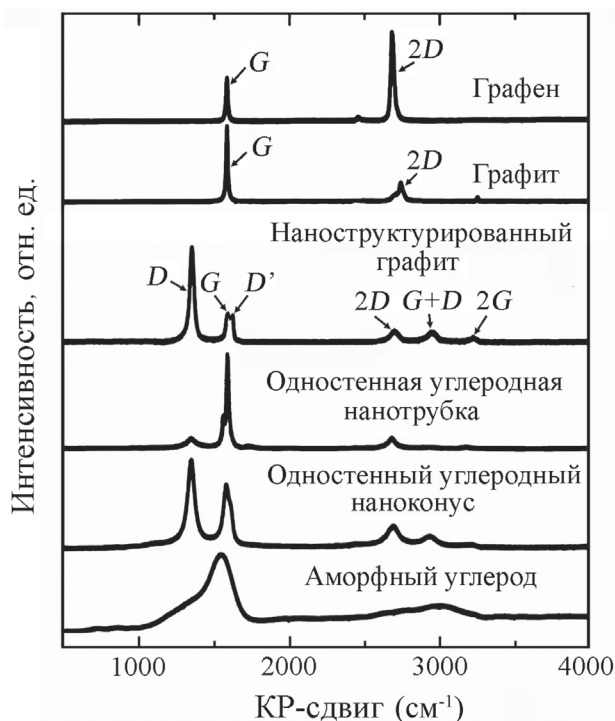


Рис. 1. Спектры КР некоторых углеродных материалов. При оформлении рисунка использованы данные из работ [14, 24]

[1, 12, 16, 27]. Многочисленные эксперименты показали [7, 23–25], что спектры КР углеродных материалов весьма чувствительны к их структурной организации (рис. 1). По этой причине спектроскопия КР сегодня нашла широкое применение в этой области науки. Она позволяет получать информацию о размерах атомно-организованных областей в углеродных материалах, о строении, типе взаимного упорядочения, атомной геометрии границ таких образований и о многих других важных характеристиках углеродных материалов [7, 8, 10, 11, 15, 18, 24–26, 31, 40, 41, 45, 46]. Тем не менее разработанные к настоящему времени протоколы ее применения к углеродным наноструктурам и материалам на их основе все еще имеют много неопределенностей и противоречий. В данном кратком обзоре

рассматриваются собственные и литературные данные по спектроскопии КР различных плоских сотовидных структур sp^2 -гибридизированного углерода: графена, нескольких-слойных графенов, графита и их производных с нанометрическими латеральными размерами, а также обсуждаются достоинства и недостатки известных методик извлечения из спектров КР указанных систем информации об их строении и свойствах.

Графит: спектр КР первого порядка. В 1969 г. Ф. Туинстра и Дж. Кениг [45] показали, что спектр КР первого порядка кристаллического графита содержит единственную интенсивную однофононную полосу G (*graphite*) с центром при КР-сдвиге $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ и полной шириной на полувысоте $\sim 13 \text{ см}^{-1}$

(рис. 1 и 2). Они предположили, что эта полоса активируется двукратно вырожденной оптической колебательной модой симметрии E_{2g} в центре первой зоны Бриллюэна графита, отвечающей плоским колебаниям sp^2 -связанных атомов углерода (рис. 2, врезка). Характеристики полосы G не зависят от энергии возбуждения (длины волны) лазера E_i (λ_i).

В спектрах КР первого порядка дефектных и поликристаллических графитов, а также различных активированных углеродных материалов наряду с полосой G присутствуют полосы D (*disorder*) и D' (рис. 1 и 2) [2, 3, 26, 36, 39, 45, 51, 52]. В КР-спектрах большинства из них они присутствуют одновременно. В рамках твердотельного подхода к интерпретации природы полос D и D' полагают, что они активируются полностью симметричной («дыхательной») колебательной модой шестичленных ароматических колец A_{1g} (рис. 2, врезка), которая становится КР-активной в присутствии вблизи них структурных дефектов, нарушающих трансляционную симметрию углеродной сетки. В результате двухстадийного процесса активации (двойного резонанса) с участием структурного дефекта, которым может быть и край кристаллита, электроны совершают либо междолинные (полоса D), либо внутрислоиные (полоса D') переходы соответственно между состояниями около разных или одинаковых точек К (K') первой зоны Бриллюэна графита [39]. В дефектных и нанокристаллических графитах с упорядоченной укладкой углеродных слоев полосы D и D' имеют структуру (рис. 3, спектры 1 и 2) и поэтому не описываются отдельными лоренцианами [19, 28]. Отсутствие у этих полос структуры указывает на турбостратное строение несовершенных графитов, т.е. на вращательно-случайную укладку графеновых слоев вокруг оси C . Вследствие двухстадийности процесса активации полос D и D' их характеристики зависят от E_i (λ_i) [34].

Показано [32], что собственные векторы основных КР-активных колебаний ароматических олигомеров (плоских наноразмерных sp^2 -структур, которыми можно «выложить» графен) имеют ту же симметрию, что и КР-активные колебательные моды графита E_{2g} и A_{1g} . Следовательно, такие ароматические олигомеры можно рассматривать как часть графеновой или графитовой решетки не только в структурном, но и в колебательном аспекте.

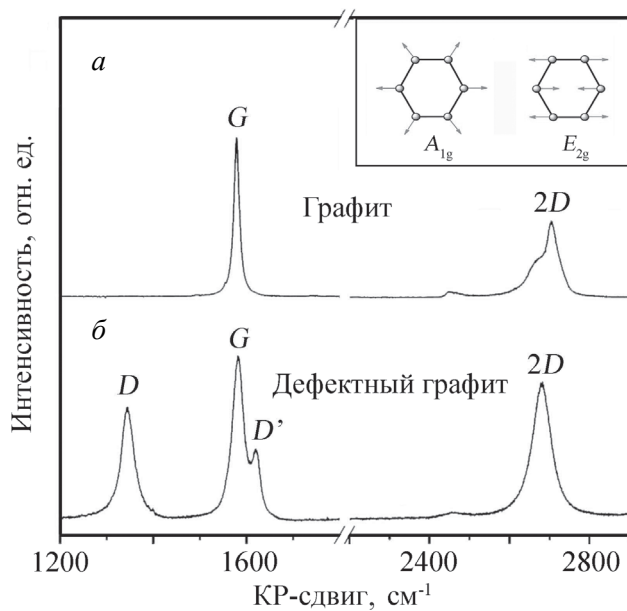


Рис. 2. Спектры КР кристаллического (а) и дефектного (б) графитов. На врезке представлены графические изображения A_{1g} и E_{2g} колебательных мод шестичленных ароматических колец графена. $E_i = 2,18 \text{ eV}$

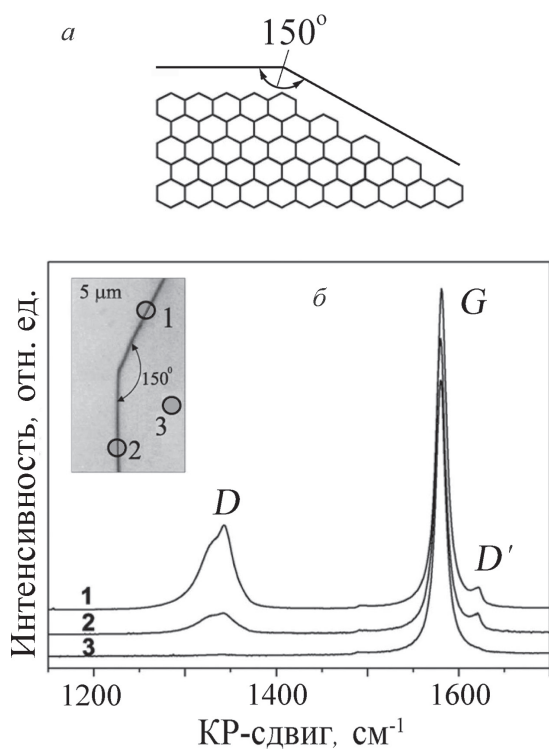


Рис. 3. Схематическое изображение (а) смежных зигзагообразных и седлообразных краев графена, сформированных путем его резки под углом 150° . Спектры КР (б) сотовидной углеродной сетки (верхнего слоя графита) при локализации луча лазера на ее седлообразном крае (1), зигзагообразном крае (2) и вдали от краев (3). На врезке кружочками отмечены позиции лазерного луча на углеродной сетке, в которых были записаны спектры КР с соответствующими номерами. $E_l = 1,96$ эВ. При оформлении рисунка использованы данные из работы [10]

их характеристики [23–25, 40, 44]. Например, для оценки среднего латерального размера атомно-упорядоченных областей образца L_a широко используют отношение интенсивностей полос D и G [8, 18, 26, 45]. При этом используют отношение как пиковых I_D/I_G , так и интегральных A_D/A_G интенсивностей этих полос. В графитах при небольшом беспорядке (возмущении) углеродного остова правильней рассматривать отношение интегральных интенсивностей полос D и G , поскольку площадь под каждой из них представляет собой вероятность всего процесса активации с учетом квантовой неопределенности.

Ф. Туинстра и Дж. Кениг [45] исследовали КР-спектры некоторых поликристаллических графитов и установили, что в них отношение I_D/I_G обратно пропорционально L_a , определенной из спектра рентгеновской дифракции соответствующего образца. Д.С. Найт и У.В. Уайт [26] провели аналогичное исследование, но для большего числа поликристаллических графитов и, опираясь на его результаты, предложили следующее простое эмпирическое выражение для оценки среднего латерального размера кристаллитов графита: L_a (нм) $\sim 4,4 \times (I_D/I_G)^{-1}$. Однако из-за дисперсии I_D/I_G [34] это выражение пригодно для анализа только спектров КР поликристаллических графитов, записанных при той же энергии возбуждения лазера, что и в опытах Найта и Уайта, т.е. при $E_l = 2,41$ эВ. Указанный недостаток, казалось, устранили Л.Г. Канкадо и соавт. [8], которые провели исследования рядов поликристаллических графитов методами рентгеновской дифракции и спектроскопии

Это означает, что в спектрах КР нанокристаллических графитов полосы G и D (D') активируются теми их колебаниями, которые при переходе к макроскопическому совершенному графиту преобразуются соответственно в E_{2g} и A_{1g} колебательные моды. Указанная «генеалогическая связь» между колебаниями ароматических олигомеров и колебательными модами совершенного графита, очевидно, и является причиной качественной схожести спектров КР поликристаллического графита и дефектного кристаллического графита [7, 25, 31, 39, 40, 42, 51]. А. Феррари и Дж. Робертсон [17] обратили внимание на то, что для активации полосы G в углеродсодержащем материале достаточно присутствие в нем кластеров и даже только пар sp^2 -гибридизованных атомов углерода. Они же отметили [17], что для активации полос D и D' не требуется упорядоченное расположение неискаженных шестичленных ароматических колец в олигомерах и нанографитах, для этого достаточно просто их наличие в этих структурах.

Для извлечения из спектров КР сотовидных структур sp^2 -гибридизованного углерода и их производных с нанометрическими латеральными размерами информации об их строении используют разные

КР при различных значениях $E_i(\lambda_i)$ и, проанализировав полученные данные, предложили для оценки L_a следующее выражение:

$$L_a \text{ (nm)} \sim (2,4 \times 10^{-10}) \times \lambda_i^4 \times (A_D/A_G)^{-1}. \quad (1)$$

В настоящее время это выражение используется многими специалистами для оценки размеров кристаллитов графита в углеродных материалах. Но в этом есть элемент риска, так как, согласно А. Феррари и Д.М. Баско [18], оно пригодно для анализа спектров поликристаллических образцов только с $L_a > 2\text{--}3$ нм. Эти же авторы показали [18, 19], что при меньших длинах слоевой корреляции справедливо другое выражение:

$$L_a^2 \text{ (nm}^2\text{)} \sim (1,26 \times 10^{11}) \times \lambda_i^{-4} \times (A_D/A_G). \quad (2)$$

Как видим, в общем случае каждому экспериментальному значению A_D/A_G можно поставить в соответствие два разных значения L_a , и для выбора правильного из них нужна дополнительная, хотя бы качественная, информация о возможных латеральных размерах структурных элементов исследуемого материала. Следует также иметь в виду, что при малых длинах когерентности полосы G и D' сливаются. В таких ситуациях в выражениях (1) и (2) вместо отношения A_D/A_G фактически рассматривают отношение A_D/A_{G+D} .

О.А. Маслова и др. [33] и Дж. Рибейро-Соарес и др. [41] предложили принципиально новую процедуру определения L_a из спектров КР сотовидных структур sp^2 -гибридизованного атома углерода, которая, на их взгляд, лишена недостатков вышеописанных методик. Они предложили оценивать L_a по ширине недисперсионной полосы G (Γ_G). Согласно данным Дж. Рибейро-Соареса и др. [41], значения L_a и Γ_G связаны между собой выражением

$$L_a \sim (l_c/2) \times \ln [A / (\Gamma_G - \Gamma_G(\infty))], \quad (3)$$

где l_c – длина когерентности оптических фононов, равная 32 ± 7 нм, Γ_G – экспериментальная ширина полосы G , $\Gamma_G(\infty)$ – ширина полосы G в графене, равная 15 см^{-1} , значение эмпирического параметра A равно $95 \pm 20 \text{ см}^{-1}$.

По данным контрольных экспериментов Дж. Рибейро-Соареса и др. [41] формула (3) дает правильное значение L_a для материалов, в которых средняя длина слоевой когерентности сотовидной структуры меньше длины когерентности оптических фононов (~ 32 нм), но больше $\sim 2,8$ нм. Недостатком этого изящного выражения является то, что оно пока не подтверждено достаточным числом экспериментов, выполненных независимыми группами специалистов.

Электронные и другие свойства плоских сотовидных углеродных структур с нанометрическими латеральными размерами (нанографенов, графеновых нанолент) чувствительны к форме [21, 35] и химическому состоянию [5, 47] краев. По этой причине данные о геометрии краев таких структур крайне важны для правильного объяснения происхождения их особых квантовых качеств и поиска способов управления ими. Спектроскопия КР позволяет получить определенную информацию о форме краев сотовидных углеродных структур. Например, с ее помощью можно различить края зигзагообразной и креслообразной форм, а также оценить степень совершенства зигзагообразного края.

На рис. 3 представлены спектры КР для трех разных позиций лазерного пятна на куске сотовидной углеродной структуры (верхнего слоя графита) со смежными кресло- и зигзагообразными краями [10]. Пятна 1 и 2 охватывают соответственно креслообразный и зигзагообразный края этой структуры, а пятно 3 расположено вдали от обоих краев. Из рис. 3 видно, что в спектрах КР участков сетки под пятнами 1 и 2 присутствуют обе полосы, связанные со структурным беспорядком: полоса D при $\sim 1340 \text{ см}^{-1}$ и полоса D' при $\sim 1620 \text{ см}^{-1}$. Однако между ними есть одно заметное количественное отличие: полоса D в спектре участка под пятном 2 в четыре раза менее интенсивная, чем в спектре участка под пятном 1, при том, что полоса D' в спектрах обоих участков имеет приблизительно

одинаковую интенсивность. В спектре КР участка сетки под пятном 3 полосы D и D' отсутствуют, что указывает на совершенство углеродной сетки вдали от ее краев.

Физическая причина отличия спектров КР от участков сетки под лазерными пятнами 1 и 2 заключается в различии одномерных колебаний креслообразных и зигзагообразных краев. Волновой вектор колебаний зигзагообразного края не может соединить точки K и K' в первой зоне Бриллюэна [10]. По этой причине колебания таких краев, в отличие от колебаний краев креслообразной формы, не участвуют в двухступенчатых внутримолекулярных процессах комбинационного рассеяния и, следовательно, не вносят вклад в полосу D . В то же время колебания обоих рассматриваемых типов краев активны в двухступенчатых межмолекулярных процессах двойного комбинационного рассеяния, т.е. они оба вносят вклад в полосу D' [10]. Отметим, что в рамках вышеизложенных представлений присутствие в спектре КР зигзагообразного края слабоинтенсивной «запрещенной» полосы D следует понимать как следствие его неидеальности, которая может быть связана со структурными дефектами, которые частично открывают канал двухступенчатого внутримолекулярного процесса КР. Такое объяснение частичной активации полосы D около зигзагообразного края подтверждают и случайные вариации его относительной интенсивности в спектрах КР атомно-гладких краев разных графенов [10].

А. Экманн и др. [15] детально проанализировали спектры КР графитов, содержащих контролируемые количества дефектов различной природы, и показали, что отношение ин-

тенсивностей полос D и D' ($I_D/I_{D'}$) чувствительно к природе доминирующего типа дефекта. Так, согласно их данным, значение $I_D/I_{D'} \sim 13$ указывает на преобладание в образце дефектов sp^3 -типа, ~ 7 характерно для вакансий, $\sim 3,5$ указывает на активацию рассматриваемых полос вблизи границ структурных элементов. П. Пуеч и др. [40] высказали предположение, что в некоторых сотовидных углеродных структурах, в которых $I_D/I_{D'}$ всего $\sim 1,5$, полосы D и D' активируются на краях структурных элементов, имеющих петлеобразную конфигурацию σ -связей. Существование таких краевых связей подтверждено экспериментально [6, 40]. Их образование объясняют понижением энергии системы в результате устранения оборванных σ -связей на краях смежных углеродных слоев [40].

Графит: спектр КР второго порядка. В спектре КР кристаллического графита наряду с однофононной полосой G присутствует также интенсивная двухфононная полоса с максимумом при КР-сдвиге ~ 2700 cm^{-1} , которую в литературе именуют $2D$ (или G') полосой [7, 14, 20, 24, 36, 39, 42]. Двухпиковый контур этой полосы (рис. 1, 2 и 4) обусловлен упорядоченной укладкой углеродных слоев вдоль оси C [9]. Указанное мнение согласуется, в том числе,

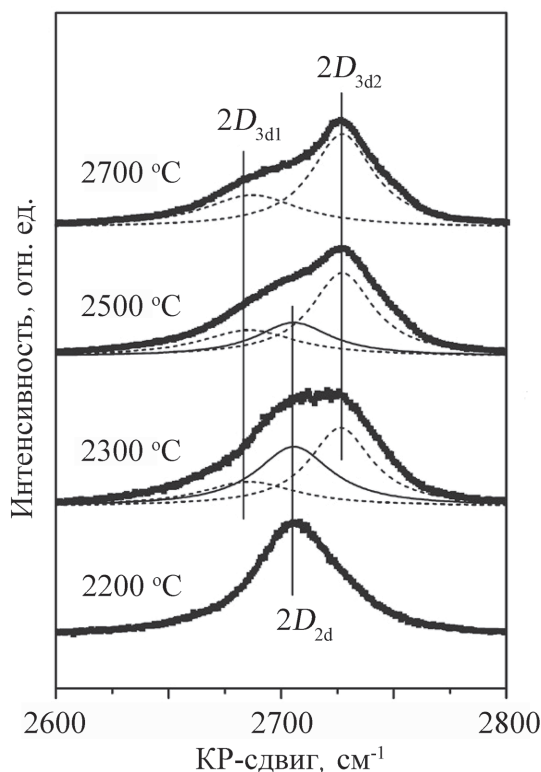


Рис. 4. Спектры КР второго порядка частично разупорядоченных образцов графита, отожженных при различных температурах, и их разложение на лоренцианы. По мере повышения температуры отжига полоса $2D$ трансформируется от однопикового вида ($2D_{2d}$), отвечающего двумерному (турбостратному) графиту, к двухпиковому виду ($2D_{3d1}$ и $2D_{3d2}$), отвечающему трехмерному (кристаллическому) графиту. $E_1 = 2,41$ эВ. При оформлении рисунка использованы данные из работы [11]

с однопиковым контуром одноименной полосы в графене [20] и в турбостратном графите [28, 42]. Характеристики полосы $2D$ зависят от $E_i(\lambda_i)$ [7, 42].

Для реальных графитов характерны некоторые несовершенства структуры, в том числе наличие областей с турбостратной укладкой слоев. В таких образцах полоса $2D$ содержит компоненты, отвечающие как турбостратному, так и трехмерно-упорядоченному графиту (рис. 4). Очевидно, отношение $R = S_{3D}/(S_{3D} + S_{2D})$, где S_{3D} – площадь двухпиковой компоненты полосы $2D$, отвечающей трехмерному графиту, а S_{2D} – площадь однопиковой компоненты этой полосы, отвечающей двумерному (турбостратному) графиту, можно рассматривать как меру несовершенства (разупорядоченности) графита. Л.Г. Канкадо и др. [11] вычислили значения R из спектров КР ряда несовершенных графитов и сравнили их со средними длинами межслоевой когерентности L_c и средними значениями постоянной графитовой решетки c в направлении, перпендикулярном к углеродным слоям, определенными из спектров рентгеновских дифракций соответствующих образцов.

Оказалось, что значения этих параметров связаны между собой простыми соотношениями:

$$L_c \text{ (нм)} = 10 + 10/(1,05 - R) \text{ и } c \text{ (нм)} = 0,682 - 0,011R.$$

Таким образом, спектроскопия КР пригодна не только для экспресс-оценки степени разупорядочения графитового материала, но может быть также использована для оценки средней толщины его структурного элемента и среднего значения межслоевого расстояния в этом элементе (равного $c/2$).

Графен: спектры КР первого и второго порядков. Спектр КР идеального графена состоит из однофоновой полосы G и примерно в четыре раза более интенсивной двухфоновой полосы $2D$ (рис. 1) [20, 31]. Обе полосы хорошо аппроксимируются отдельными лоренцианами. Полоса G недисперсионная, значение КР-сдвига ее максимума $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$. Полоса $2D$ дисперсионная, при $E_i = 2,41 \text{ эВ}$ значение КР-сдвига ее максимума $\sim 2704 \text{ см}^{-1}$ [20, 23, 38]

Спектр КР графена качественно схож с соответствующим спектром турбостратного графита [20, 42]. Тем не менее спектры этих двух углеродных структур можно различить по их количественным характеристикам. Так, ширина полосы $2D$ в графене $\sim 24 \text{ см}^{-1}$, а в турбостратном графите она $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ [20, 28]. Кроме того, КР-сдвиг полосы $2D$ в турбостратном графите на $8\text{--}20 \text{ см}^{-1}$ больше, чем в графене [20, 23, 28]. Следует также отметить, что в спектре КР турбостратного графита часто присутствует слабоинтенсивная однофоновая полоса D [20], а отношение интенсивности полосы $2D$ к интенсивности полосы G в спектре КР турбостратного графита в несколько раз меньше, чем в соответствующем спектре графена [28]. Очевидно, сходство спектров КР графена и турбостратного графита является прямым экспериментальным доказательством двумерности турбостратного графита.

Дефектные (и наноструктурированные) графен и графит имеют качественно схожие спектры КР [7, 24, 40, 42]. Средние длины слоевой когерентности структуры в дефектном графене можно оценить по тем же формулам (1–3), по которым оцениваются значения L_a в графите.

Несколькослойные графены: спектры КР первого и второго порядков. Уникальные квантовые свойства совершенного графена присущи и его стопкам (пачкам), содержащим до 8 слоев [37]. Причем эти свойства демонстрируют не только стопки с турбостратной укладкой слоев, но и стопки, в которых слои уложены упорядоченно, например, по типу Берналла (АВ-тип укладки). С учетом этого обстоятельства все такие слоистые структуры в литературе называют несколькослойными графенами. Повышенный интерес к этим структурам объясняется еще и тем, что некоторые из них обладают квантовыми качествами, не присущими графену [29]. Очевидно, объяснение новых нетривиальных физических свойств несколькослойных графенов должно опираться на надежные знания об их строении, в том числе о количестве слоев, типе их укладки и форме краев. Спектры

КР нескольких слоев графенов чувствительны ко всем указанным характеристикам рассматриваемых структур, а существующие методики анализа спектров КР позволяют относительно просто их определить.

Параметры однофононной полосы G спектра КР несколькихслойного графена слабо чувствительны к его строению, так же, как в графене, они не зависят от энергии возбуждения лазера, а контур полосы хорошо аппроксимируется единственным лоренцианом с центром при $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ [20, 31, 42, 46]. Двухфононная полоса $2D$ в несколькихслойном графене демонстрирует существенно иные свойства: она не аппроксимируется отдельным лоренцианом, ее характеристики зависят от энергии возбуждения лазера и чувствительны к числу слоев и типу их укладки [20, 31, 42, 46]. Например, в двухслойном графене с АВ-типом упаковки слоев ее

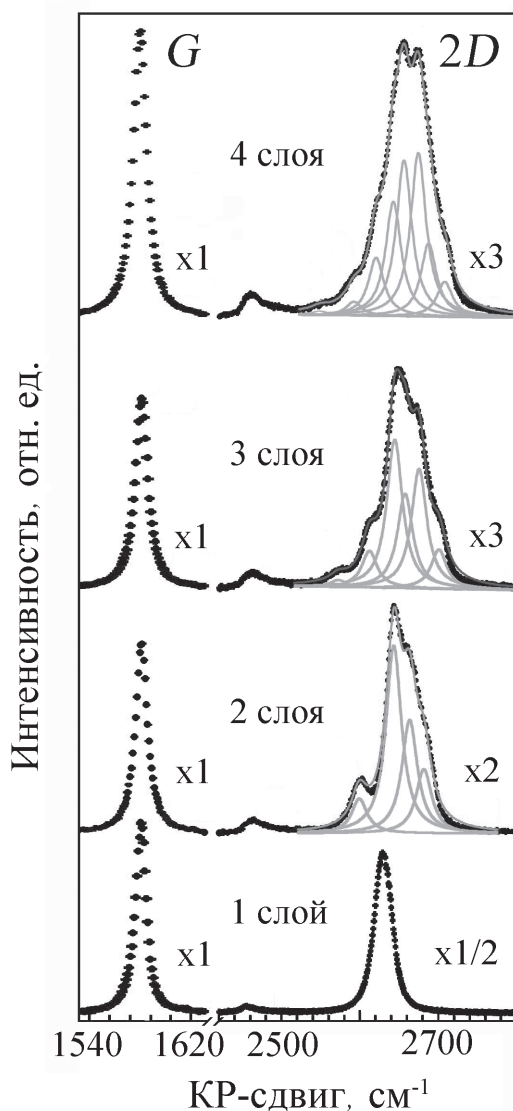


Рис. 5. Экспериментальные G и $2D$ полосы спектров КР одно- и несколькихслойных графенов (точечные линии) и аппроксимация $2D$ полос лоренцианами (серые линии). Сплошные линии – суммы всех компонент разложения полосы $2D$. $E_1 = 1,96 \text{ эВ}$. При оформлении рисунка использованы данные из работы [46]

можно представить в виде суммы четырех лоренцианов (рис. 5), каждый из которых связан с одним из четырех возможных процессов двухфононного комбинационного рассеяния [20, 38, 46]. Согласно результатам теоретического анализа зонной структуры трехслойного графена с АВ-типом упаковки слоев, в его спектре КР полоса $2D$ должна содержать уже 15 лоренцианов [38]. При большем числе слоев ожидаемое число компонент рассматриваемой полосы будет еще больше. Однако их реально наблюдаемое число, как правило, меньше ожидаемого из теории, в том числе из-за вырождения определенных зон и наложения некоторых из компонент. По этой причине в трех- и четырехслойном графенах полосу $2D$ удается хорошо аппроксимировать соответственно шестью и восемью лоренцианами [31, 46], имеющими разные интенсивности, но одинаковую ширину, равную 24 см^{-1} (рис. 5). В несколькихслойных графенах с турбостратной упаковкой слоев полоса $2D$, так же как и в турбостратных графитах, не имеет структуры. Таким образом, анализ структуры полосы $2D$ позволяет четко отличить графен от несколькихслойных графенов, различить несколькослойные графены с турбостратной и упорядоченной укладкой слоев и определить число слоев в последних.

Оксид графена: спектры КР первого и второго порядков. В завершение обзора, опираясь на изложенные в предыдущих его разделах сведения о природе компонент и методах анализа спектров КР сотовидных sp^2 -углеродных структур, рассмотрим спектр КР пленочной структуры оксида графена (ОГ).

Водные суспензии ОГ были получены нами по модифицированной методике Хаммера [22] с учетом многолетнего опыта работ сотрудников Института химии ДВО РАН по синтезу кислородсодержащих соединений графита [4, 48–50]. Пленочные структуры ОГ были приготовлены путем нанесения на кремниевые подложки его водной суспензии, последующего отжима и сушки осевшего вещества на воздухе при ~ 70 °С. При этих условиях на поверхности подложки формируется пленочная структура ОГ с толщиной от 200 до 400 нм. Спектры КР пленок ОГ были записаны на конфокальном приборе Alpha 500 (фирма Witec, ФРГ) с использованием энергии возбуждения (длины волны) лазера $E_1 = 2,34$ эВ ($\lambda_1 = 531,8$ нм).

Спектр КР первого порядка пленки ОГ наблюдается в интервале от ~ 800 до ~ 2100 см^{-1} и содержит два интенсивных не полностью разрешенных максимума (рис. 6). Он хорошо аппроксимируется суммой трех лоренцианов: G , D и D' (рис. 6). Еще несколько слабоинтенсивных частично разрешенных максимумов – обертонов основного спектра наблюдаются при значениях КР-сдвига от ~ 2100 до ~ 3600 см^{-1} (рис. 6, врезка). Этот спектр хорошо аппроксимируется суммой лоренцианов $2D$, $(D+G)$ и $2G$ (рис. 6, врезка).

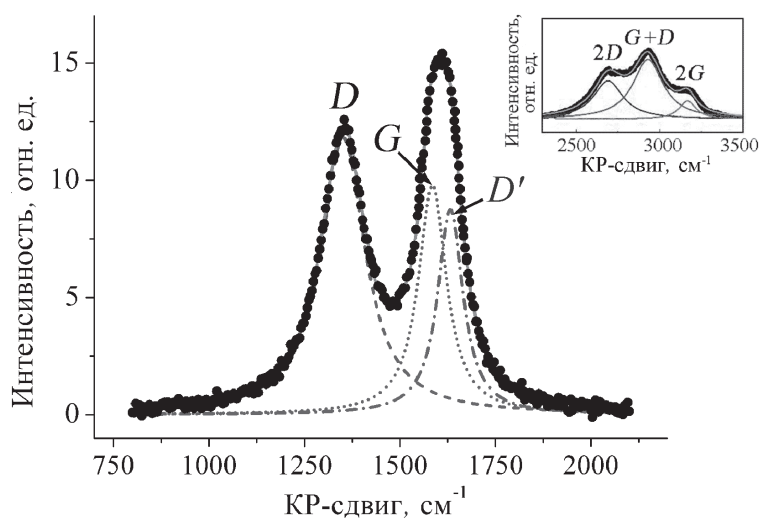


Рис. 6. Спектр комбинационного рассеяния пленки ОГ (точки) и его разложение на лоренцианы G , D и D' . На врезке представлен спектр обертонов ОГ и его разложение на лоренцианы $2D$, $D+G$ и $2G$. Сплошные линии – суммы всех компонент разложения спектров. $E_1 = 2,34$ эВ

Полная ширина на полувысоте и КР-сдвиг однофоновной полосы G в спектре КР пленки ОГ равны 89 и 1585 см^{-1} соответственно (рис. 6). Значение КР-сдвига позволяет рассматривать эту полосу как аналог одноименной полосы в кристаллическом графите [45]. Ее присутствие в спектре пленки ОГ указывает на наличие в нем, по меньшей мере, кластеров неокисленных sp^2 -гибридизованных атомов углерода. Заметное отличие ширины и КР-сдвига полосы G в спектрах КР пленки ОГ и кристаллического графита можно объяснить малой длиной слоевой когерентности структуры в первом из них. К примеру, в спектре КР активированных углеродных волокон, структурными блоками которых являются нанографиты с $L_a \sim 3$ нм, полоса G при той же энергии возбуждения лазера, что и в рассматриваемых опытах, наблюдается при ~ 1590 см^{-1} и имеет полную ширину на полувысоте ~ 82 см^{-1} [3].

Присутствие в спектре КР пленки ОГ интенсивной полосы D свидетельствует, с одной стороны, о большом содержании дефектов в образце, с другой стороны, – о наличии в нем олигомеров шестичленных ароматических колец углерода. Иными словами, в пленке ОГ имеются неокисленные участки (« sp^2 -островки») углеродного остова (рис. 7),

соседствующие со структурными дефектами, которыми могут быть и границы этих участков. Возможность описания полос D и D' отдельными лоренцианами говорит в пользу преимущественно турбостратного строения пачек (доменов), состоящих из нескольких неокисленных участков. Этот вывод согласуется и с данными рентгеновской дифракции пленки ОГ [2].

В спектре КР рассматриваемой пленки ОГ $I_D/I_{D'} < 3,5$. Следовательно, «дефектные» полосы D и D' активируются преимущественно вблизи границ неокисленных участков углеродного остова [15]. Поэтому среднюю длину слоевой когерентности структуры в пленке ОГ можно отождествить со средним латеральным размером « sp^2 -островков», т.е. с L_a . Поскольку границы раздела фаз « sp^2 -островков» в смежных слоях углерода расположены относительно друг друга случайным образом, то вероятность формирования между ними петлеобразных конфигураций σ -связей, очевидно, будет незначительной. Указанное обстоятельство наводит на мысль, что причиной малого значения $I_D/I_{D'}$ ($\sim 1,3$) в спектре КР пленки ОГ являются не эти краевые связи. Более правдоподобным выглядит предположение, что оно обусловлено наличием на границах « sp^2 -островков» множества изломов (трещин), часть из которых имеет участки зигзагообразной формы. Такие края, как было

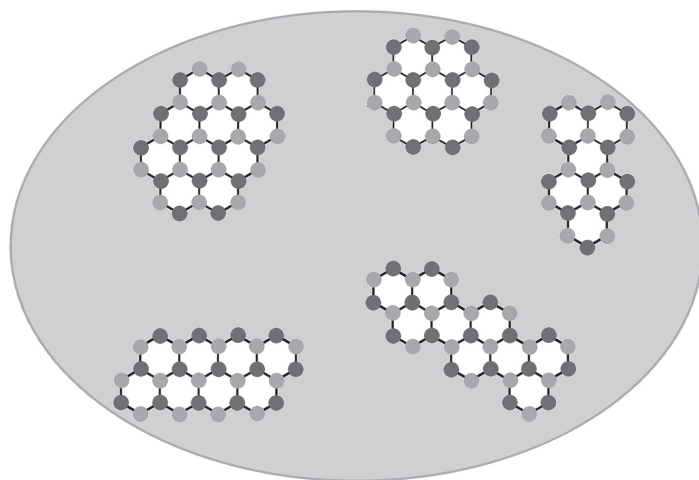


Рис. 7. Схематическое изображение « sp^2 -островков» в пленке ОГ. Точки и серый фон отвечают атомам углерода в состоянии sp^2 -гибридизации и областям матричного (окисленного) sp^3 -углерода соответственно. Атомы углерода разных подрешеток графена окрашены в различные оттенки серого

установлено экспериментально [10], не участвуют в активации полосы D , а активируют только полосу D' . В контексте обсуждаемой проблемы уместно отметить, что в активированных углеродных волокнах, структурными элементами которых являются нанографиты, значение $I_D/I_{D'}$ также небольшое ($\sim 1,6$) [3]. Согласно данным ЭПР и магнитной восприимчивости, структурным элементам этих материалов присущи аномально большие значения плотности состояний на уровне Ферми, что является характерным признаком зигзагообразных краев совоидных углеродных структур [35].

Большие ширины однофононных полос G , D и D' в спектре КР пленки ОГ указывают на малые латеральные размеры « sp^2 -островков». Действительно, при малых длинах слоевой когерентности структуры зондирующий свет рассеивается фонами с немного разными энергиями из-за его дисперсии в области k -пространства, определяемой квантовой неопределенностью волнового вектора [36]. Чем меньше размеры образца, тем больше размер области дисперсии света в k -пространстве, а значит, больше и ширины однофононных полос КР.

В изученной пленке ОГ $A_D/A_{G+D'} = 0,9$. Согласно формулам (1) и (2) этому значению отношения отвечают $L_a = 18,3$ и 1 нм соответственно. Значение L_a , определенное по формуле (3), т.е. по полной ширине на полувысоте полосы G , равно $4,1$ нм. Из всех указанных значений L_a только то, которое было определено по формуле (1), приемлемо близко к значению $L_a \sim 17,2$ нм, найденному из спектра рентгеновской дифракции пленки ОГ [2]. Тем не менее, как видим, все найденные значения L_a находятся в нанометрическом интервале длин.

Спектральные положения обертонов $2D$ и $2G$ отвечают приблизительно удвоенным КР-сдвигам полос D и G (рис. 6). Схожие обертоны наблюдаются в спектрах КР и других сотовидных sp^2 -углеродных структур [13, 30, 51]. Для их активации не нужны структурные дефекты. В графене и турбостратных графитах они не имеют структуры [19, 28] и хорошо аппроксимируются лоренцианами. Поэтому возможность хорошей аппроксимации обертонов $2D$ и $2G$, используя для их описания отдельные лоренцианы (рис. 6, врезка), можно рассматривать как аргумент в пользу преимущественно турбостратного строения неокисленных доменов пленки ОГ. Заметим, что такое объяснение однородности обертонов $2D$ и $2G$ совпадает с предложенным ранее объяснением однородности полос D и D' .

В образцах малых размеров при активации спектра обертонов КР возможны и новые явления. Так, если в большом образце требование сохранения волнового вектора исключает возможность рассеяния света на частоте, равной сумме частот двух максимумов плотности колебательных состояний, то в образце малого размера такое рассеяние может реализоваться из-за большого объема области k -пространства, определяемого квантовой неопределенностью длины волнового вектора. Именно этим обстоятельством можно объяснить присутствие в спектре ОГ обертона $D+G$, положение которого отвечает приблизительно сумме КР-сдвигов полос D и G . Причины больших ширин обертонов и полос основного спектра ОГ одни и те же.

Заключение

Спектры комбинационного рассеяния света чувствительны к структурной организации сотовидных структур sp^2 -гибридизированного углерода. По их качественным и количественным характеристикам можно идентифицировать графен, несколькослойный графен, графит, а также различить их совершенные и дефектные, в том числе турбостратные модификации. В несовершенных образцах по отношению интенсивностей графитовой полосы G и индуцированной дефектами полосы D можно оценить среднюю длину слоевой когерентности структуры (латеральные размеры кристаллитов), а по отношению интенсивностей индуцированных дефектами полос D и D' можно определить доминирующий в образце тип структурного дефекта. Зависимость интенсивности полосы D от атомной структуры края позволяет различить края зигзагообразной и креслообразной формы, а также оценить степень дефектности зигзагообразного края.

Относительные объемы трехмерных и двухмерных (турбостратных) модификаций графита, сосуществующих в несовершенном образце, можно определить по их вкладам в двухфононную полосу $2D$ спектра КР второго порядка. Знание соотношения объемов указанных модификаций несовершенного графита позволяет оценить среднюю толщину его структурного элемента и среднее значение межслоевого расстояния в этом элементе. Компьютерный анализ структуры полосы $2D$ позволяет отличить графен от несколькослойных графенов с АВ-типом укладки слоев, различить несколькослойные графены с турбостратной и упорядоченной укладкой слоев, а также определить число слоев в последних.

Приложение некоторых из изложенных в статье знаний о природе компонент и о методах анализа спектров КР сотовидных структур sp^2 -гибридизированного углерода к спектру КР пленочной структуры ОГ позволило доказать наличие в нем неокисленных областей (доменов) углеродного остова с нанометрическими размерами и турбостратной

укладкой слоев. Малое значение отношения интенсивностей «дефектных» полос D и D' в пленке ОГ позволяет предположить наличие на границах неокисленных доменов изломов (трещин), имеющих непренебрежимую долю участков зигзагообразной формы. Анализ спектров КР второго порядка (обертонов) пленки ОГ свидетельствует, что в них КР-активные электроны неокисленных областей вовлечены одновременно в процессы КР-рассеяния, ответственные за активацию как G , так и D полос.

Приведенные в обзоре данные демонстрируют информативность спектроскопии КР применительно к изучению различных аспектов строения и свойств сотовидных структур sp^2 -гибридизованного углерода. Тем не менее следует отметить, что сегодня тренды выявлены только для однотипных рядов таких образцов, а общий подход к интерпретации спектров КР всех разновидностей подобных структур пока не выработан. Чтобы двигаться дальше в этой перспективной области углеродной науки, нужна, в том числе, более точная теория комбинационного рассеяния света в сотовидных углеродных структурах sp^2 -гибридизованного углерода, учитывающая возмущения третьего и даже четвертого порядков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зиятдинов А.М. Нанографиты, их соединения и пленочные структуры // Изв. АН. Серия: Химия. 2015. Т. 64, № 1. С. 1–14. DOI: 10.1007/s11172-015-0812-у.
2. Зиятдинов А.М., Саенко Н.С., Скрыльник П.Г. Оксид графена и его термически восстановленные наноструктурированные производные: получение и комплексное исследование свойств // ЖНХ. 2020. Т. 65, № 1. С. 131–144. DOI: 10.1134/S0036023620010210.
3. Зиятдинов А.М., Саенко Н.С., Скрыльник П.Г. Структура, электронное строение и магнитные свойства мультислойных графеновых нанокластеров и их изменения под влиянием адсорбированных молекул // Изв. АН. Серия: Химия. 2017. Т. 66, № 5. С. 837–848. DOI: 10.1007/s11172-017-1816-6.
4. Николенко Ю.М., Цветников А.К., Назаренко Т.Ю., Зиятдинов А.М. Исследования кислород- и кислород-фторсодержащих соединений, синтезированных на основе графита, методом рентгеноэлектронной спектроскопии // ЖНХ. 1996. Т. 41, № 5. С. 747–753.
5. Николенко Ю.М., Зиятдинов А.М. Синтез и исследование нанографитов с химически модифицированными краями // ЖНХ. 2012. Т. 57, № 11. С. 1528–1534.
6. Allouche H., Monthieux M. Chemical vapor deposition of pyrolytic carbon on carbon nanotubes. Pt II: Texture and structure // Carbon. 2005. Vol. 43. P. 1265–1278. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.12.023.
7. Bokobza L., Bruneel J.-L., Couzi M. Raman spectroscopy as a tool for the analysis of carbon-based materials (highly oriented pyrolytic graphite, multilayer graphene and multiwall carbon nanotubes) and of some of their elastomeric composites // Vib. Spectrosc. 2014. Vol. 74. P. 57–63. DOI: 10.1016/j.vibspec.2014.07.009.
8. Cancado L.G., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y.A., Mizusaki H., Jorio A., Coelho L.N., Magalhaes-Paniago R., Pimenta M.A. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 88, article number 163106. DOI: 10.1063/1.2196057.
9. Cancado L.G., Reina A., Kong J., Dresselhaus M.S. Geometrical approach for the study of G' band in the Raman spectrum of monolayer graphene, bilayer graphene, and bulk graphite // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77, article number 245408. DOI: 10.1103/PhysRevB.77.245408.
10. Cancado L.G., Pimenta M.A., Neves B.R.A., Dantas M.S.S., Jorio A. Influence of the atomic structure on the Raman spectra of graphite edges // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 93, article number 247401. DOI: 10.1039/b613962k.
11. Cancado L.G., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y.A., Mizusaki H., Speziali N.L., Jorio A., Pimenta M.A. Measuring the degree of stacking order in graphite by Raman spectroscopy // Carbon. 2008. Vol. 46. P. 272–275. DOI: 10.1016/j.carbon.2007.11.015.
12. Dai L. Carbon nanotechnology: Recent developments in chemistry, physics, materials science and device applications. Amsterdam, the Netherlands: Elsevier, 2006. 750 p.
13. Diez-Betru X., Alvarez-Garcia S., Botas C., Alvarez P., Sanchez-Marcos J., Prieto C., Menendez R., Andres A. Raman spectroscopy for the study of reduction mechanisms and optimization of conductivity in graphene oxide thin films // J. Mater. Chem. C. 2013. Vol. 1. P. 6905–6912. DOI: 10.1039/c3tc31124d.
14. Dresselhaus M.S., Jorio A., Hofmann M., Dresselhaus G., Saito R. Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy // Nano Lett. 2010. Vol. 10. P. 953–973. DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.247401.
15. Eckmann A., Felten A., Mishchenko A., Britnell L., Krupke R., Novoselov K.S., Casiraghi C. Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy // Nano Lett. 2012. Vol. 12. P. 3925–3930. DOI: 10.1021/nl300901a.
16. Enoki T., Ando T. Physics and chemistry of graphene: graphene to nanographene. Singapore: Pan Stanford Pub., 2013. 476 p.

17. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 61, N 20. P. 14095–14107. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14095.
18. Ferrari A.C., Basko D.M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene // *Nature Nanotech.* 2013. Vol. 8. P. 235–246. DOI: 10.1038/nnano.2013.46.
19. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects // *Solid St. Commun.* 2007. Vol. 143. P. 47–57. DOI: 10.1016/j.ssc.2007.03.052.
20. Ferrari A.C., Meyer J., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanev S., Jiang D., Novoselov K., Roth S., Geim A. Raman spectrum of graphene and graphene layers // *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 97, article number 187401. DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.187401.
21. Fujita M., Wakabayashi K., Nakada K., Kusakabe K. Peculiar localized states at zigzag graphite edge // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1996. Vol. 65. P. 1920–1926. DOI: 10.1143/JPSJ.65.1920.
22. Hummers Jr.W.S., Offeman R.E. Preparation of graphitic oxide // *J. Amer. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80, N 6. P. 1339. DOI: 10.121/ja01539a017.
23. Jorio A. Raman spectroscopy in graphene based systems: prototypes for nanoscience and nanometrology // *ISRN Nanotechnology*. 2012. Vol. 2012, article ID 234216. DOI: 10.5402/2012/234216.
24. Jorio A., Dresselhaus M.S., Saito R., Dresselhaus G. Raman spectroscopy in graphene related systems. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2011. 368 p.
25. Jorio A., Souza Filho A.G. Raman studies of carbon nanostructures // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2016. Vol. 46. P. 357–382. DOI: 10.1146/annurev-matsci-070115-032140.
26. Knight D.S., White W.B. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy // *J. Mater. Res.* 1989. Vol. 4, N 2. P. 385–393. DOI: 10.1557/JMR.1989.0385.
27. Krueger A. Carbon materials and nanotechnology. Weinheim, Germany: John Wiley & Sons, 2010. 490 p.
28. Lespade P., Marchand A., Couzi M., Cruet F. Caractérisation de matériaux carbonés par microspectrométrie Raman // *Carbon*. 1984. Vol. 22. P. 375–385. DOI: 10.1016/0008-6223(84)90009-5.
29. Lu X., Stepanov P., Yang W., Xie M., Aamir M.A., Das I., Urgell C., Watanabe K., Taniguchi T., Zhang G., Bachtold A., MacDonald A.H., Efetov D.K. // Superconductors, orbital magnets and correlated states in magic-angle bilayer graphene // *Nature*. 2019. Vol. 574. P. 653–657. DOI: 10.1038/s41586-019-1695-0.
30. Ma B., Rodriguez R.D., Ruban A., Pavlov S., Sheremet E. The correlation between electrical conductivity and second-order Raman modes of laser-reduced graphene oxide // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. Vol. 19. P. 10125–10134. DOI: 10.1039/C9CP00093C.
31. Malard L.M., Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Raman spectroscopy in graphene // *Phys. Rep.* 2009. Vol. 473. P. 51–87. DOI: 10.1016/j.physrep.2009.02.003.
32. Mapelli C., Castiglioni C., Zerbi G., Mullen K. Common force field for graphite and polycyclic aromatic hydrocarbons // *Phys. Rev. B*. 1999. Vol. 60, N 18. P. 12710–12725. DOI: 10.1103/PhysRevB.60.12710.
33. Maslova O.A., Ammar M.R., Guimbretiere G., Rouzaud J.-N., Simon P. Determination of crystallite size in polished graphitized carbon by Raman spectroscopy // *Phys. Rev. B*. 2012. Vol. 86, article number 134205. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.134205.
34. Mernagh T.P., Cooney R.P., Johnson R.A. Raman spectra of graphon carbon black // *Carbon*. 1984. Vol. 22. P. 39–42. DOI: 10.1016/0008-6223(84)90130-1.
35. Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Edge state in graphene ribbons: nanometer size effect and edge shape dependence // *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 54. P. 17954–17961. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.17954.
36. Nemanich R.J., Solin S.A. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite // *Phys. Rev. B*. 1979. Vol. 20. P. 392–401. DOI: 10.1103/PhysRevB.20.392.
37. Orlita M., Faugeras C., Plochocka P., Martinez G., Maude D.K., Barra A.-L., Sprinkle M., Berger C., de Heer W.A., Potemski M. Approaching the Dirac point in high-mobility multilayer epitaxial graphene // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101, article number 267601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.267601.
38. Park J.S., Reina A., Saito R., Kong J., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. G' band Raman spectra of single, double and triple layer graphene // *Carbon*. 2009. Vol. 47. P. 1303–1310. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.01.009.
39. Pimenta M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Cancado L., Jorio A., Saito R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. Vol. 9. P. 1276–1290. DOI: 10.1039/b613962k.
40. Puech P., Mariem Kandara M., Paredes G., Moulin L., Weiss-Hortala E., Kundu A., Ratel-Ramond N., Plewa J.-M., Pellenq R., Monthieux M. Analyzing the Raman spectra of graphenic carbon materials from kerogens to nanotubes: What type of information can be extracted from defect bands? // *C-Journal of Carbon Research*. 2019. Vol. 5. P. 69–88. DOI: 10.3390/c5040069.
41. Ribeiro-Soares J., Oliveros M.E., Garin C., David M.V., Martins L.G.P., Almeida C.A., Martins-Ferreira E.H., Takai K., Enoki T., Magalhaes-Paniago R., Malachias A., Jorio A., Archanjo B.S., Achet C.A., Cancado L.G. Structural analysis of polycrystalline graphene systems by Raman spectroscopy // *Carbon*. 2015. Vol. 95. P. 646–652. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.08.020.
42. Saito R., Hofmann M., Dresselhaus G., Jorio A., Dresselhaus M.S. // Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes // *Adv. Phys.* 2011. Vol. 60, N 3. P. 413–550. DOI: 10.1080/00018732.2011.582251.
43. Smith E., Dent G. Modern Raman spectroscopy. A practical approach. Chichester, England: John Wiley and Sons, 2005. 210 p.

44. Trusovas R., Raciukaitis G., Niaura G., Barkauskas J., Valušis G., Pauliukaite R. Recent advances in laser utilization in the chemical modification of graphene oxide and its applications // *Adv. Optical Mater.* 2016. Vol. 4. P. 37–65. DOI: 10.1002/adom.201500469.
45. Tuinstra F., Koenig J. Raman spectrum of graphite // *J. Chem. Phys.* 1970. Vol. 53, N 3. P. 1126–1130. DOI: 10.1063/1.1674108.
46. Zhao W., Tan P., Zhang J., Liu J. Charge transfer and optical phonon mixing in few-layer graphene chemically doped with sulfuric acid // *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 82, article number 245423. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.245423.
47. Ziatdinov M., Lim H., Fujii S., Kusakabe K., Kiguchi M., Enoki T., Kim Y. Chemically induced topological zero mode at graphene armchair edges // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19. P. 5145–5154. DOI: 10.1039/c6cp08352h.
48. Ziatdinov A.M., Skrylnik P.G. Graphite intercalation by nitric acid: conduction ESR and theoretical studies // *Chem. Phys.* 2000. Vol. 261, N 3. P. 439–448. DOI: 10.1016/S0301-0104(00)00190-7.
49. Ziatdinov A.M., Mishchenko N.M., Nikolenko Yu.M. Phase transitions and incommensurate states in GIC $C_{5n}HNO_3$ // *Synth. Met.* 1993. Vol. 59, N 2. P. 253–258. DOI: 10.1016/0379-6779(93)91034-Y.
50. Ziatdinov A.M., Zelenskii Yu.V., Uminskii A.A., Ippolitov E.G. Synthesis and investigation of intercalated oxygen-containing graphite compounds // *Zhurn. Neorgan. Khimii.* 1985. Vol. 30, N 7. P. 1658–1664.
51. Ziatdinov A.M., Skrylnik P.G., Saenko N.S. The influence of an adsorbate and edge covalent bonds on topological zero modes in few-layer nanographenes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19, N 39. P. 26957–26968. DOI: 10.1039/c7cp03423g.
52. Ziatdinov A.M. The structure and properties of graphene oxide films and their changes under high-temperature reduction in inert atmosphere // *Mater. Today: Proc.* 2018. Vol. 5, N 12, Pt 3. P. 26183–26189. DOI: 10.1016/j.mat-pr.2018.08.051.

А.С. ГНЕДЕНКОВ, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, В.С. ФИЛОНИНА,
Д.В. МАШТАЛЯР, В.С. ЕГОРКИН, С.В. ГНЕДЕНКОВ

Коррозионная деградация биорезорбируемого сплава Mg–0,8Ca в среде культивирования клеток млекопитающих

Представлены результаты исследования электрохимической активности биорезорбируемого магниевого сплава Mg–0,8Ca в среде для культивирования клеток млекопитающих – minimum essential medium (МЕМ). Наиболее высокая коррозионная активность сплава выявлена на начальной стадии выдержки в растворе (первые 12 мин). Установлен механизм коррозионной деградации материала, заключающийся в иницировании разрушения на границах зерен вследствие образования микрогальванических пар. Это объясняется присутствием в сплаве интерметаллидной фазы Mg₂Ca, являющейся анодной по отношению к α-матрице магния. Предложена модель формирования слоя продуктов коррозии на поверхности сплава при его выдержке в МЕМ.

Ключевые слова: магний, магниевые сплавы, биорезорбируемые материалы, коррозия, локальные сканирующие методы, импедансная спектроскопия.

Corrosion degradation of Mg–0.8Ca bioresorbable alloy in the mammalian cell culture medium.
A.S. GNEDENKOV, S.L. SINEBRYUKHOV, V.S. FILONINA, D.V. MASHTALYAR, V.S. EGORKIN,
S.V. GNEDENKOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

The paper presents results of study of electrochemical activity of the Mg–0.8Ca bioresorbable alloy in a medium for the cultivation of mammalian cells – the minimum essential medium (MEM). The highest corrosion activity of the alloy was revealed at the initial stage of exposure in the solution (for the first 12 minutes). The mechanism of corrosion degradation of material has been determined and it is characterized with initiation of the destruction at grain boundaries caused by the formation of micro-galvanic couples. It is explained by the presence of Mg₂Ca intermetallic phase which is anodic against α-magnesium matrix. A model of formation of corrosion products layer on alloy's surface during the exposition in MEM solution is proposed.

Key words: magnesium, magnesium alloys, bioresorbable materials, corrosion, local scanning methods, impedance spectroscopy.

В настоящее время активно изучаются биорезорбируемые материалы, в особенности магний и его сплавы, что обусловлено их преимуществом перед традиционными имплантационными материалами (титаном, сталью, керамикой и т.д.). В первую очередь это связано с отсутствием необходимости повторного хирургического вмешательства с

ГНЕДЕНКОВ Андрей Сергеевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, СИНЕБРЮХОВ Сергей Леонидович – доктор химических наук, заместитель директора, *ФИЛОНИНА Валерия Станиславовна – младший научный сотрудник, МАШТАЛЯР Дмитрий Валерьевич – кандидат технических наук, заведующий лабораторией, ЕГОРКИН Владимир Сергеевич – кандидат химических наук, заведующий лабораторией, ГНЕДЕНКОВ Сергей Васильевич – член-корреспондент РАН, директор (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: filonina.vs@gmail.com

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-00078). Анализ микроструктуры образцов проведен в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН (тема № 0265-2019-0001).

целью извлечения имплантата. Более того, механические свойства магния идентичны свойствам человеческой кости, а процесс биодеградации этого металла относительно безвреден ввиду наличия магния как естественного микроэлемента в организме человека [18, 20]. Однако магний имеет склонность к гетерогенной коррозионной деградации (включая питтингообразование, нитевидную коррозию), что может привести к ухудшению прочностных характеристик и потере механической целостности имплантата. Повысить степень биосовместимости магния и однородности протекания коррозионных процессов на его поверхности возможно путем модификации материала, в том числе нанесением защитных покрытий [6, 8, 14] и легированием. Легирование магния другим естественным для человеческого организма элементом – кальцием существенно повышает однородность разрушения за счет уменьшения размера зерна [5, 11], а высвобождение ионов кальция и магния в процессе деградации таких сплавов положительно влияет на процесс восстановления костной ткани [12, 23]. Данные особенности обуславливают перспективность применения сплавов системы Mg–xCa (x – концентрация Ca, масс.%) в качестве материалов для имплантационной хирургии. Исходя из литературных данных, наилучшими электрохимическими характеристиками обладают магний-кальциевые сплавы с массовой концентрацией кальция в пределах 0,6–1 % [2, 9, 13, 16, 21]. При этом наиболее оптимальный комплекс механических и электрохимических свойств достигается при содержании кальция в количестве 0,8 масс.% [1, 22].

В известных нам публикациях особенности коррозионной деградации магний-кальциевых сплавов исследуются на макроуровне. Для более точного понимания процессов биодеградации сплава Mg–0,8Ca необходимо иметь детальное представление о механизме и кинетике протекания коррозионных процессов на его поверхности. Это позволит идентифицировать области наиболее высокой электрохимической активности и установить тенденции коррозионного разрушения материала. Для исследования локальных процессов деградации на границе раздела фаз твердое тело (электрод) / электролит активно применяются такие методы, как метод сканирующего ионоселективного электрода (SIET, scanning ion-selective electrode technique) и метод сканирующего вибрирующего зонда (SVET, scanning vibrating electrode technique). Возможность измерения локальных плотностей токов, а также значений pH на микроуровне имеет большое значение с точки зрения изучения влияния состава сплава, и в частности интерметаллических соединений, на коррозионное поведение материала. Это необходимо для интерпретации процесса деградации сплава в среде человеческого организма.

В данной работе с помощью традиционных и локальных сканирующих электрохимических методов в условиях *in vitro* исследуется влияние состава и степени гетерогенности биорезорбируемого кальцийсодержащего сплава магния (Mg–0,8Ca) на коррозионную активность материала, а также характер и особенности электрохимических процессов, протекающих на поверхности сплава.

Материалы и методики проведения экспериментов

Исследования проводились на образцах сплава Mg–0,8Ca (масс.%: 0,8 – Ca, остальное – Mg). В качестве электролита в электрохимических испытаниях использовалась среда для культивирования клеток млекопитающих MEM (minimum essential medium, № 61100, Gibco®, Thermo Fisher Scientific, США).

Металлические образцы были запрессованы в эпоксидную смолу повышенной твердости с минеральными наполнителями EPO (Metkon Instruments Ltd., Турция) с помощью гидравлического пресса Metapress-M (Metkon Instruments Ltd., Турция). Далее исследуемые образцы были механически обработаны шлифовальной бумагой на основе карбида кремния (SiC) с уменьшением размера зерна абразива до 14–20 мкм (P1000). Полировка образцов производилась на шлифовально-полировальном станке Tegramin-25 (Struers A/S,

Дания) с использованием магнитных дисков и алмазных суспензий последовательно с уменьшением размера зерна абразивного материала 9, 3 и 1 мкм.

Микроструктуру сплава исследовали при помощи металлографического микроскопа Axiovert 40 MAT (Carl Zeiss Group, Германия). Распределение элементов по поверхности образца изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного анализа (ЭДС) с использованием прибора Zeiss EVO 40 (Carl Zeiss Group, Германия) с ЭДС-приставкой Silicon Drift DetectorX-MaxN 80 (Oxford Instruments Nano Analysis, США).

Изучение локального электрохимического поведения осуществлялось с помощью системы SVET/SIET фирмы «Applicable Electronics» (США). SVET-измерения проводили с использованием зонда из платиноиридиевого сплава, со сферическим наконечником диаметром 10 мкм, покрытым платиновой чернью. Сканирование происходило на расстоянии (100 ± 5) мкм от поверхности при вибрации 128 Гц в горизонтальном (ось X) и 325 Гц в вертикальном (ось Z) направлении. Амплитуда вибрации составила 20 мкм. При расчетах плотности тока учитывалась только Z-компонента вибрации. Локальные значения pH фиксировались при помощи сканирующего ионоселективного (H^+) микроэлектрода на расстоянии (40 ± 5) мкм от поверхности. Сканирование образцов происходило в плоскости X–Y.

Образцы были исследованы с помощью метода электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) с использованием электрохимической системы Versa STAT MC (Princeton Applied Research, США). Для установления стационарного потенциала образцы выдерживались в растворе 60 мин. Значения частоты при снятии импедансного спектра изменялись в диапазоне от 1 МГц до 0,1 Гц с логарифмической разверткой 10 точек на декаду. Импедансные спектры периодически (каждые 2 ч) записывались в течение 42 ч выдержки в МЕМ.

Результаты и обсуждение

Результаты исследования микроструктуры образца представлены на рис. 1. Анализ полученных оптических изображений свидетельствует о присутствии вытянутых зерен, образуемых в процессе прокатки. Установлено [17], что в результате внедрения кальция в чистый магний размер зерна уменьшается, а вдоль границ зерен образуется интерметаллическое соединение – фаза Mg_2Ca . Данная вторичная фаза распределена не только по границам зерен, но и в зерне α -магния в виде небольших вкраплений. Распределение элементов по поверхности образца показано на рис. 2. Наблюдается тенденция повышения концентрации кальция и снижения содержания магния при переходе от α -матрицы магния к вторичной фазе Mg_2Ca .

Локальные коррозионные характеристики были установлены при заданных значениях числа шагов микроэлектродов в плоскости X–Y в определенных временных интервалах. В процессе поиска оптимального режима сканирования выявлено, что из-за небольшого размера зерен и

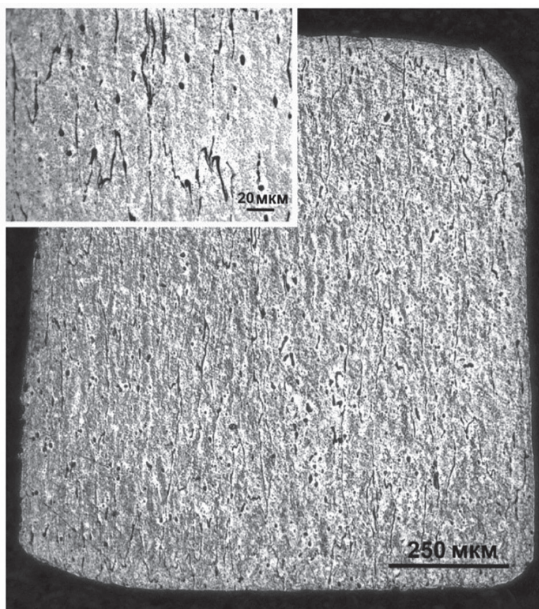


Рис. 1. Микроструктура сплава Mg–0,8Ca

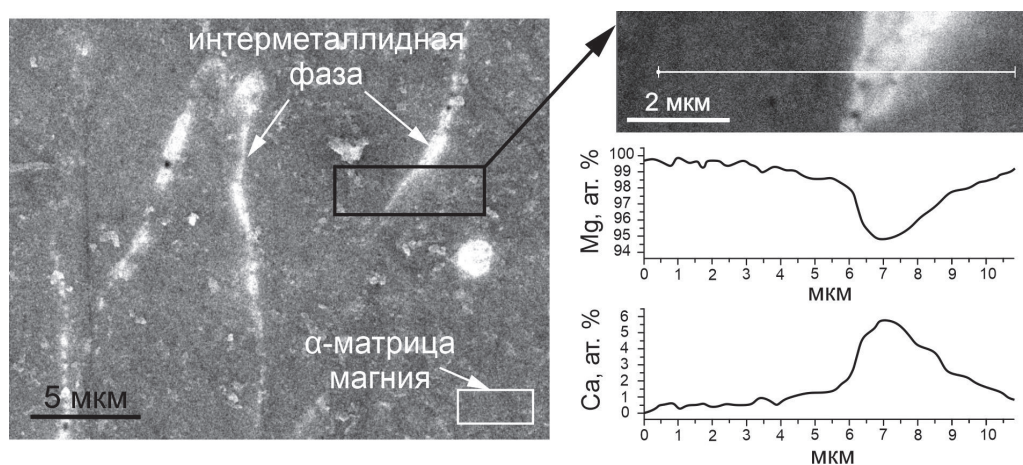
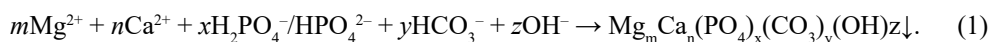


Рис. 2. Распределение элементов по линии сканирования на поверхности сплава Mg–0,8Ca

высокой электрохимической активности сплава наибольшая информативность результатов достигается при времени одного сканирования, не превышающем 12 мин. Площадь сканирования при этом составила 0,008 мм². Передвижение микроэлектродов осуществлялось с шагом 3–5 мкм для точной регистрации влияния вторичных фаз на процесс коррозии сплава, что позволило более детально зафиксировать эволюцию электрохимической активности материала на микроуровне.

Интенсификация процесса деградации материала наблюдается в первые 12 мин выдержки, о чем свидетельствует зафиксированное высокое значение максимальной разницы плотности тока между анодной и катодной областями сплава, равное 40 мкА·см⁻². В течение последующих 2 ч разница снижается до 3 мкА·см⁻². Методом SIET зафиксированы детальные изменения коррозионной картины в ходе выдержки образца в течение 2,25 ч (рис. 3). Наблюдалось формирование микрогальванопар на поверхности исследуемой области. При этом во время сканирования активность анодных и катодных участков резко изменялась, на что указывает быстрая смена их положения в процессе выдержки материала в среде МЕМ. Установлено, что значения локального рН находятся в узком слабощелочном диапазоне от 7,1 до 7,9, что свидетельствует о невысокой интенсивности деградации сплава. Исключение составляет результат первого сканирования образца, согласно которому рН изменялся от 6,3 до 9,0, что подтверждает максимальную электрохимическую активность материала в первые 12 мин выдержки. 3D-изображения эволюции локального рН во времени (рис. 3) наглядно демонстрируют резкое снижение диапазона значений рН и, соответственно, интенсивности протекания коррозионных процессов, обусловленное пассивацией поверхности материала за счет образования слоя продуктов коррозии. С помощью ЭДС-анализа состава продуктов коррозии установлено наличие кальций-фосфатного слоя на поверхности оксидно-гидроксидной пленки сплава магния. Образованные Ca-P-соединения включают магний, карбонатзамещенный гидроксиапатит (НА) согласно обобщенной реакции [4]:



Эволюция импедансных спектров, представленная в виде 3D-изображений диаграмм Найквиста (зависимость мнимой составляющей импеданса от реальной, рис. 4, а) и Боде (зависимость модуля импеданса $|Z|$ и фазового угла θ от частоты f , рис. 4, б и 4, в соответственно), отражает изменение состояния поверхности сплава Mg–0,8Ca в процессе выдержки в среде для культивирования клеток. Полученные данные указывают на рост защитных свойств пленки, обусловленный процессом формирования Ca-P-слоя в процессе

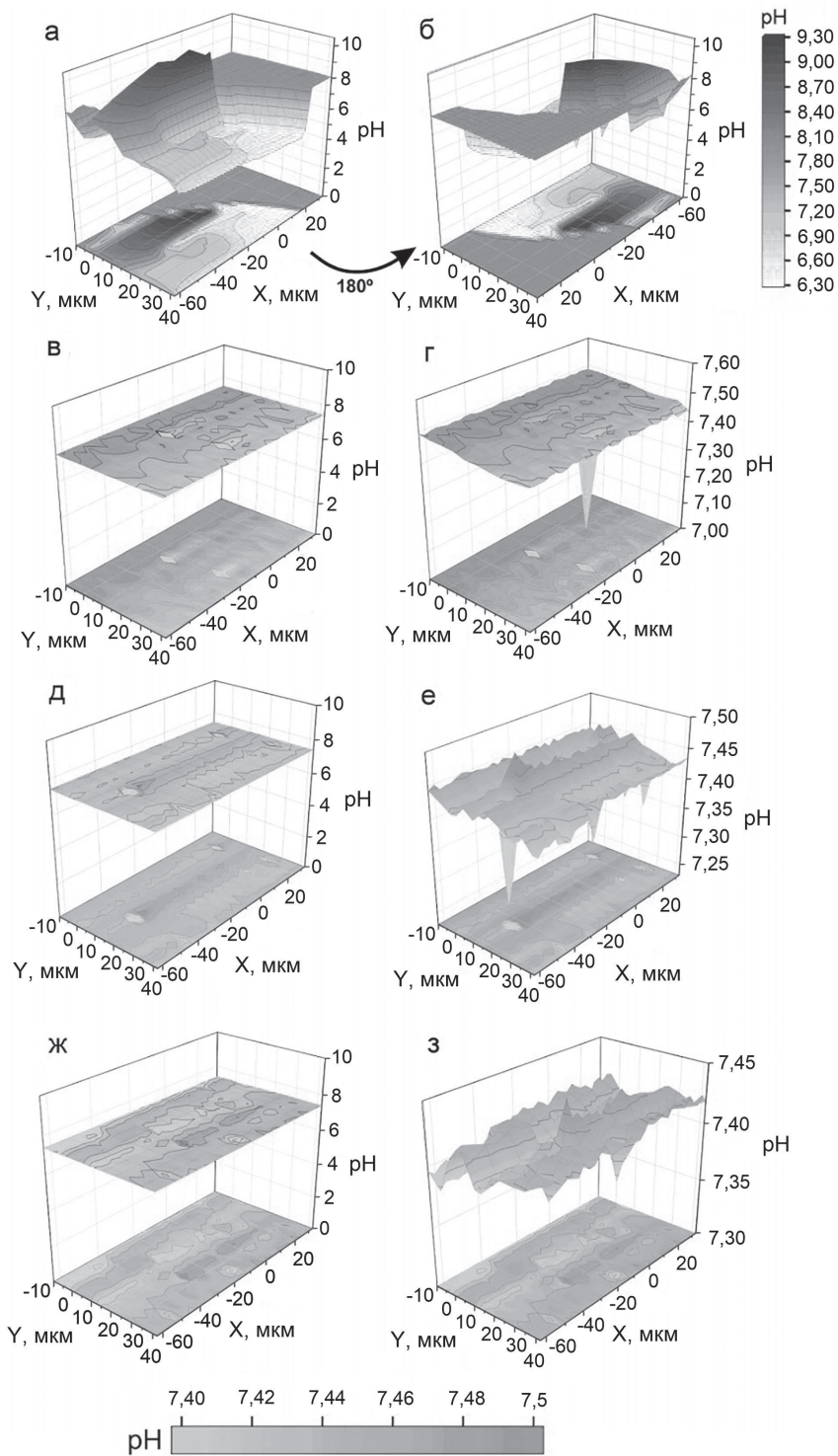


Рис. 3. 3D-изображения локального распределения pH после 12 (а, б) мин, 86 (в, г), 98 (д, е), 122 мин (ж, з) выдержки в растворе MEM. Диаграммы (а, б) представлены под разным углом (при развороте на 180°) для более детального отображения параметра pH с учетом гетерогенности свойств поверхности. Диаграммы (а, в, д, ж) отражают распределение pH в едином для всех экспериментов диапазоне значений. Диаграммы (г, е, з) представляют распределение значений pH для графиков (в, д, ж) соответственно в более узком диапазоне

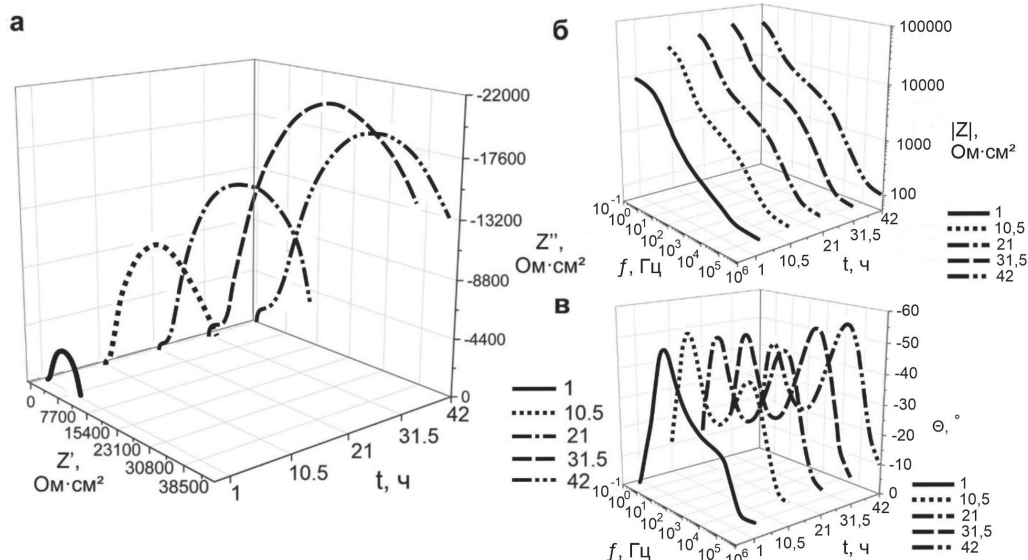


Рис. 4. Эволюция импедансных спектров, представленная в виде 3D-диаграмм Найквиста – зависимости мнимой составляющей импеданса от реальной (а) и Боде – зависимости модуля импеданса $|Z|$ (б) и фазового угла θ (в) от частоты в процессе выдержки в среде MEM в течение 42 ч

протекания коррозии (рис. 5). В течение первых 30 ч выдержки образца растет диаметр полуволны на комплексной плоскости, а также значения модуля импеданса на низкой частоте (рис. 4). При дальнейшем увеличении времени пребывания образца в MEM происходит

снижение данных параметров, вызванное деструкцией пленки продуктов коррозии. Это обусловлено отсутствием обновления среды и пополнения ее такими ионами, как Ca^{2+} , HPO_4^{2-} , HCO_3^- , расходуемыми в процессе формирования слоя гидроксиапатитоподобных продуктов [7].

Импедансные спектры, представленные в данной работе, были описаны с использованием эквивалентных электрических схем (ЭЭС). Моделирование спектров осуществлялось с помощью ЭЭС с последовательно-параллельным соединением двух $R-CPE$ -цепочек (рис. 6), учитывая ранее установленную двухслойную структуру поверхностной пленки [7]. Данная схема включает сопротивление электролита R_s , элементы R_1-CPE_1 , являющиеся резистивной и емкостной компонентами первой временной константы (геометрической емкости), отвечающей за внешний слой продуктов коррозии, и R_2-CPE_2 – элементы второй временной константы, описывающей внутренний подслой. Элемент CPE был использован вместо идеальной емкости с учетом гетерогенности покрытий.

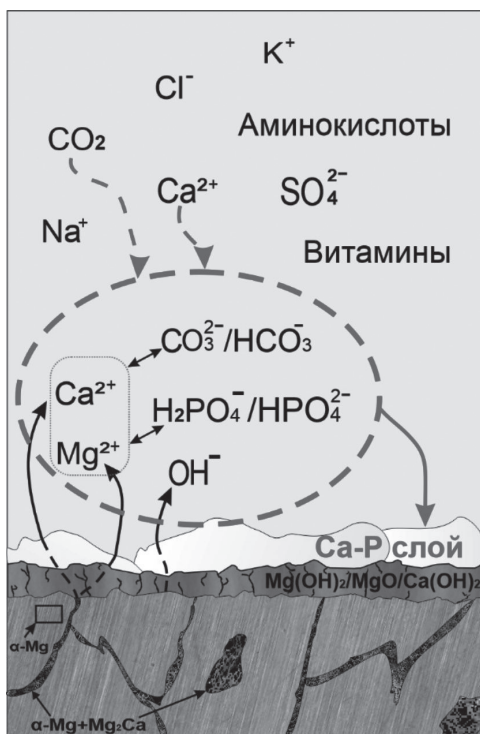


Рис. 5. Механизм коррозионной деградации сплава Mg-0,8Ca в среде MEM

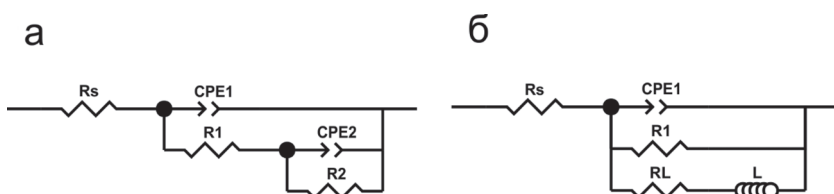


Рис. 6. Эквивалентная электрическая схема (ЭЭС), используемая для моделирования экспериментальных импедансных спектров

Импеданс CPE рассчитывается по уравнению: $Z_{CPE} = 1/[Q(j\omega)^n]$, где ω – угловая частота, j – мнимая единица, n – экспоненциальный коэффициент, Q – коэффициент CPE [22]. Экспериментальные ЭИС-спектры были описаны эквивалентной электрической схемой с высокой степенью точности ($\chi^2 = 1 \cdot 10^{-4}$).

Изменение расчетных параметров представлено в таблице. Анализ данных подтверждает рост внешнего и внутреннего слоя продуктов коррозии в течение 30 ч выдержки образца, о чем свидетельствует снижение коэффициента CPE (Q_1 и Q_2) и роста сопротивления

Расчетные параметры элементов эквивалентной электрической схемы

Время выдержки, ч	CPE_1		$R_1, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	CPE_2		$R_2, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$
	$Q_1, \text{ См} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$	n_1		$Q_2, \text{ См} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$	n_2	
1	$1,48 \cdot 10^{-5}$	0,58938	512,1	$1,74 \cdot 10^{-5}$	0,81139	8 499
3,1	$7,12 \cdot 10^{-6}$	0,61397	976,8	$1,71 \cdot 10^{-5}$	0,78633	18 886
6,3	$5,21 \cdot 10^{-6}$	0,62672	1184	$1,69 \cdot 10^{-5}$	0,7985	22 383
8,4	$3,42 \cdot 10^{-6}$	0,6523	1380	$1,66 \cdot 10^{-5}$	0,80413	26 493
10,5	$2,64 \cdot 10^{-6}$	0,66294	1644	$1,67 \cdot 10^{-5}$	0,79769	32 204
12,6	$2,19 \cdot 10^{-6}$	0,6722	1845	$1,64 \cdot 10^{-5}$	0,79566	34 838
14,7	$1,69 \cdot 10^{-6}$	0,68652	2050	$1,64 \cdot 10^{-5}$	0,78663	39 868
16,8	$1,34 \cdot 10^{-6}$	0,70229	2198	$1,65 \cdot 10^{-5}$	0,77187	42 870
18,9	$1,14 \cdot 10^{-6}$	0,70922	2430	$1,63 \cdot 10^{-5}$	0,76816	45 522
21	$9,06 \cdot 10^{-7}$	0,72517	2621	$1,63 \cdot 10^{-5}$	0,75878	47 167
23,1	$7,67 \cdot 10^{-7}$	0,73479	2827	$1,66 \cdot 10^{-5}$	0,74761	57 767
25,2	$7,62 \cdot 10^{-7}$	0,7315	2941	$1,65 \cdot 10^{-5}$	0,74982	57 553
27,3	$6,56 \cdot 10^{-7}$	0,7397	3265	$1,66 \cdot 10^{-5}$	0,73944	61 606
29,4	$5,83 \cdot 10^{-7}$	0,74576	3650	$1,60 \cdot 10^{-5}$	0,73853	75 842
31,5	$6,40 \cdot 10^{-7}$	0,73203	4055	$1,61 \cdot 10^{-5}$	0,73579	74 755
33,6	$5,99 \cdot 10^{-7}$	0,73613	4215	$1,64 \cdot 10^{-5}$	0,71937	79 836
35,7	$5,13 \cdot 10^{-7}$	0,74843	4208	$1,70 \cdot 10^{-5}$	0,70288	64 144
37,8	$5,03 \cdot 10^{-7}$	0,74568	4060	$1,91 \cdot 10^{-5}$	0,66013	69 859
39,9	$6,16 \cdot 10^{-7}$	0,72173	4497	$1,77 \cdot 10^{-5}$	0,69801	46 883
42	$8,21 \cdot 10^{-7}$	0,69471	4789	$1,70 \cdot 10^{-5}$	0,69743	64 832

поверхностной пленки (R_1 и R_2). После 30 ч пребывания образца в среде МЕМ наблюдаются колебания расчетных параметров с тенденцией падения сопротивления и роста емкостной составляющей CPE . Это объясняется частичной деструкцией коррозионного слоя. Результаты данной работы полностью согласуются с данными работы [7], в которой отмечались схожие процессы формирования поверхностной пленки на поверхности сплава МА8 в условиях *in vitro*, однако момент деградации слоя происходил там после 50 ч выдержки образца, поскольку сплав системы Mg–Mn–Se обладает более высокими защитными свойствами, нежели изучаемый в данной работе Mg–Ca-сплав.

На основе полученных экспериментальных данных предложена модель механизма процесса коррозионной деградации сплава Mg–0,8Ca. При выдержке образца в МЕМ происходит рост слоя, образуемого Mg(OH)₂ и Ca-P-соединениями, включающими магний и карбонатзамещенный гидроксипатит, формируемый за счет взаимодействия ионов Ca²⁺, Mg²⁺, H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻, CO₃²⁻/HCO₃⁻ согласно уравнению (1) (рис. 5). Следует отметить, что ионы Ca²⁺, участвующие в формировании НА, являются компонентами среды МЕМ и также образуются при коррозии фазы Mg₂Ca, являющейся, согласно данным эксперимента и литературным данным [3, 5, 10, 19], анодным участком и активатором процесса деградации сплава. После 30 ч выдержки образца происходит частичная деструкция Ca-P-слоя и пленка MgO/Mg(OH)₂ начинает интенсивно формироваться в качестве внутреннего подслоя, что согласуется с результатами работы [7]. На рис. 5 анодная интерметаллидная фаза представлена комбинацией α-Mg+Mg₂Ca в соответствии с работой [15], согласно которой Mg₂Ca присутствует в α-магнии в виде вкраплений размером (1,8 ± 0,6) мкм, а также на границе зерна.

Заключение

В результате анализа электрохимического поведения сплава Mg–0,8Ca в среде для культивирования клеток млекопитающих (МЕМ) было установлено, что максимальная электрохимическая активность кальцийсодержащего сплава магния проявляется на начальной стадии (первые 12 мин) его выдержки в среде МЕМ. Далее наблюдается снижение и стабилизация коррозионного процесса, связанного с пассивацией материала в результате формирования поверхностной пленки. Установлены основные электрохимические и временные параметры эволюции слоя продуктов коррозии, отражающие стадию роста (первые 30 ч выдержки) и его последующую деградацию. Установлено, что повышенная электрохимическая активность материала обусловлена присутствием интерметаллидной фазы Mg₂Ca, оказывающей существенное влияние на коррозионное поведение сплава. Вторичная фаза, являющаяся анодной по отношению к α-матрице, создает локализованную микрогальваническую ячейку, которая способствует растворению соединений Mg₂Ca на границах зерен в ходе коррозионного процесса. Это обеспечивает более быструю деградацию, более высокую восприимчивость к питтингообразованию и, следовательно, повышенную коррозию сплава Mg–0,8Ca по сравнению с чистым магнием. Установлен механизм биорезорбции материала в условиях *in vitro* и предложена модель биодegradации сплава Mg–0,8Ca в среде МЕМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Blajan A.I., Miculescu F., Ciucă I., Cotruț M.C., Semenescu A., Antoniac I.V. Effect of calcium content on the microstructure and degradation of Mg–Ca binary alloys potentially used as orthopedic biomaterials // Key Engineering Materials. 2015. Vol. 638. P. 104–108. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.638.104>.
2. Chen X.-B., Kirkland N.T., Krebs H., Thiriat M.-A., Virtanen S., Nisbet D., Birbilis N. *In vitro* corrosion survey of Mg–xCa and Mg–3Zn–yCa alloys with and without calcium phosphate conversion coatings // Corros. Eng. Sci. Technol. 2012. Vol. 47. P. 365–373. <https://doi.org/10.1179/1743278212Y.0000000019>.

3. Deng M., Höche D., Lamaka S.V., Snihirova D., Zheludkevich M.L. Mg-Ca binary alloys as anodes for primary Mg-air batteries // *J. Power Sources*. 2018. Vol. 396. P. 109–118. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.090>.
4. Di Mei, Lamaka S.V., Xiaopeng Lu, Zheludkevich M.L. Selecting medium for corrosion testing of bioabsorbable magnesium and other metals – a critical review // *Corros. Sci.* 2020. Vol. 171, N 108722. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108722>.
5. Erdmann N., Angrisani N., Reifenrath J., Lucas A., Thorey F., Bormann D., Meyer-Lindenberg A. Biomechanical testing and degradation analysis of Mg–Ca 0.8 alloy screws: A comparative *in vivo* study in rabbits // *Acta Biomaterialia*. 2011. Vol. 7(3). P. 1421–1428. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.10.031>.
6. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Gnedenkov A.S., Bouzник V.M. Composite fluoropolymer coatings on the MA8 magnesium alloy surface // *Corros. Sci.* 2016. Vol. 111. P. 175–185. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.04.052>.
7. Gnedenkov A.S., Lamaka S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Imshinetskiy I.M., Zavidnaya A.G., Zheludkevich M.L., Gnedenkov S.V. Electrochemical behaviour of the MA8 Mg alloy in minimum essential medium // *Corros. Sci.* 2020. Vol. 168, N 108552. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108552>.
8. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Localized corrosion of the Mg alloys with inhibitor-containing coatings: SVET and SIET studies // *Corros. Sci.* 2016. Vol. 102. P. 269–278. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.10.015>.
9. Harandi S.E., Mirshahi M., Koleini S., Idris M.H., Kadir H.J.M.R.A. Effect of calcium content on the microstructure, hardness and *in-vitro* corrosion behavior of biodegradable Mg–Ca binary alloy // *Mater. Res.* 2013. Vol. 16. P. 11–18. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392012005000151>.
10. Jeong Y.S., Kim W.J. Enhancement of mechanical properties and corrosion resistance of Mg–Ca alloys through microstructural refinement by indirect extrusion // *Corros. Sci.* 2014. Vol. 82. P. 392–403. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.01.041>.
11. Krause A., von der Höh N., Krause C., Bormann D., Bach F., Windhagen H. et al. Degradation behaviour and mechanical properties of magnesium implants in rabbit tibiae // *J. Mater. Sci.* 2010. Vol. 45. P. 624–632. DOI: 10.1007/s10853-009-3936-3.
12. Li H., Zheng Y., Qin L. Progress of biodegradable metals // *Progress in Natural Science: Materials Intern.* 2014. Vol. 24 (5). P. 414–422. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2014.08.014>.
13. Li Z.J., Gu X.N., Lou S.Q., Zheng Y.F. The development of binary Mg–Ca alloys for use as biodegradable materials within bone // *Biomaterials*. 2008. Vol. 29. P. 1329–1344. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.12.021>.
14. Liu W., Yan Z., Zhang Z., Zhang Y., Cai G., Li Z. Bioactive and anti-corrosive bio-MOF-1 coating on magnesium alloy for bone repair application // *J. Alloys Comp.* 2019. Vol. 788. P. 705–711. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.281>.
15. Mohamed A., El-Aziz A.M., Breitingner H.G. Study of the degradation behavior and the biocompatibility of Mg–0.8Ca alloy for orthopedic implant applications // *J. Magnesium and Alloys*. 2019. Vol. 7. P. 249–257. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2019.02.007>.
16. Rad H.R.B., Idris M.H., Kadir M.R.A., Farahany S. Microstructure analysis and corrosion behavior of biodegradable Mg–Ca implant alloys // *Mater. Des.* 2012. Vol. 33. P. 88–97. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.06.057>.
17. Sezer N., Evis Z., Kayhan S.M., Tahmasebifar A., Koça M. Review of magnesium-based biomaterials and their applications // *J. Magnesium and Alloys*. 2018. Vol. 6. P. 23–43. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2018.02.003>.
18. Staiger M.P., Pietak A.M., Huadmai J., Dias G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review // *Biomaterials*. 2006. Vol. 27 (9). P. 1728–1734. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.10.003>.
19. Südholz A., Kirkland N., Buchheit R., Birbilis N. Electrochemical properties of intermetallic phases and common impurity elements in magnesium alloys // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2011. Vol. 14. C. 5–7. <https://doi.org/10.1149/1.3523229>.
20. Yazdimamaghani M., Razavi M., Vashae D., Moharamzadeh K., Boccaccini A.R., Tayebi L. Porous magnesium-based scaffolds for tissue engineering // *Materials Sci. Eng.: C*. 2017. Vol. 71. P. 1253–1266. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.11.027>.
21. Zeng R.-C., Qi W.-C., Cui H.-Z., Zhang F., Li S.-Q., Han E.-H. *In vitro* corrosion of as-extruded Mg–Ca alloys – The influence of Ca concentration // *Corros. Sci.* 2015. Vol. 96. P. 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.03.018>.
22. Zheng Y.F., Gu X.N., Witte F. Biodegradable metals // *Materials Sci. Eng.: R: Reports*. 2014. Vol. 77. P. 1–34. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.01.001>.
23. Zhou P., Gong H.R. Phase stability, mechanical property, and electronic structure of an Mg–Ca system // *J. Mechanical Behavior of Biomed. Mater.* 2012. Vol. 8. P. 154–164. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2011.12.001>.

Ю.В. МАРЧЕНКО, Л.Н. ИГНАТЬЕВА,
И.Г. МАСЛЕННИКОВА, В.К. ГОНЧАРУК

Формирование стекол и стеклокерамик в системе $\text{TeO}_2\text{--BaZrF}_6\text{--NaPO}_3$

Синтезированы новые стеклокристаллические трехкомпонентные системы $\text{TeO}_2\text{--BaZrF}_6\text{--NaPO}_3$. Методами ИК-, КР-спектроскопии и рентгенофазового анализа изучено влияние соотношения компонентов в системе на фазовый состав и строение полученных стеклокерамик.

Ключевые слова: фторидные стекла, оксидные стекла, ИК-пропускание, структура стекла, КР-спектр.

Formation of glasses and glass ceramics in the $\text{TeO}_2\text{--BaZrF}_6\text{--NaPO}_3$ system. Yu.V. MARCHENKO, L.N. IGNATIEVA, I.G. MASLENNIKOVA, V.K. GONCHARUK (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

The new glass-crystalline three-component systems of $\text{TeO}_2\text{--BaZrF}_6\text{--NaPO}_3$ have been synthesized. The influence of the ratio of the components in the system on the phase composition and structure of the glass-ceramics obtained has been studied by IR and Raman spectroscopy and X-ray phase analysis.

Key words: fluoride glasses, oxide glasses, IR-transmission, glass structure, Raman spectra.

Введение

Идея проводимого цикла исследований, результаты которого представлены в настоящей работе, – отработка методик получения и изучение стекол, в состав которых входит несколько стеклообразователей различной природы, а именно фторидных и оксидных. Принципы формирования фторидных и оксидных стекол из-за различий природы связи Me–F и Me–O также неодинаковы [1]. Соответственно, смешанные стекла должны иметь специфичное строение и сочетать свойства как фторидной, так и оксидных матриц, например сохранять высокую прозрачность в ИК-области спектра, характерную для фторидных стекол, в то же время обладать пониженной кристаллизационной способностью, что обусловлено наличием в системе оксидов. Наиболее сильным стеклообразователем среди фторидных стекол считается ZrF_4 , стекла на его основе хорошо изучены и наиболее близки к практическому воплощению для фотоники [4, 8, 10]. Среди большого числа оксидных стекол в последнее время вызывают интерес фосфатные и теллуридные. Фторофосфатные стекла технологически важны как потенциальные оптические материалы с низким линейным индексом рефракции, высоким пропусканием в инфракрасной и ультрафиолетовой областях [2, 11]. Стекла на основе диоксида теллура представляют интерес в связи с возможностью применения их в качестве компонентов оптических устройств

*МАРЧЕНКО Юрий Владимирович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ИГНАТЬЕВА Лидия Николаевна – доктор химических наук, заведующая лабораторией, МАСЛЕННИКОВА Ирина Григорьевна – кандидат химических наук, научный сотрудник, ГОНЧАРУК Владимир Кириллович – доктор химических наук, главный научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: gor_dvo@mail.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00092).

хранения данных, телекоммуникационных систем, а также использования их при производстве лазеров благодаря высокой растворимости редкоземельных ионов и относительно низкой энергии фононов среди оксидных стеклообразователей [3, 14, 15]. Удачный опыт получения стекол в смешанной фтороцирконат-фосфатной системе ZrF_4 - BaF_2 - $NaPO_3$ [5, 6], а также успешное получение теллурид-фосфатных стекол [7, 9] показали целесообразность проведения системных работ в плане как синтеза новых расширенных систем, так и их изучения. Учитывая свойства фторцирконатных, фосфатных, теллуридных систем, есть основания предположить, что формирование смешанных стекольных систем на их основе может открыть возможность создания не просто уникальных материалов с улучшенными свойствами, но принципиально новых материалов, а установление закономерностей формирования структур в таких системах даст ключ не только к получению стекол с новыми свойствами, но расширит понимание процессов построения аморфных тел в целом.

Настоящая статья посвящена изучению возможности получения стекол и стеклокерамик на основе системы, формируемой из трех компонентов: TeO_2 , $BaZrF_6$ и $NaPO_3$.

Методика

Диоксид теллура TeO_2 сушили при 650 °С в течение 3 ч, затем дополнительно выдерживали при 300 °С 2 ч.

Базовый образец $BaZrF_6$ готовили плавлением шихты трех разных составов: 1) $50ZrF_4$ - $50BaF_2$, либо 2) $55ZrF_4$ - $45BaF_2$, либо 3) $60ZrF_4$ - $40BaF_2$ – в платиновом закрытом тигле при температуре 900–950 °С в течение 30 мин и быстро охлаждали на никелевой пластине.

Натрий фосфорнокислый мета использовали в виде реактива без дополнительной подготовки или в виде стекла (образцы № 1, 10) $NaPO_3$, реактив $NaPO_3$ плавил в платиновом закрытом тигле при температуре 940–970 °С в течение 20–30 мин и быстро охлаждали.

Образцы составов, представленных ниже в таблице, готовили плавлением смеси трех компонентов: 1) TeO_2 , 2) $BaZrF_6$, 3) $NaPO_3$ – или, в некоторых случаях (образец № 7), переходили на 2-компонентную систему: 1) TeO_2 и 2) [$30BaZrF_6$ + $70NaPO_3$]; спекали отдельно.

В целом образцы готовили плавлением шихты в платиновом закрытом тигле, помещенном в платиновый закрытый стакан (по принципу «тигель в тигле») в терморегулируемой печи. Обычно использовали две стадии нагрева для уменьшения потери летучих компонентов. Вначале шихту (9 г) выдерживали 30–60 мин при температуре 550–670 °С. На второй стадии – 30–60 мин при 900–1000 °С. Расплав быстро охлаждали между двумя никелевыми пластинами. Варку образцов проводили в обычной воздушной атмосфере.

В ходе анализа методов синтеза образцов выявлено следующее:

замена реактива (порошка) $NaPO_3$ на стекло $NaPO_3$ (№ 1, 9 и 10) на конечный результат влияет мало;

замена состава $50ZrF_4$ - $50BaF_2$ на $55ZrF_4$ - $45BaF_2$ либо $60ZrF_4$ - $40BaF_2$ (№ 1, 9 и 10) – практически не влияет;

переход от 3-компонентной к 2-компонентной системе (№ 6–8) – влияет мало.

Отсутствие в полученных стеклах кристаллических фаз контролировалось методом рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 ADVANCE в CuK_{α} - λ излучении.

Термические свойства стекла изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC-204-F1, NETZSCH) в алюминиевых тиглях при скорости нагрева 10 °С/мин в атмосфере аргона. Для этого использовали тонкие пластинки стекла массой 10–15 мг. Экспериментальная ошибка измерения температуры 0,2 °С.

ИК-спектры поглощения регистрировали на спектрометре IFS VERTEX 70 (область 4000–350 cm^{-1} , точность регистрации волнового числа 0,5 cm^{-1}). Исследуемые образцы перетирали до мелкодисперсного состояния в агатовой ступке и запрессовывали в таблетки с KBr или в виде суспензии в вазелиновом масле наносили на подложки из KBr (область 4000–350 cm^{-1}).

Измерения спектров комбинационного рассеяния света проводили с использованием конфокального Раман-микроскопа WiTec alpha500 (длина волны лазера 532 нм, время накопления сигнала 1 с, усреднение по 100 спектрам).

Результаты и обсуждение

Состав изучаемых в работе систем представлен в таблице.

**Системы, полученные в ходе синтеза,
и данные рентгенофазового анализа образцов**

№ образца	Состав шихты, мол. %			РФА*
	TeO ₂	BaZrF ₆	NaPO ₃	
1	90	3	7	TeO ₂ о-ромб
2	90	3	7	TeO ₂ тетрагонал.
3	80	6	14	NaZr ₂ (PO ₄) ₃ ромб, Ba(PO ₃) ₂ монокл.
4	60	12	28	-«-
5	50	15	35	NaZr ₂ (PO ₄) ₃ ромб
6	40	18	42	BaZrF ₆ монокл., NaZr ₂ (PO ₄) ₃ ромб
7	35		65**	NaZr ₂ (PO ₄) ₃ ромб
8	30	21	49	NaZr ₂ (PO ₄) ₃ ромб, BaZrF ₆ монокл.
9	20	24	56	BaZrF ₆ монокл., NaZr ₂ (PO ₄) ₃ ромб
10	20	24	56	-«-
11	15	25,5	59,5	-«-
12	10	27	63	NaZr ₂ (PO ₄) ₃ ромб, Zr ₂ O(PO ₄) ₂ ромб, BaZrF ₆ монокл.

*Помимо рентгеноаморфной фазы.

**BaZrF₆-NaPO₃.

Анализируя колебательные спектры обсуждаемой трехкомпонентной системы, можно ожидать наличие полос, характеризующих колебания атомов в формирующихся фторцирконатных, теллуридных и фосфатных полиэдрах. ИК- и КР-спектры обсуждаемых образцов см. на рис. 1 и 2. КР-спектры образцов, получаемых из смеси с содержанием

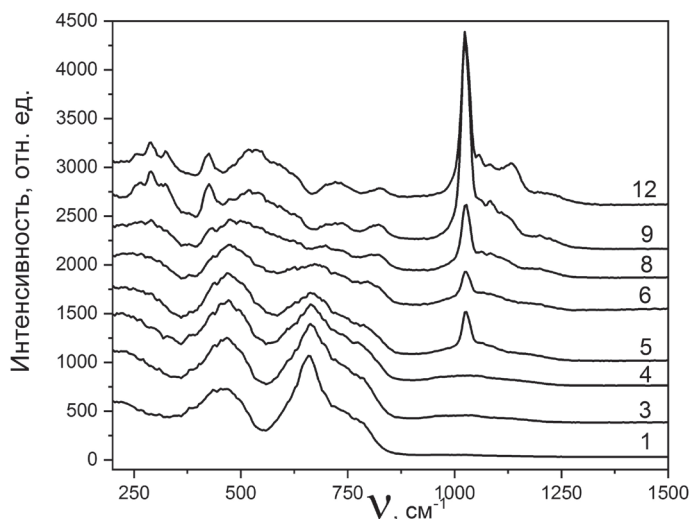


Рис. 1. КР-спектры полученных образцов (см. таблицу) в системе TeO₂-Ba-ZrF₆-NaPO₃

компонента TeO_2 90 и 80 моль% (рис. 1), представлены двумя широкими полосами при 462 и 662 см^{-1} с плечом при 744 см^{-1} . Исходя из составов образцов № 1 и 3, наблюдаемые полосы следует отнести к колебаниям теллуритных группировок; судя по форме полос, эти группировки формируют стекла. Стеклообразование в системе данного состава подтверждается возможностью выявления температуры стеклования $T_g = 290$ °С. Как известно [7, 12], диапазон 650–850 см^{-1} как в КР-, так и в ИК-спектрах теллуритных стекол характеризует колебания полиэдров, образованных TeO_2 . Согласно [7, 12], TeO_2 образует в стеклах преимущественно полиэдры TeO_4 . Эти многогранники в значительной степени поляризованы. В результате в спектрах КР теллуритных стекол присутствуют две интенсивные широкие полосы в диапазонах 400–500 и 600–800 см^{-1} , свидетельствующие о наличии мостиков $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$, построенных сетчатым каркасом из звеньев TeO_4 , согласно [13], с симметричными концевыми связями $\text{Te}-\text{O}$ (TeO_3).

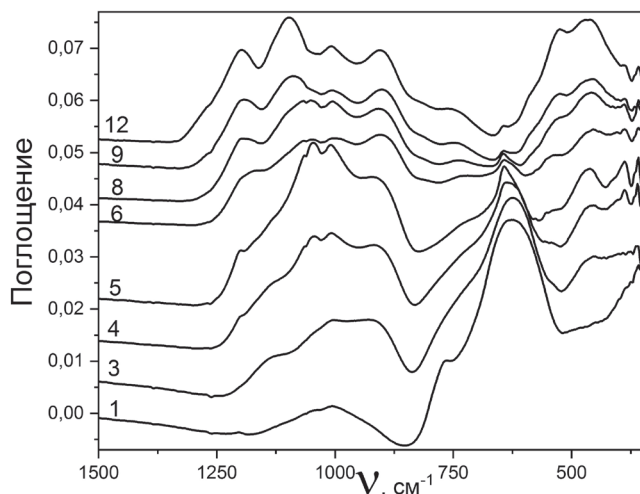


Рис. 2. ИК-спектры полученных образцов (см. таблицу) в системе $\text{TeO}_2-\text{BaZrF}_6-\text{NaPO}_3$

Анализ ИК-спектров образцов № 1 и 3 показывает наличие менее интенсивных широких полос в области 1000 см^{-1} , которые указывают на присутствие фосфатных группировок в стеклах (рис. 2). Полосы, характеризующие колебания $\text{P}-\text{O}$ фосфатных полиэдров, проявляются в области 1050–1069 см^{-1} в ИК- и КР-спектрах [6]. С увеличением содержания в смеси компонента NaPO_3 (21 моль%) интенсивность полосы возрастает, появляются максимумы 1127, 1003, 930 см^{-1} , демонстрируя наличие немостиковых $\text{P}=\text{O}$ и мостиковых $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ связей в полиэдре PO_4 [7, 13].

Возрастание в системе фосфатной и фторцирконатной компонент и, соответственно, уменьшение содержания в системе TeO_2 существенно изменяют как КР-, так и ИК-спектры, причем не только в связи с появлением ожидаемых полос, которые можно отнести к колебаниям фосфатных и фторцирконатных группировок. Характерно, что на фоне широких бесструктурных полос наблюдаются узкие интенсивные пики, что указывает на появление кристаллических фаз. Так, образцы 8, 9, 12 представляют собой хрупкие полупрозрачные пластинки. Для всех КР-спектров этих образцов характерно присутствие узких интенсивных полос при 1026 см^{-1} , а в КР-спектре образца 12 появляется также полоса при 1133 см^{-1} , все это указывает на появление кристаллических фаз, связанных с фосфатной компонентой. К этому же выводу подталкивает и вид ИК-спектра в данной области (рис. 2). В ИК-спектрах обсуждаемых образцов хорошо видны интенсивные полосы при 525 и 465 см^{-1} . Эта область ИК-спектров характеризует колебания $\text{Zr}-\text{F}$ концевых и мостиковых фторов во фторцирконатных полиэдрах фторцирконатных стекол [1]. В спектрах

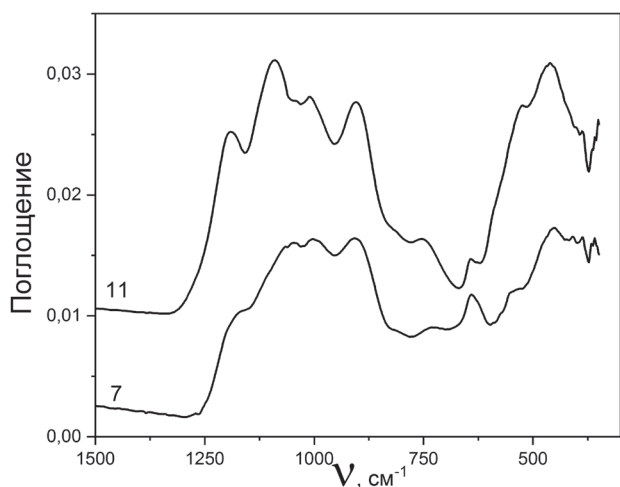


Рис. 3. ИК-спектры образцов № 7 – $35\text{TeO}_2\text{--}65(\text{BaZrF}_6\text{--NaPO}_3)$ и № 11 – $15\text{TeO}_2\text{--}25,5\text{BaZrF}_6\text{--}59,5\text{NaPO}_3$

при 422 см^{-1} , возрастающая по интенсивности с увеличением содержания в составе смеси фторцирконатной компоненты (образцы № 8, 9, 12). Ранее такие полосы наблюдались в КР-спектрах цирконатфосфатных стекол, прогретых до температуры 380 °C [6]. Можно предположить, что при формировании обсуждаемых систем (8, 9, 12), помимо фосфатной, происходит кристаллизация фторцирконатной компоненты. Действительно, данные РФА показывают присутствие в образцах как аморфной, так и кристаллических фаз, а именно соединений $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$, BaZrF_6 и даже TeO_2 (в образце 8).

В заключение рассмотрим колебательные спектры образца 7, который был синтезирован из 35 моль% TeO_2 и 65 моль% $(\text{BaZrF}_6 + \text{NaPO}_3)$. Для состава № 7 и соответствующего способа синтеза получено стекло хорошего качества. В ИК-спектре (рис. 3) наблюдаются полосы при 433 , 642 и 729 см^{-1} и широкая полоса, на которой можно выделить максимумы при 1171 , 1050 , 1004 , 907 см^{-1} .

Наличие и расположение полос указывает на то, что структура полученного стекла составлена из фторцирконатных, теллуридных и фосфатных полиэдров. Причем фосфатная компонента формирует полиэдры PO_4 . К такому же выводу приводит и анализ спектра

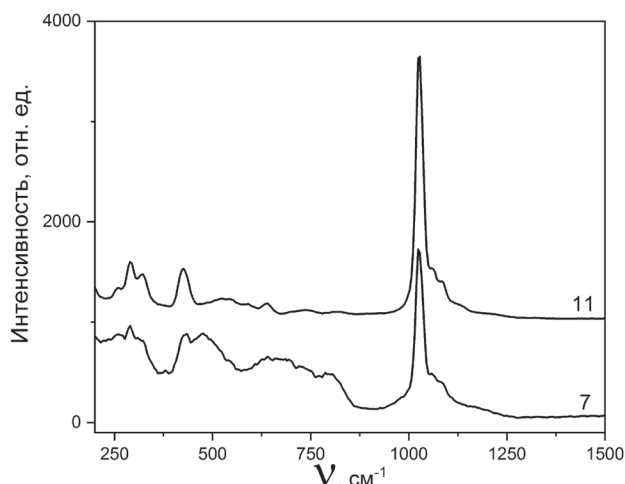


Рис. 4. КР-спектры образцов № 7 – $35\text{TeO}_2\text{--}65(\text{BaZrF}_6\text{--NaPO}_3)$ и № 11 – $15\text{TeO}_2\text{--}25,5\text{BaZrF}_6\text{--}59,5\text{NaPO}_3$

КР фторцирконатных стекол, как правило, наблюдается интенсивная полоса в области $540\text{--}580\text{ см}^{-1}$, соответствующая колебаниям $\nu_1(\text{Zr--F})$ концевой фтора в полиэдре ZrF_8 [1, 3]. Полосы, характеризующие колебания мостиковых связей, которые связывают фторцирконатные полиэдры, обычно малоинтенсивны в спектрах комбинационного рассеяния [5]. Заметим, однако, что даже в спектре КР образца с наиболее высоким содержанием фторцирконатной компоненты мы не наблюдаем сходства с классическим спектром КР фторцирконатного стекла, зато появляется узкая полоса

при 422 см^{-1} , возрастающая по интенсивности с увеличением содержания в составе смеси фторцирконатной компоненты (образцы № 8, 9, 12). Ранее такие полосы наблюдались в КР-спектрах цирконатфосфатных стекол, прогретых до температуры 380 °C [6]. Можно предположить, что при формировании обсуждаемых систем (8, 9, 12), помимо фосфатной, происходит кристаллизация фторцирконатной компоненты. Действительно, данные РФА показывают присутствие в образцах как аморфной, так и кристаллических фаз, а именно соединений $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$, BaZrF_6 и даже TeO_2 (в образце 8). В заключение рассмотрим колебательные спектры образца 7, который был синтезирован из 35 моль% TeO_2 и 65 моль% $(\text{BaZrF}_6 + \text{NaPO}_3)$. Для состава № 7 и соответствующего способа синтеза получено стекло хорошего качества. В ИК-спектре (рис. 3) наблюдаются полосы при 433 , 642 и 729 см^{-1} и широкая полоса, на которой можно выделить максимумы при 1171 , 1050 , 1004 , 907 см^{-1} . Наличие и расположение полос указывает на то, что структура полученного стекла составлена из фторцирконатных, теллуридных и фосфатных полиэдров. Причем фосфатная компонента формирует полиэдры PO_4 . К такому же выводу приводит и анализ спектра КР (рис. 4). Полосы, характеризующие колебания теллуридных компонентов, в спектре КР наблюдаются при 479 и 431 см^{-1} , а также при 638 , 683 и 794 см^{-1} , из чего можно заключить, что теллуридная составляющая формирует сетку из полиэдров TeO_4 и TeO_3 .

Однако присутствие в спектре КР узкой интенсивной полосы при 1026 см^{-1} дает основание предполагать наличие фосфатной кристаллической фазы и в этом стекле. В спектре КР образца № 11 (рис. 4), в котором содержание фторцирконатной и фосфатной компоненты

существенно выше, чем TeO_2 , наблюдаются узкие интенсивные полосы, указывающие на то, что образец данного состава состоит преимущественно из кристаллических фаз.

Заключение

Опробованы методы синтеза и получены новые трехкомпонентные системы, содержащие TeO_2 , BaZrF_6 и NaPO_3 . Показано, что, несмотря на высокие стеклообразующие свойства каждого из компонентов, системы в основном (в области изученных составов) формируются как стеклокристаллические образцы. Близкими к стеклам можно отнести образцы с наиболее высоким содержанием TeO_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Игнатьева Л.Н. Структура и принципы формирования фторидных стекол по данным квантовой химии и колебательной спектроскопии: дис. ... д-ра хим. наук. Владивосток, 2000. 270 с.
2. Chen H., Chen F., Wei T., Liu Q., Shen R., Tian Y. Ho^{3+} doped fluorophosphate glasses sensitized by Yb^{3+} for efficient 2 μm laser applications // *Opt. Commun.* 2014. Vol. 321. P. 183–188.
3. Dianov E.M. *New Raman Fibers // Raman Amplifiers for Telecommunications*. 1 / ed. by M.N. Islam. N.Y.: Springer Verl., 2002. Vol. 1. P. 191–211. (Springer Series in Optical Sciences; Vol. 90/1, ch. 7).
4. Edgar A., Williams G.V.M., Sagar P.K.D., Secu M., Schweizer S., Spaeth J.-M., Hu X., Newman P.J., MacFarlane D.R. A new fluorozirconate glassceramic X-ray storage phosphor // *J. Non-Cryst. Solids*. 2003. Vol. 326/327. P. 489–493.
5. Goncharuk V.K., Maslennikova I.G., Kharchenko V.I., Kavun V.Ya., Slobodyuk A.B., Sarin S.A. A study of the glass formation and crystallization in the mixed fluorozirconate–phosphate systems $\text{ZrF}_4\text{–BaF}_2(\text{SnF}_2)\text{–NaPO}_3$ // *J. Non-Cryst. Solids*. 2016. Vol. 431. P. 118–125.
6. Ignatieva L.N., Marchenko Yu.V., Mashchenko V.A., Maslennikova I.G., Goncharuk V.K., Adishchev S.V., Sarin S.A. Formation of glass ceramic composite in $(\text{ZrF}_4\text{–BaF}_2)\text{–NaPO}_3$ system // *J. Non-Cryst. Solids*. 2020. Vol. 548. – <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120329>.
7. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Maslennikova I.G., Zverev G.A., Goncharuk V.K. Glasses in the system $\text{TeO}_2\text{–PbO–P}_2\text{O}_5\text{–PbF}_2\text{:EuF}_3$: Peculiarities of structure, crystallization and luminescence // *J. Non-Cryst. Solids*. 2016. Vol. 450. P. 103–108.
8. Ignatieva L.N., Surovtsev N.V., Plotnichenko V.G., Koltachev V.V., Merkulov E.B., Polyshchuk S.A., Bouznic V.M. The peculiarities of fluoride glass structure. Spectroscopic study // *J. Non-Cryst. Solids*. 2007. Vol. 353. P. 1238–1242.
9. Ignatieva L.N., Maslennikova I.G., Marchenko Yu.V., Savchenko N.N., Zverev G.A., Sarin S.A. The role of the REE ions in the glass systems $\text{TeO}_2\text{–PbO–P}_2\text{O}_5\text{–PbF}_2\text{:MF}_3$ (M–Er, Nd) // *Appl. Phys. A*. 2018. Vol. 124. – <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2067-6>.
10. Ishwar D. Aggarwal, Grant Lu. *Fluoride glass fiber optics*. N.Y.: Acad. Press, 1991. 416 p.
11. Kumar K.K., Jayasankar C.K. Visible luminescence of Sm^{3+} :K–Ca–Li fluorophosphate glasses // *J. Mol. Struct.* 2014. Vol. 1074. P. 496–502.
12. Noguera O., Merle-Méjean T., Mirgorodsky A.P., Smirnov M.B., Thomas P., Champarnaud-Mesjard J.C. Vibrational and structural properties of glass and crystalline phases of TeO_2 // *J. Non-Cryst. Solids*. 2003. Vol. 330. P. 50–60.
13. Sekiya T., Mochida N., Ohtsuka A., Tonokawa M. Raman spectra of $\text{MO}_{1/2}\text{–TeO}_2$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs and Tl) glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 1992. Vol. 144. P. 128–144.
14. Silva M.A.P., Messaddeq Y., Ribeiro S.J.L., Poulain M., Villain F., Brioso V. Structural studies on $\text{TeO}_2\text{–PbO}$ glasses // *J. Phys. Chem. Solids*. 2001. Vol. 62. P. 1055–1060.
15. Xudong Z., Tiefeng X., Qiuhua N., Shixun D., Xiang S., Xianghua Z. Influence of B_2O_3 on spectroscopic properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped tungsten-tellurite glasses // *J. Rare Earths*. 2006. Vol. 24. P. 771–776.

В.И. САЛДИН, В.В. СУХОВЕЙ

Термодинамические свойства додекагидро-клозо-додекабората 2,4,6-триамино-1,3,5-триазина

Прямым сжиганием в бомбовом калориметре KL-5 экспериментально определена удельная теплота сгорания додекагидро-клозо-додекабората 2,4,6-триамино-1,3,5-триазина, из которой рассчитаны его стандартные теплоты сгорания и образования, равные $-13\,359$ и -807 кДж/моль соответственно.

Ключевые слова: бомбовый калориметр KL-5, теплота сгорания и образования, додекагидро-клозо-додекаборат 2,4,6-триамино-1,3,5-триазина.

Thermodynamic properties of the 2,4,6-triamine-1,3,5-triazine dodecahydro-closo-dodecaborate.
V.I. SALDIN, V.V. SUKHOVEY (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

By means of the direct burning in bomb calorimeter KL-5 was obtained experimentally specific combustion enthalpy of 2,4,6-triamine-1,3,5-triazine dodecahydro-closo-dodecaborate from which were calculated their standard combustion and formation enthalpies equal $-13\,359$ and -807 kJ/mol, respectively.

Key words: bomb calorimeter KL-5, combustion and formation enthalpy, 2,4,6-triamine-1,3,5-triazine dodecahydro-closo-dodecaborate.

Состав додекагидро-клозо-додекаборатного аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$, представленного одними из самых энергоемких химических элементов, вызывает интерес исследователей и практиков к его соединениям в качестве компонентов энергетических материалов различного назначения [5, 7–13]. Знание термодинамических характеристик соединений позволяет прогнозировать перспективность их практического применения в различных областях, а также использовать для теоретических расчетов возможности осуществления тех или иных химических реакций с их участием (окислительно-восстановительных, обменных и др.). В ранних работах проведены теоретические расчеты термодинамических параметров этого класса соединений. По расчетным оценкам, сделанным в работе [8], стандартная энтальпия образования $B_{12}H_{12}^{2-}$ составляет $+11 \pm 10$ ккал/моль. В более позднем исследовании [10] для стандартных энтальпий образования $B_{12}H_{12}^{2-}$ в зависимости от методики расчета получены значения $-86,3$ или $-88,1$ ккал/моль, а аммонийной соли $(NH_4)_2B_{12}H_{12}^{2-}$ $-107,9$ ккал/моль.

Что касается экспериментального определения термодинамических характеристик соединений $B_{12}H_{12}^{2-}$, то в последнее время таких исследований становится все больше [2, 4, 5, 11, 12], поскольку эти соединения рассматриваются как перспективные энергоемкие вещества для практического использования.

Одним из таких соединений является додекагидро-клозо-додекаборат 2,4,6-триамино-1,3,5-триазина $(C_3H_6N_6)_2H_2B_{12}H_{12}$ (I), который обладает высокой термической стабильностью и довольно активно сгорает на воздухе [3].

*САЛДИН Виталий Иванович – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, СУХОВЕЙ Василий Викторович – кандидат химических наук, научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток).

*E-mail: sald@ich.dvo

Целью работы является определение энтальпий сгорания и образования **I** его прямым сжиганием в калориметрической бомбе. Предлагаемое исследование направлено на пополнение сведений о термодинамических свойствах соединений аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ и оценку перспективности **I** в качестве энергоёмкого компонента.

Экспериментальная часть

Получение **I** проводили взаимодействием $C_3H_6N_6$ с водным раствором $H_2B_{12}H_{12}$ [3]. Чистота **I**, определенная количественным анализом по содержанию в нем $B_{12}H_{12}^{2-}$ в виде нерастворимой серебряной соли $Ag_2B_{12}H_{12}$ [1], составляла 99,2 %. Исходный $C_3H_6N_6$ чистотой 99,0 % (GmbH & Co. KG) использовали без дополнительной очистки.

Для синтеза додекагидро-клозо-додекаборатов проводили пиролиз смесей $NaBH_4$ и KBF_4 с последующим выделением $B_{12}H_{12}^{2-}$ -аниона из реакционного продукта и его очистки с использованием хитозана. Соли $B_{12}H_{12}^{2-}$ -аниона с катионами щелочных металлов получали обработкой додекагидро-клозо-додекабората хитозана ($C_6O_4H_9NH_{3/2}$) $B_{12}H_{12}$ соответствующими гидроксидами. Для получения кислоты $H_2B_{12}H_{12}$ использовали катионообменный процесс солей $M_2B_{12}H_{12}$ (M – Na, K) на смоле КУ-2 [9].

Определение стандартных энтальпий сгорания ($\Delta_c H^\circ$) и образования ($\Delta_f H^\circ$) **I** производили методом бомбовой калориметрии с использованием калориметра KL-5 (ГДР) по приложенной к нему инструкции. Процедура и условия проведения экспериментов стандартные: давление кислорода в бомбе 3–4 МПа; $V = \text{const}$, масса сжигаемого образца 0,7–0,8 г. Для определения водного эквивалента калориметра использовали эталонную бензойную кислоту марки К-1. Ее теплота сгорания по паспортным данным Института метрологии им. Д.И. Менделеева определена с точностью до 0,02 %.

Рентгенофазовый анализ продуктов сгорания **I** проводили с помощью дифрактометра D8 ADVANCE (Германия, Bruker) на излучении CuK_α .

ИК-спектры поглощения образцов регистрировали в области 350–4000 cm^{-1} на ИК-спектрометре FS EQUINOX-55S при комнатной температуре. Образцы для регистрации готовили в виде суспензий порошков в вазелиновом масле и в таблетках с KBr.

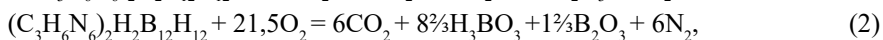
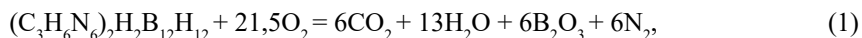
Результаты работы и их обсуждение

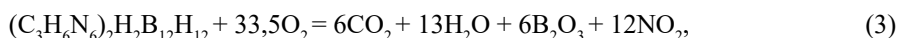
Для определения удельной теплоты сгорания $(C_3H_6N_6)_2H_2B_{12}H_{12}$ проведено пять экспериментов по его сжиганию с относительно хорошей воспроизводимостью результатов (табл. 1).

Таблица 1
Данные экспериментов по сжиганию $(C_3H_6N_6)_2H_2B_{12}H_{12}$

№ п/п	Навеска, г	$-Q_c$, Дж	$-\Delta_c U$, Дж/г	$-\Delta_c H$, кДж/моль	P, МПа
1	0,7181	24 265	33 790	13 386	3,8
2	0,7510	24 905	33 163	13 138	4,0
3	0,6652	22 144	33 289	13 188	3,5
4	0,7186	24 252	33 749	13 370	3,8
5	0,6815	22 870	33 558	13 294	3,6

Сгорание **I** может происходить с набором различных продуктов в зависимости от его соотношения с кислородом согласно следующим уравнениям реакций:





Следует отметить, что объема кислорода в калориметрической бомбе ($V = 0,4$ л) с огромным избытком хватает для сжигания используемого в экспериментах количества образца **I** по любой из вышеприведенных реакций.

Вскрытие бомбы показывает, что в летучих продуктах сгорания **I** отсутствует диоксид азота NO_2 , который придавал бы им характерный бурый цвет. Поэтому можно исключить сгорание **I** по реакции (3). Окрашивание универсальной индикаторной бумаги в красно-бордовый цвет при контакте с газообразными продуктами свидетельствует о наличии азотной кислоты, которая образуется согласно уравнению реакции (4). Проходит ли сгорание **I** только по этой реакции, с полной уверенностью сказать трудно, поскольку из-за конструкции спускового клапана бомбы не представляется возможным сделать количественное определение азотной кислоты. Поэтому нельзя исключить сгорание **I** по параллельным реакциям (1) и (2), которое, как и в случае реакции (4), проходит с образованием борной кислоты H_3BO_3 и/или борного ангидрида B_2O_3 . Их наличие подтверждено с помощью РФА и ИК-исследований твердых продуктов, которые в виде обильного инея осаждаются внутри бомбы на ее дне и стенках. Отсутствие свободной воды в летучих продуктах сгорания также отмечается в работах [2, 4, 11, 12]. По мнению авторов работ [11, 12], она вся расходуется на образование борной кислоты. Однако, на наш взгляд, в условиях высокого давления кислорода и температуры нельзя исключить образование диоксида азота (реакция (3)), отсутствие которого можно объяснить как раз его последующим взаимодействием с водой до азотной кислоты (реакция (4)). При этом остаточной воды, как и в случае сгорания по реакции (2), хватает только на частичный перевод борного ангидрида в борную кислоту.

Как следует из табл. 1, теплота сгорания **I** ($\Delta_c H$) составляет $-13\ 275$ кДж/моль. При расчетах термодинамических значений, проводимых в работе, использованы данные справочника [6] (табл. 2).

Таблица 2
Термодинамические данные [6] возможных продуктов сгорания $(C_3H_6N_6)_2H_2B_{12}H_{12}$ и составляющих его элементов

№ п/п	Соединение	$-\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	C_p , Дж/(моль К)
1	CO_2	$393,315 \pm 0,046$	$37,112 \pm 0,041$
2	H_2O	$285,829 \pm 0,040$	$75,299 \pm 0,041$
3	B_2O_3	$1272,898 \pm 1,215$	$62,76 \pm 0,292$
4	H_3BO_3	$1094,157 \pm 0,836$	$81,336 \pm 0,418$
5	HNO_3	$174,138 \pm 0,502$	$109,871 \pm 0,209$
6	N_2	0	$29,124 \pm 0,008$
7	C	0	$8,5535 \pm 0,167$
8	H_2	0	$28,831 \pm 0,008$
9	B	0	$11,087 \pm 0,209$

Стандартную теплоту его образования рассчитывали по закону Гесса:

$$(\Delta_f H^\circ) \mathbf{I} = \Sigma (\Delta_f H^\circ) \mathbf{I} - (\Delta_c H^\circ) \mathbf{I}, \quad (5)$$

где $\Sigma (\Delta_f H^\circ)$ – сумма стандартных теплот образования продуктов сгорания, $(\Delta_c H^\circ)$ – стандартная теплота сгорания **I**.

Для реакций (1), (2) и (4) сумма стандартных теплот образования продуктов сгорания **I** составляет $-13\ 606$, $-13\ 943$ и $-14\ 166$ кДж/моль соответственно. С учетом того, что $(\Delta_c H^\circ)$ в уравнении (5) постоянная, термодинамически более вероятно сгорание **I** по реакции (4), чем по реакциям (1) и (2). Поэтому при расчете стандартной теплоты образования учитывали сгорание **I** по реакции (4), которое дает ее максимальное значение. Для перехода от экспериментально определенной теплоты сгорания **I** ($\Delta_c H$) к стандартной ($\Delta_c H^\circ$) необходимо учитывать две поправки:

$$\Delta_c H^\circ = \Delta_c H + \Delta C_p \cdot \Delta T + \Delta nRT. \quad (6)$$

Первая ($\Delta C_p \cdot \Delta T$) – это поправка на переход от реальной температуры опыта, в среднем составляющей 20 °C, к стандартной (25 °C), которую ввели по закону Кирхгоффа:

$$\Delta C_p = \sum C_p (\text{конечных продуктов реакции сгорания I}) - C_p \text{ I.} \quad (7)$$

Поскольку теплоемкость $C_p \text{ I}$ неизвестна, она оценена по правилу Неймана–Коппа как сумма теплоемкостей составляющих его элементов $C_6H_{26}N_{12}B_{12}$, I.

Вторая (ΔnRT°) – это поправка, учитывающая работу, которую совершает система в результате ее изменения в ходе сгорания I, где Δn – разница между суммой газообразных продуктов конечной системы и суммой газообразных продуктов исходной системы в моль, для реакции (4) она составляет $-30,5$ ($6-36,5$), R – универсальная газовая постоянная, равная $0,00831$ кДж/моль·K, T° – стандартная температура, равная 298 K.

С учетом этих поправок рассчитали стандартную теплоту сгорания I:

$$\Delta_c H^\circ = -13\,275 - 1,64 \cdot 5 - 30,5 \cdot 0,00831 \cdot 298 = -13\,275 - 8 - 76 = -13\,359 \text{ кДж/моль.}$$

Теперь можно рассчитать стандартную теплоту образования I:

$$(\Delta_f H^\circ) \text{ I} = -14\,166 - (-13\,359) = -807 \text{ кДж/моль.}$$

Из полученного значения стандартной теплоты сгорания I можно также рассчитать температуру, которая развивается в ходе его сжигания согласно следующему уравнению:

$$T = \Delta_c H^\circ / \sum C_p (\text{конечных продуктов реакции сгорания I}) = 13\,359/2,37 = 5\,637 \text{ K.}$$

Отличительной особенностью I является полнота его сгорания. В большинстве исследований по экспериментальному определению теплоты сгорания соединений $B_{12}H_{12}^{2-}$ -аниона [4, 5, 9] отмечается, что твердые продукты сгорания содержат наряду с кислородными соединениями бора темные оплавленные остатки. Это связано с тем, что образующийся при горении подавляющего большинства соединений $B_{12}H_{12}^{2-}$ -аниона тугоплавкий оксид бора создает на поверхности частиц защитный барьер, препятствующий подходу кислорода к его внутренним слоям. Наличие кислородных соединений в составе оплавленных частиц подтверждено с помощью рентгенофазового анализа и ИК [4]. После отмывки оплавленных частиц в горячей воде нерастворимые остатки представляют собой смесь бора или карбидов бора, нитрида бора и углерода с неопределенным их соотношением. Это делает невозможным рассчитать точное значение стандартной теплоты сгорания и образования таких соединений. В практическом плане это не позволяет реализовать потенциально высокую энергоемкость соединений $B_{12}H_{12}^{2-}$ -аниона.

Активное сгорание I на воздухе объясняется в работе [3] тем, что его разложение происходит при относительно высокой температуре (около 290°C) и сопровождается выделением смеси ацетонитрила и водорода, которая тут же воспламеняется. Высокая температура вспышки приводит к возгоранию твердых продуктов полураспада. Результатом этого является образование тончайшего пепла с высокой удельной поверхностью, состоящего из бор-углеродсодержащего остатка и кислородных соединений бора. Логично, что при сжигании I в калориметрической бомбе в условиях высокого давления кислорода и температуры происходит полное сгорание этого пепла.

Полное сгорание наблюдается и у интеркалированных соединений оксида графита (ИСОГ) с додекагидро-клого-додекаборатом аммония [2]. Это объясняется тем, что они при быстром нагревании или поджигании разлагаются взрывным образом как в инертной атмосфере, так и на воздухе. Естественно, что в калориметрической бомбе при высоких парциальном давлении кислорода и температуры, создающихся в объеме взрыва, происходит полное сгорание $B_{12}H_{12}^{2-}$ -аниона.

Таким образом, термодинамические характеристики I могут приниматься как наиболее точные на сегодняшний день для соединений $B_{12}H_{12}^{2-}$ -аниона. Из теплоты сгорания ИСОГ [2] трудно сделать расчеты теплоты образования как самих этих соединений, так и $B_{12}H_{12}^{2-}$ -аниона. Это связано с неопределенным составом ИСОГ, поскольку в зависимости от способа получения оксид графита может содержать различные трудноудаляемые

примеси и остаточную внутрислоевую воду. В отличие от ИСОГ исследованный **I** имеет четкий состав и высокую степень чистоты.

Заключение

Результаты проведенных исследований пополняют сведения о термодинамических свойствах соединений $B_{12}H_{12}^{2-}$ -аниона. Благодаря полноте сгорания **I**, его чистоте, четкому составу, негигроскопичности полученные термодинамические характеристики могут рассматриваться как наиболее точные для расчета таковых исходного $B_{12}H_{12}^{2-}$ -аниона, его новых соединений, а также химических превращений с их участием. Эти же характеристики позволяют предлагать **I** в качестве перспективного энергоемкого термостойкого компонента, активно реагирующего с окислителями в смесевых составах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов Н.Т., Куликова Л.Н., Канаева О.А. Гравиметрическое определение додека-клозо-додекаборатов // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31, № 7. С. 1382–1383.
2. Михайлов Ю.М., Салдин В.И., Цветников А.К., Ганина Л.В., Бузник В.М. Термодинамические свойства оксида графита и его интеркалированных соединений с водой и додекагидро-клозо-додекаборатом аммония // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. 2009. № 1. С. 6–10.
3. Салдин В.И., Савченко Н.Н., Игнатъева Л.Н., Машгальер Д.В. Синтез и исследование додекагидро-клозо-додекабората 2,4,6-триамин-1,3,5-триазина // Вестн. ДВО РАН. 2018. № 5. С. 63–72. DOI: 10.25808/08697698.2018/201.5.009.
4. Салдин В.И., Бузник В.М., Михайлов Ю.М., Ганина Л.В. Термодинамические свойства додекагидро-клозо-додекабората гексаметилентетраммония // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92, № 4. С. 548–551.
5. Сиваев И.Б. Соли азотсодержащих гетероциклических соединений с полиэдрическими борановыми анионами: от ионных жидкостей до высокоэнергетических материалов // Химия гетероциклических соединений. 2017. Т. 53, № 6/7. С. 638–658.
6. Термические константы веществ: справочник / отв. ред. В.П. Глушко. Вып. 1–10. М.: ВИНТИ, 1965–1982.
7. He L., Lin H., Li H-F., Filinchuk Ya., Zhang J., Liu Y., Yang M., Hou Y., Deng Y., Li H.-W., Shao H., Wang L., Lu Z. $Na_3NH_2B_{12}H_{12}$ as high performance solid electrolyte for all-solid-state Na-ion batteries // J. Power Sources. 2018. Vol. 396. P. 574–579.
8. Kaczmarczyk A., Nichols W.C., Stockmayer W.H., Eams T.D. Thermodynamic properties of $B_{10}H_{10}^{2-}(aq)$ and $B_{12}H_{12}^{2-}(aq)$ // Inorg. Chem. 1968. Vol. 7, N 6. P. 1057–1061.
9. Muetterties E.L., Balthis J.H., Chida V.T., Knoth W.H., Miller H.C. Salts and Acids of $B_{10}H_{10}^{2-}$ and $B_{12}H_{12}^{2-}$ // Inorg. Chem. 1964. Vol. 3, N 3. P. 444–451.
10. Nguen M.T., Matus M.N., Dixon D.A. Heats of formation of boron hydride anions and dianions and their ammonium salts $[B_nH_m^y][NH_4^+]_y$ with $y = 1-2$ // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46, N 18. P. 7561–7570. PMID 17691770. DOI: 10.1021/ic700941c.
11. Rao M.H., Muralidharan K. Closo-Dodecaborate ($B_{12}H_{12}^{2-}$) salts with nitrogen based cations and their energetic properties // Polyhedron. 2016. Vol. 115. P. 105–110.
12. Sharon P., Afri M., Mitlin S., Gottlib L., Schmerling B., Grinstein D., Welner S., Frimer A.A. Preparation and characterization of bis(guanidinium) and bis(aminotetrazolium)dodecaborate salts: Green high energy nitrogen and boron rich compounds // Polyhedron. 2019. Vol. 157. P. 71–89.
13. Zhang Z., Zhang Y., Li Z., Jiao N., Liu L., Zhang S. $B_{12}H_{12}^{2-}$ -Based Metal (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) Complexes as hypergolic fuels with superior hypergolicity // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 2018, N 8. P. 981–986. DOI: 10.1002/ejic.201701206.

Н.А. ДИДЕНКО, Е.И. ВОЙТ, К.А. САЯНКИНА

Переход $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и характер структурных превращений

Изучено взаимодействие кристаллогидрата $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с парами воды из воздуха методами КР-спектроскопии и РФА. Показано, что соединение $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при 22–23 °С неустойчиво в атмосфере влажного воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,73\text{--}0,84$ кПа). Установлено, что в указанных условиях переход $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ происходит в две стадии. Вначале исходное соединение адсорбирует воду и образуется гидрат $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Далее гексагидрат довольно быстро «выветривается» до $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, что обусловлено наличием структурных искажений и дефектов кристаллической решетки высоководного соединения. Предложен возможный механизм структурных трансформаций при переходах $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Ключевые слова: комплексный фторид, фторидоцирконат, кристаллическая структура, кристаллогидрат, колебательный спектр.

Transition of $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ to $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and patterns of structural transformations. N.A. DIDENKO, E.I. VOIT, K.A. SAYANKINA (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

Interaction of crystalline hydrate of $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ with water vapors from the air was studied by methods of Raman spectroscopy and XRD. It is shown that the compound $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at 22–23 °C is unstable in the atmosphere of moist air ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.73\text{--}0.84$ kPa). It has been found that under these conditions the transition of $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ takes place in two stages. At first, the starting compound adsorbs water and forms the hydrate $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. And then the hexahydrate dehydrates rather quickly to $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, due to the presence of structural distortions and defects in the crystal lattice of the high-water compound. A possible mechanism of structural transformations during $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ transitions is proposed.

Key words: complex fluoride, fluoridozirconate, crystal structure, crystalline hydrate, vibrational spectra.

Введение

Комплексные фториды циркония находят широкое применение при разделении Zr и Hf в целях получения соответствующих металлов электролизом расплавленных солей или металлокерамическим восстановлением активными металлами. Фторидоцирконаты используют в качестве добавок в черной и цветной металлургии при образовании коррозионностойких и прочных сплавов. Также во фторидных системах на основе ZrF_4 синтезированы фторидоцирконатные стекла, которые могут быть использованы там, где оксидные стекла непригодны [12].

К настоящему времени среди гексафторидоцирконатов наиболее полно исследованы соединения с одновалентными катионами M_2ZrF_6 (M – катион щелочного металла или аммония) [7]. В этой группе цирконатов наиболее четко проявляется зависимость структуры

ДИДЕНКО Нина Алексеевна – научный сотрудник, *ВОЙТ Елена Ивановна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, САЯНКИНА Ксения Анатольевна – младший научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: evoit@ich.dvo.ru

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0265-2020-0001 Института химии ДВО РАН.

от размера, заряда и природы внешнесферного катиона. В [10] изучена проводимость в гексафторидоцирконатах щелочных металлов и аммония, описаны ионные движения и фазовые переходы.

В отличие от гексафторосолей одновалентных катионов, образующихся в безводном состоянии, для гексасолей большинства двухвалентных катионов характерны кристаллогидраты. Взаимодействием раствора ZrO_2 с фторидами (либо другими солями) двухвалентных металлов в плавиковой кислоте получены высоководные гидраты $MZrF_6 \cdot nH_2O$ ($M = Mg, Mn, Ni, Zn, Co, Fe$). Для гексафторидоцирконатов Co, Ni, Fe величина n составляет 6 [6, 8], в случаях $Zn - 5$ и 6 [1], $Mn, Mg - 5$ [9, 11, 14], $Cu - 4$ [13]. Изотипные соединения $CuAF_6 \cdot 4H_2O$ и $ZnAF_6 \cdot 6H_2O$ ($A(IV) = Si, Ti, Sn, Zr, Hf$) образуют изоморфные ряды. Изоморфизм отмечается и в рядах пента- и гексагидратов фторидоцирконатов $MZrF_6 \cdot 5H_2O$ ($M = Mn, Mg, Zn$) и $MZrF_6 \cdot 6H_2O$ ($M = Zn, Ni$).

Безводные гексафторидоцирконаты $MZrF_6$ ($M(II) = Mg, Mn, Co, Ni, Zn$), получаемые твердофазным синтезом $ZrF_4 + MF_2$ при высоких температурах, обладают повышенной гигроскопичностью. Их гидратация водяными парами сопровождается образованием твердых фаз с разными гидратными числами. В связи с этим кристаллогидраты $MZrF_6 \cdot nH_2O$ с катионами Mg, Ni, Zn можно рассматривать как прекурсоры соответствующих безводных соединений, получаемых путем термической дегидратации аквафаз.

В работе [1] показано, что при термической дегидратации $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ происходит последовательное ступенчатое отщепление двух молекул H_2O , находящихся в трансположении октаэдрического комплексного катиона $Zn(H_2O)_6^{2+}$, с образованием промежуточных тетра- и дигидратов, а затем безводного соединения $ZnZrF_6$. Установлено, что при выдерживании на воздухе (с относительной влажностью 20–30 %) тетрагидрат в течение суток переходит в пентагидрат. Вопрос, каким образом происходит превращение $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O \rightarrow ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$, в указанном сообщении не рассматривался.

Для изучения влияния внешних воздействий на структуру вещества и динамику кристаллической решетки весьма эффективным инструментом являются методы колебательной спектроскопии. По изменению КР-спектров можно следить за фазовыми переходами и процессами структурной трансформации вещества в процессе гидролиза. Известно, что в КР-спектрах хорошо проявляются полосы, соответствующие колебаниям анионных мотивов комплексных соединений, что позволяет определить способ координации металла лигандами в структуре исследуемого вещества.

В представленной работе методами КР-спектроскопии и рентгеновской дифракции подробно исследованы взаимодействие твердофазного $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O$ с парами воды и состав образующихся продуктов. На основе полученных данных рассмотрен характер структурных превращений при переходе $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O \rightarrow ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$.

Экспериментальная часть

Кристаллогидрат $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O$ получен методом термической дегидратации гексагидрата при его нагревании на дериватографе со скоростью 2,5 град/мин до температуры 100 °С, убыль массы при этом составила 9,7 %. Выдерживание на воздухе (влажность 20–30 %, парциальное давление паров воды $p_{H_2O} = 0,73-0,84$ кПа) тетрагидрата в течение суток при комнатной температуре приводит к образованию $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$.

Регистрация КР-спектров $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O$ и образующихся соединений проведена на спектрометре RFS100/S (лазер Nd:YAG, $\lambda = 1064$ нм) с разрешением 2 см⁻¹. Спектры записаны при комнатной температуре 22–23 °С с шагом 10 мин в течение 50 мин и через сутки.

Данные порошковой дифракции записаны с использованием «STOE STADI P» дифрактометра, оснащенного гониометром «на прохождение» ($CuK_{\alpha 1}$ -излучение, $\lambda = 1,5406$ Å, Ge(111)-монохроматор Йоханссона) и позиционно-чувствительным детектором. Индексирование рентгенограмм и уточнение параметров элементарных ячеек

проведено с помощью комплекса программ, входящего в состав WinXPOW (2008) (STOE & Cie (2008). WINXPOW. STOE & Cie, Darmstadt, Germany). Для регистрации кристаллических фаз компонентов был выбран фрагмент дифракционной картины ($10^\circ < 2\theta < 30^\circ$), содержащий интенсивные отражения этих фаз.

Результаты и обсуждение

В работе [1] методами колебательной спектроскопии изучено строение кристаллогидратов состава $\text{ZnZrF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6-2$). Установлено, что соединения со значениями гидратного числа 6 и 4 содержат изолированные комплексные анионы ZrF_6^{2-} в структуре, а при $n = 5, 3, 2$ имеют полимерное строение комплексного аниона с объединением $[\text{ZrF}_8]$ -полиэдров по ребру. При четных значениях $n = 6, 4, 2$ в структурах кристаллогидратов присутствуют только молекулы воды, координированные катионом цинка, а при значениях $n = 5, 3$ в структурах наряду с внутрисферными (координированными) молекулами воды содержится кристаллизационная (внешнесферная) молекула воды.

В настоящем сообщении целесообразно рассмотреть особенности строения обсуждаемых кристаллогидратов $\text{ZnZrF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 5, 4$).

$\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Данное соединение характеризуется следующими параметрами электронной ячейки: a, b, c – соответственно 5,760(2), 10,377(4), 7,510(3) Å; $\beta = 106,543(2)^\circ$, пространственная группа (пр. гр.) $P2_1/c$, $Z = 2$ (CCDC код 1966239). Строительными единицами этой фазы являются октаэдрические анионы ZrF_6^{2-} и комплексные катионы $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, которые, чередуясь, формируют бесконечные цепи вдоль направления $[1\ 0\ 1]$. При этом F-вершины Zr-полиэдров оказываются приближенными к атому Zn на расстояние 2,071 Å при длинах связей Zn–O 2,205–2,016 Å. В структуре соседние цепи изолированы друг от друга и объединены водородными связями O–H...F.

$\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. При комнатной температуре кристаллогидрат $\alpha\text{-ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в пр. гр. $C2/m$, $Z = 4$ (CCDC код 1963187) и характеризуется такими параметрами электронной ячейки: a, b, c – соответственно 15,5092(7), 7,4777(3), 8,7974(4) Å, $\beta = 123,641(1)^\circ$. Основу его структуры составляют бесконечные цепочки $[\text{ZrF}_6]_n^{2-}$, образованные из полиэдров $[\text{ZrF}_8]$ и объединенные общим ребром F...F. Катионы $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ обрамляют Zr-цепочки, образуя Zn–Zr ленты. Кристаллическая структура построена из таких разрозненных лент и одиночных молекул H_2O . Искаженные октаэдры $[\text{ZnF}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ имеют цис-форму, в экваториальной плоскости которой располагаются два атома F и две молекулы H_2O , а в аксиальных вершинах стоят две молекулы H_2O . Длины связей Zn–F и Zn–O равны соответственно 2,0389 и 2,028–2,166 Å.

Таким образом, в кристаллических решетках $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ реализуются разные геометрические изомеры катионного комплекса $\text{ZnF}_2(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, что характерно только для соединений с катионами Zn^{2+} . Это, вероятно, связано с электронным строением Zn^{2+} , обеспечивающим возможность образования и стабилизацию указанных фаз. Исходя из структурных данных $\text{ZnZrF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 5, 4$), при одностадийном превращении тетра- в пентагидрат переход сопряжен с существенной перестройкой катионной, анионной подрешеток и с включением дополнительной свободной молекулы H_2O .

Экспериментально установлено, что при увеличении времени контакта $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с парами воды из воздуха наблюдаются постепенные изменения КР-спектров (рис. 1) и дифрактограмм (рис. 2).

В КР-спектре исходного кристаллогидрата $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ проявляются полосы полностью симметричного валентного $\nu_5\text{ZrF}$ при 595 см^{-1} ($A1g$) и деформационных колебаний δZrF $\sim 259, 222\text{ см}^{-1}$ ($B2g, Eg$) (рис. 1, а) [1]. На начальном этапе взаимодействия $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с H_2O на фоне полос, соответствующих тетрагидрату, заметно возникновение дополнительных полос при 585 см^{-1} ($A1g$) и 262 см^{-1} ($B2g$) (рис. 1, б). Анализ спектров показывает, что взаимодействие $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре с парами воды вначале

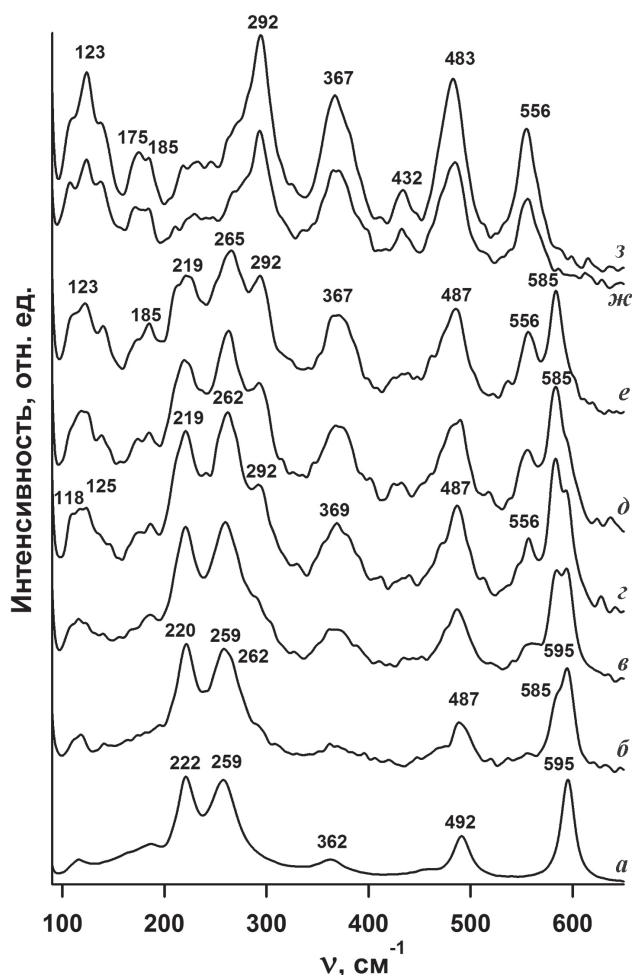
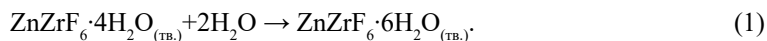
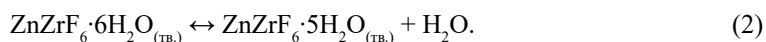


Рис. 1. КР-спектры соединения $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при контакте с парами воды из воздуха без выдержки во времени (а), с временным интервалом 10 мин (б–е), 24 ч (ж) и соединения $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (з)

сопровождается образованием промежуточного высоководного соединения $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ согласно реакции:



В указанных условиях регидратация происходит относительно быстро и идет накоплением количества фазы $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в то время как концентрация исходного $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ уменьшается, что подтверждается изменением соотношения интенсивностей характеристических полос (рис. 1, б–д). В неравновесных условиях со временем соотношение сосуществующих фаз $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ изменяется с возрастанием доли последнего. При комнатной температуре и строго определенном давлении водяных паров в окружающем пространстве (давление диссоциации кристаллогидрата) может существовать равновесие:



Если кристаллогидрат находится на воздухе, где давление водяных паров меньше давления его диссоциации, то происходит постепенная потеря кристаллической воды –

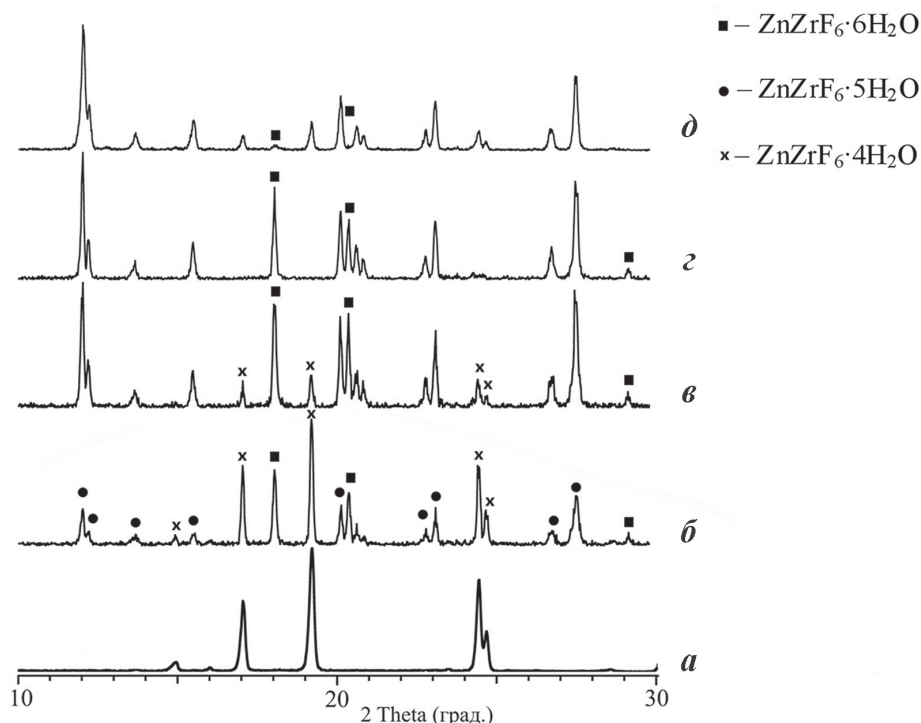


Рис. 2. Рентгенограммы соединения $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при контакте с парами воды из воздуха без выдержки во времени (а) и с временным интервалом 30 мин (б), 40 мин (в), 1 ч (г), 24 ч (д)

«выветривание» и равновесие реакции сдвигается вправо, что и отмечается в условиях эксперимента.

Начало образования кристаллогидрата $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ подтверждается появлением в спектрах полос валентных ν_{ZrF} (556 см^{-1} (A1g), 483 см^{-1} (B1g)) и интенсивного деформационного δ_{ZrF} при 292 см^{-1} колебаний (рис. 1, з). Ранее все характеристические полосы аниона в колебательных спектрах пентагидрата были идентифицированы [1], аналогичная цепочечная структура аниона с реберной связью полиэров $[\text{ZrF}_8]$ также реализована в изоструктурном соединении $\text{MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [9, 14].

Через 50 мин в КР-спектре зарегистрированы преимущественно полосы, соответствующие смеси пента- и гексагидратов (рис. 1, е), и только лишь спустя сутки зафиксирован полный переход в пентагидрат (рис. 1, ж). Для сравнения приведен спектр полученного кристаллизацией из раствора соединения $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, з).

Таким образом, из приведенных данных следует, что переход $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ является двухстадийным: вначале в результате регидратации исходного тетрагидрата образуется промежуточный гексагидрат, последующее разложение (выветривание) которого с постепенной потерей молекулы H_2O дает $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

В аналогичных условиях в атмосфере воздуха были проведены рентгенографические исследования поведения соединения $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Приведенные рентгенограммы (рис. 2) сняты при последовательном увеличении времени выдержки образца.

Рентгенограмма исходного образца соответствует монофазе $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2, а). По истечении 30 мин отмечаются рефлексы преимущественно тетра-, гекса- и примеси пентагидрата (рис. 2, б), а через 40 мин – преимущественно линии гекса- и пентагидратов (рис. 2, в). Этот результат хорошо согласуется с данными колебательной спектроскопии (рис. 1). Через 1 ч на рентгенограмме присутствуют лишь линии, соответствующие фазам пента- и гексагидратов (рис. 2, г). При более длительном (20 ч) выдерживании исследуемого

образца на воздухе соотношение интенсивностей рефлексов двух фаз меняется в сторону образования пентагидрата. При выдерживании образца на воздухе в течение суток рентгенограмма соответствует преимущественно пентагидрату (рис. 2, *д*). Следует отметить, что с повышением влажности воздуха ($\rho_{\text{H}_2\text{O}} > 0,84$ кПа) в системе не происходит образования монофазы пентагидрата, а регистрируется смесь пента- и гексагидратов.

Анализ данных РСА показывает, что в случае регидратации $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ до $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ происходит структурное превращение, обратное наблюдаемому при переходе $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [1]. Перестройка структуры гексагидрата связана с отрывом двух молекул воды из противоположных вершин Zn-октаэдров, что приводит к объединению Zr- и Zn-октаэдров вдоль периода *c*. Его размер в гексагидрате, уменьшенный на величину длины связи $\text{H}(2) \cdots \text{F}(1) = 1,936(5)$ Å, входящую в состав водородной связи $\text{O}(1) - \text{H}(2) \cdots \text{F}(1)^{\text{ii}} (2,7508(9)$ Å), приблизительно равен периоду повторяемости $[1\ 0\ 1]$ (8,060 Å) в структуре тетрагидрата, в направлении которого распространяются Zr–Zn-цепи (рис. 3, *б*). В результате удаления молекул воды, находящихся в транс-положении в аквакатионе $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, осуществляется поворот октаэдров Zr и Zn вдоль оси 3-го порядка примерно на 50,21 и 53,04° соответственно. Периоды элементарной ячейки $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ могут быть получены из $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ преобразованиями: $a \approx [-2/3\ 2/3\ -1/3]$, $b \approx [-1\ 1\ 0]$, $c \approx [1/2\ 0\ 1/2]$. При переходе $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ молекулы H_2O вновь занимают освободившиеся ранее места, встраиваются в координационное окружение Zn в направлении $[1\ 0\ 1]$, разбивая Zr–Zn-цепи на мономерные комплексы $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ и $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (рис. 3, *а*). При этом каждый из полиэдров поворачивается вокруг своей оси, в итоге принимая наиболее энергетически выгодное взаимное пространственное расположение для формирования водородных связей между координированными молекулами H_2O и атомами F комплексных катионов и анионов.

Нестабильность при комнатной температуре образующегося по реакции 1 гексагидрата, вероятно, связана с несовершенством (дефектностью) его структуры, что повышает его реакционную способность и приводит к дальнейшей перестройке структуры (реакция 2) и образованию $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ранее проведенное квантово-химическое исследование энергетической устойчивости анионных фтороцирконатных комплексов показало, что анионные

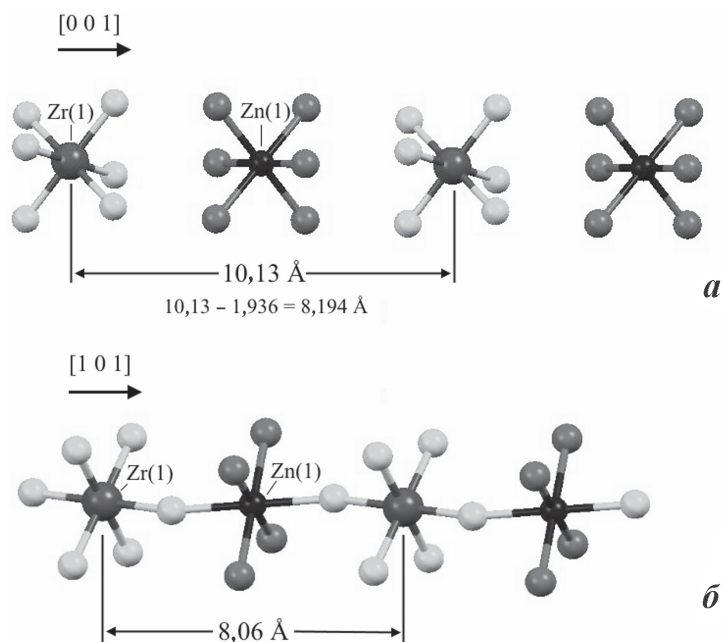


Рис. 3. Упаковка структурных единиц в кристаллах $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*а*) и $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*б*) вдоль направлений $[0\ 0\ 1]$ и $[1\ 0\ 1]$ соответственно

структурные мотивы со стехиометрическим соотношением F/Zr = 6 в виде изолированного аниона ZrF_6^{2-} и полимерной цепи из связанных по ребру многогранников $[ZrF_8]$ близки по энергии связи [2]. Близкая устойчивость указанных анионных мотивов и перестановка катионов в анионном множестве, связанная с дефектностью, обуславливает наличие двух фаз, например, как у Li_2ZrF_6 [15, 16]. Для Li_2ZrF_6 структурный фазовый переход наблюдается при повышении давления и, вероятно, увеличении количества дефектов в структуре. В работах [4, 5] отмечается образование из растворов систем $ZrO_2-H_2SO_4-HF-LiF-H_2O$ двухфазных поликристаллических осадков, содержащих одновременно гексагональную и моноклинную фазу Li_2ZrF_6 .

В промежуточном соединении $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ можно предположить дефектную структуру. В последующем превращении молекулы воды, испаряясь с поверхности соединения в местах, где они наименее прочно связаны (точечные дефекты, дислокации), образуют вакансии. Образование зародышей продукта разложения $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$ происходит в результате миграции молекул воды по поверхности и испарения их в тех местах, где на более ранних стадиях уже образовались вакансии. Таким образом, дегидратация $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ в «мягких» условиях (в результате выветривания) приводит к образованию $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$.

Несмотря на разницу в координационном окружении атомов циркония в структурах $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ и $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$, основные присущие Zr-цепям пентагидрата характеристики прослеживаются в гексагидрате (рис. 4). Сходство между двумя обсуждаемыми структурами позволяет предположить возможный механизм трансформации при переходе $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O \rightarrow ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$ согласно реакции 2. Видно, что в решетке гексагидрата распределение изолированных октаэдрических многогранников $[ZrF_6]$ вдоль направления $[2\ 2\ 2]$ имеет линейный характер, также как и в $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$ – распределение полимерных цепей, построенных из $[ZrF_8]$ -додекаэдров вдоль $[0\ 1\ 0]$ (рис. 4, а, в). Причем размер периода повторяемости вдоль $[2\ 2\ 2]$ в $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ (19,773 Å), уменьшенный на величину четырех связей – двух $H(2) \cdots F(1)^{ii} = 1,939(13)$ Å и двух $H(1) \cdots F(1)^i = 1,923(15)$ Å $\{O(1)-H(2) \cdots F(1)^{ii}$ и $O(1)-H(1) \cdots F(1)^i\}$ (12,049 Å), близок к расстоянию между четырьмя Zr-полиэдрами в пентагидрате (11,220 Å).

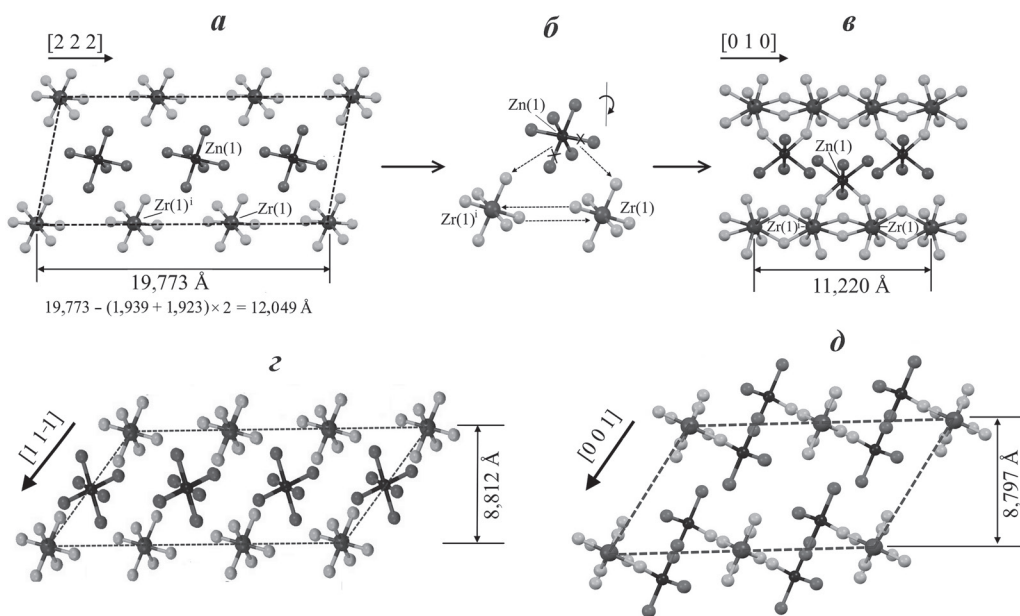


Рис. 4. Упаковка структурных единиц в кристаллах $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ вдоль направлений $[2\ 2\ 2]$ (а) и $[1\ 1\ -1]$ (с), в кристаллах $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$ вдоль направлений $[0\ 1\ 0]$ (в) и $[0\ 0\ 1]$ (д) и механизм начальной стадии перехода структуры $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ в $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$ (б)

Вероятно, структурная трансформация при переходе $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ обусловлена на начальной стадии уходом двух молекул H_2O из рядом расположенных вершин Zn-многогранников (рис. 4, б, в). При этом только одна из молекул H_2O улетает в газовую фазу, а другая становится внешнесферной и стабилизирует кристаллическую решетку образующегося соединения. Для насыщения своей координационной ёмкости катионы Zn^{2+} включают в свою координацию атомы F из двух соседних полиэдров циркония (рис. 4, б). Расстояния Zr...Zr сокращаются, а перераспределение электронной плотности вокруг комплексного иона циркония приводит к увеличению его координационного числа от 6 до 8 с объединением координационных полиэдров в цепи, при этом стехиометрия (F/Zr = 6) сохраняется. С кристаллографической точки зрения такой путь преобразования структуры может быть описан как смещение $[\text{ZrF}_6]$ -октаэдров на $1/3$ вдоль направления $[2\ 2\ 2]$, что сопровождается изменением структурного мотива и вида Zr-полиэдров. Кроме того, период повторяемости $[1\ 1\ -1]$ в $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (8,812 Å) примерно равен периоду элементарной ячейки c в $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (8,797 Å) (рис. 4, з, д). Таким образом, периоды элементарной ячейки $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ могут быть получены из $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ следующими преобразованиями: $a \approx [1\ 2\ -1]$, $b \approx [2\ 2\ 2] \times 1/3$, $c \approx [1\ 1\ -1]$.

Проведенный анализ позволяет сделать вывод, что характер структурных превращений в процессе дегидратации $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ связан с преобразованием вида анионной подрешетки, изменением способа объединения катиона с анионом, с организацией армированных катионами Zr–Zr цепочек, с образованием анион-катионных лент и их стабилизацией системой водородных связей с внешнесферной молекулой воды. Вероятно, при кристаллизации $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ из раствора «работает» аналогичный механизм превращения $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при соблюдении определенных условий (содержании H_2O , pH раствора, наличии водоотнимающего агента). Так, в системе $\text{ZrO}_2\text{–H}_2\text{SO}_4\text{–HF–Zn}(\text{NO}_3)_2\text{–H}_2\text{O}$ при мольном отношении F/Zr = 6 и концентрации ≈ 15 мас.% ZrO_2 по границе раздела фаз отмечается одновременная кристаллизация соединений $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Из разбавленных по Zr растворов образуется монофаза $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а из концентрированных – $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [3].

Заключение

Показано, что соединение $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при 22–23 °С неустойчиво в атмосфере влажного воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,73\text{–}0,84$ кПа). Установлено, что в указанных условиях переход $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ является двухстадийным. Вначале исходное соединение адсорбирует воду и гидратируется с образованием $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Далее гексагидрат довольно быстро «выветривается» до $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, что связано с наличием структурных искажений и дефектов кристаллической решетки высоководного соединения.

При взаимных переходах $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в процессах дегидратации-гидратации показательно тесное структурное родство гидратов, проявляющееся, в частности, в одинаковом КЧ Zr и одинаковой структурной функции молекул H_2O . Характер структурных превращений в результате гидратации $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ до $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ связан с разрывом Zr–Zn цепей и распадом на мономерные комплексы ZrF_6^{2-} и $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

Структурные превращения при переходе $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ обусловлены преобразованием вида анионной подрешетки, организацией анион-катионных лент и включением кристаллизационной молекулы H_2O . Найдено сходство между двумя структурами и предложен возможный механизм структурной трансформации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Войт Е.И., Диденко Н.А., Гайворонская К.А., Герасименко А.В. Строение кристаллогидратов $\text{ZnZrF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6\text{–}2$) и ZnZrF_6 по данным колебательной спектроскопии // Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 121, № 2. С. 248–259. DOI: 10.7868/S0030403416080237.

2. Войт Е.И., Войт А.В., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. Энергетическая закономерность образования фторцирконатов // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41, № 2. С. 255–262.
3. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Кузнецов В.Я., Рыськина М.П. Фазообразование в системах $ZrO_2-H_2SO_4-HF-Zn(NO_3)_2-H_2O$ // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49, № 7. С. 1198–1204.
4. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Кузнецов В.Я. Фазообразование в системе $ZrO_2-H_2SO_4-LiF(HF)-H_2O$ // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47, № 2. С. 312–318.
5. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия подгруппы титана. Сульфаты, фториды, фторосульфаты из водных сред. М.: Наука, 2006. 302 с.
6. Давидович Р.Л., Левчишина Т.Ф., Кайдалова Т.А., Буслаев Ю.А. Синтез и рентгенографическая характеристика фторцирконатов двухвалентных металлов // Неорган. материалы. 1970. Т. 6, № 3. С. 493–497.
7. Давидович Р.Л., Сергиенко В.И. Структурная химия комплексных фторидов титана(IV), циркония(IV) и гафния(IV). Владивосток: Дальнаука, 2016. 175 с.
8. Давидович Р.Л., Левчишина Т.Ф., Иванов С.Б. Термическая устойчивость фтороцирконатов и фторогафнатов двухвалентных металлов // Неорган. материалы. 1975. Т. 11, № 12. С. 2180–2184.
9. Диденко Н.А., Гайворонская К.А., Войт Е.И. и др. Синтез и исследование гексафтороцирконатов магния составов $MgZrF_6 \cdot nH_2O$ ($n = 5, 2, 0$) // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55, № 9. С. 1339–1346.
10. Кавун В.Я., Сергиенко В.И. Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы(III). Владивосток: Дальнаука, 2004. 297 с.
11. Отрощенко Л.П., Давидович Р.Л., Симонов В.И. Кристаллическая структура пентагидрата гексафтороцирконата марганца // Координац. химия. 1978. Т. 4, № 9. С. 1416–1419.
12. Adam J.L. Fluoride glass research in France: fundamentals and applications // J. Fluor. Chem. 2001. Vol. 107, iss. 2. P. 265–270. – doi.org/10.1016/S0022-1139(00)00368-7.
13. Fischer J., Weiss R. Stéréochimies du zirconium et du cuivre dans les fluorozirconates de cuivre hydratés. I. Structure cristalline de $CuZrF_6 \cdot 4H_2O$ // Acta Cryst. 1973. Vol. B29, N 9. P. 1955–1957. – doi.org/10.1107/S0567740873005820.
14. Gerasimenko A.V., Gayvoronskaya K.A., Slobodyuk A.B., Didenko N.A. Magnesium hexafluoridozirconates $MgZrF_6 \cdot 5H_2O$, $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$, and $MgZrF_6$: Structures, phase transitions, and internal mobility of water molecules // Z. Anorg. Allg. Chem. 2017. Vol. 643. P. 1785–1792. – http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201700166.
15. Grzechnik A., Dmitriev V., Weber H.-P. Dilithium zirconium hexafluoride Li_2ZrF_6 at high pressures: A new monoclinic phase // J. Phys. Chem. Solids. 2005. Vol. 66. P. 1769–1774. – doi.org/10.1016/j.jpcs.2005.09.002.
16. Grzechnik A., Gesland J.-Y. Refinement of the crystal structure of dilithium zirconium hexafluoride, Li_2ZrF_6 , synthesized at 11GPa and 1063 K // Z. Kristallogr. NCS. 2003. Vol. 218. P. 3–4. – doi.org/10.1524/ncrs.2003.218.1.3.

С.В. ЧУСОВИТИНА, Н.И. СТЕБЛЕВСКАЯ,
Н.В. ПОЛЯКОВА, Е.А. ЖАДЬКО

Распределение микроэлементов в органах и тканях трех видов камбал залива Петра Великого (Японское море)

*Изучены особенности распределения микроэлементов в тканях и органах *Glyptocephalus stelleri* (Shmidt, 1904), *Hippoglossoides dubius* (Shmidt, 1904), *Cleisthenes Herzensteini* (Shmidt, 1904) зал. Петра Великого Японского моря. Исследованы фрагменты мускулатуры, жабр, печени, кожи, позвонков, гонад и почек. Установлено преимущественное накопление микроэлементов в следующих органах и тканях камбал: железа – в печени и жабрах; меди, селена, мышьяка – в печени; марганца, стронция, мышьяка – в костной ткани; цинка – в гонадах; никеля – в мышцах и коже.*

Ключевые слова: микроэлементы, камбала, залив Петра Великого.

Distribution of trace elements in organs and tissues of three species of flounder from the Peter the Great Gulf (the Sea of Japan). S.V. CHUSOVITINA¹, N.I. STEBLEVSKAYA^{1,2}, N.V. POLYAKOVA², E.A. ZHAD'KO¹ (¹Far East State Technical Fishery University (Dalrybtuz), Vladivostok; ²Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

*The distribution peculiarities of trace elements in tissues and organs of *Glyptocephalus stelleri* (Schmidt, 1904), *Hippoglossoides dubius* (Schmidt, 1904), *Cleisthenes Herzensteini* (Schmidt, 1904) of the Peter the Great Bay of the Sea of Japan were studied. Fragments of musculature, gills, liver, skin, vertebrae, gonads, and kidneys were researched. The predominant accumulation of trace elements in the following organs and tissues of flounders was found: iron – in the liver and gills; copper, selenium, arsenic – in the liver; manganese, strontium, arsenic – in the bone tissue; zinc – in the gonads; nickel – in the muscles and skin.*

Key words: microelements, flounders, Peter the Great Bay.

Структура водных сообществ и пищевых сетей в них, химические характеристики сточных вод и потенциальные возможности самоочистки водоема во многом определяют качественный и количественный состав эссенциальных и опасных или потенциально опасных элементов, накапливающихся в водорослях, беспозвоночных животных и рыбах. В связи с этим количественное распределение и состав микроэлементов в разных компонентах водных сообществ можно рассматривать как картирование проблем поступления и накопления тяжелых металлов в нетипично высоких концентрациях. Подобная информация необходима для контроля и планирования последующих действий по стабилизации или корректировке экологической ситуации.

Залив Петра Великого – один из наиболее крупных в северо-западной части Японского моря. Среди многих районов дальневосточных морей он выделяется обилием и разнообразием населяющих его гидробионтов. Ихтиоцен залива – звено в цепи миграции

ЧУСОВИТИНА Светлана Васильевна – кандидат биологических наук, доцент, ЖАДЬКО Елена Александровна – кандидат биологических наук, доцент (Дальневосточный технический рыбохозяйственный университет, Владивосток), *СТЕБЛЕВСКАЯ Надежда Ивановна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), профессор (Дальневосточный технический рыбохозяйственный университет, Владивосток), ПОЛЯКОВА Наталья Владимировна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: steblevskaya@ich.dvo.ru

микроэлементов как естественного, так и антропогенного происхождения, и изменение микроэлементного состава тканей рыб – своеобразное предупреждение о возможных переменах в функционировании экосистемы в целом. Рыбы, занимая верхние уровни трофических цепей, составляют значимую ее часть. Концентрация в них микроэлементов определяется комплексом причин, среди которых наряду с внешними факторами – пищевые привычки, физиологическое состояние, половая принадлежность и возраст [3, 12, 15]. Заметно сказывается антропогенное воздействие. В береговой зоне залива расположен г. Владивосток и другие населенные пункты, развивается сельское хозяйство, функционируют предприятия рыбообрабатывающей, судоремонтной, энергетической, горнодобывающей и иных видов промышленности, осуществляющие сброс стоков; кроме того, с судов в залив попадает мазут [19].

Известно, что основу биомассы рыбной части биоты залива формируют представители четырех семейств, одним из которых являются камбаловые [5]. Многие виды семейства имеют промысловую привлекательность и входят в состав востребованных объектов на рыбных рынках. Пищевую и товарную стоимость камбал во многом определяет качество, в частности микроэлементный состав.

Цель настоящей работы – определение и оценка содержания 11 микроэлементов (Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Se, Sr, As, Cd, Pb) в органах и тканях трех массовых видов камбал зал. Петра Великого (Японское море) – малорота Стеллера, япономорской палтусовидной и остроголовой камбал, а также характеристика межорганных видовых особенностей их распределения.

Объекты и методы исследований

В работе исследован микроэлементный состав тканей бентофагов, типичных представителей прибрежных сообществ. Объектами исследований служили органы и ткани камбал: малорота Стеллера *Glyptocephalus stelleri* (Schmidt, 1904), япономорской, или южной палтусовидной камбалы *Hippoglossoides dubius* (Schmidt, 1904), остроголовой камбалы *Cleisthenes herzensteini* (Schmidt, 1904), пойманных осенью и весной в зал. Петра Великого (Японское море). Первый вид относится к группе малоротых, два других вида – к группе большеротых камбал.

Исследовано по 45–60 проб каждого вида, фрагменты соматической мускулатуры, жабр и печени. Помимо этого у японской палтусовидной камбалы и малорота Стеллера концентрации микроэлементов определены в коже, позвонках, гонадах, у последнего вида в почках. Подготовка проб осуществлялась по стандартным методикам [1]. В тefлоновые автоклавы помещали образцы, добавляли смесь азотной кислоты и перекиси водорода (2 : 1) и разлагали в микроволновом реакторе Milestone Ultra Clave (Италия) в течение 60 мин при температуре 200 °С и давлении 60 атмосфер. Элементный анализ проводили рентгенофлуоресцентным методом с полным внешним отражением (TXRF) на приборе TXRF 8030 C (FEI Company, Germany). Пробу объемом 10 мкл наносили на подложку из полированного кварцевого стекла. Время измерения – 500 с, источники возбуждения – MoK α и WBr35. Внутренний стандарт – раствор иттрия с концентрацией 50 мкг/мл. Предел обнаружения варьирует для различных элементов в пробах от 10⁻⁷ до 10⁻¹⁰ %. Все цифровые данные представлены как среднее арифметическое \pm стандартное отклонение.

Результаты исследования

Состав кормовых объектов исследованных рыб меняется не только с возрастом и размером, но и с сезоном, а также местом обитания [18]. В зал. Петра Великого основу питания *G. stelleri* формируют полихеты и гаммариды, значительно меньше доля

моллюсков, офиур, креветок, мизид и других организмов. В спектре питания *H. dubius* более 10 таксономических групп беспозвоночных животных и рыбы. Летом преобладают ракообразные (гаммариды, кумовые креветки), двустворчатые моллюски и полихеты, зимой интенсивность потребления пищи снижается, увеличивается вклад в рацион офиур. Пища *C. herzensteini* во время зимовки состоит из эвфаузид, гиперид и мизид. В апреле поедается большое количество донных десятиногих, полихет, офиур и мелких рыб, в том числе сельдь и сардина. Летом и осенью в рационе присутствуют преимущественно офиуры и ракообразные.

В большинстве исследованных органов и тканей малоротой камбалы *Glyptocephalus stelleri* (Schmidt, 1904) по концентрации элементов доминировало железо, максимальное среднее значение (157,5 мг/кг) которого выявлено в печени. В жабрах железа обнаружено в три раза меньше, в коже и почках показатели были сопоставимы – 92,4 и 95,9 мг/кг (см. таблицу). Ранее высокие концентрации железа в печени были установлены и для других видов камбал [6, 10, 17].

В исследованных образцах органов и тканей вторым по концентрации элементом был цинк, среднее содержание которого в большинстве органов не превышало 22 мг/кг. Только в гонадах количество цинка в два раза больше, чем железа (75,1 и 37 мг/кг соответственно).

В позвонках (193 мг/кг) и фрагментах жабр (69,5 мг/кг) количественно лидировал стронций, в коже он уступал только концентрации железа. Размах вариации содержания стронция в жабрах достигал 90,7 мг/кг.

Концентрация брома в большинстве проб была меньше предыдущих двух элементов и в среднем изменялась от 2,7 мг/кг в костной ткани до 12,5 мг/кг в гонаде. Относительно много брома выявлено в пограничных органах – жабрах (8,1 мг/кг) и коже (9,4 мг/кг).

В коже отмечены максимальные средние показатели никеля (10,8 мг/кг), разность предельных его значений в коже отдельных особей составляла 27,9 мг/кг.

Наименьший разброс микроэлементов наблюдался в почках и мускулатуре.

Концентрация железа в органах и тканях палтусовидной камбалы *Hippoglossoides dubius* (Schmidt, 1904) так же, как и у *G. stelleri*, превышала концентрации других элементов в пробах печени, кожи, мускулатуры (см. таблицу). В печени средний показатель содержания железа составлял 126,4 мг/кг, в жабрах – 85,9 мг/кг. Минимальные значения содержания железа (15 мг/кг) определены в гонадах.

Больше всего стронция обнаружено в позвонках (248,7 мг/кг) и жабрах (99,2 мг/кг). В коже его количество уступало содержанию железа и цинка. Концентрация последнего изменялась от 10,1 мг/кг в мускулатуре до 39,2 мг/кг в гонадах.

Содержание цинка в большинстве органов довольно большое, однако его концентрация в жабрах (32 мг/кг) уступает количеству стронция, железа и никеля (см. таблицу).

Концентрация микроэлементов в тканях камбал зал. Петра Великого (Японское море), мг/кг сухой массы

Органы/ ткани	Микроэлементы										
	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Se	Rb	Sr	As	Pb
	<i>Glyptocephalus stelleri</i>										
Мышцы	0-0,83 0,42	5,29-12,87 8,84	0,24-0,86 0,61	0,3-0,94 6,33	3,9-4,85 4,36	2,59-3,49 3,08	0,5-1,64 1,19	0,55-1,69 1,08	0,61-1,85 1,22	13,96-31,04 20,62	0,03-0,5 0,17

Жабры	1,85-3,73	31,46-89,2	0,55-2,87	0,74-2,54	13,4-21,9	7,26-9,48	1,1-4,85	1,24-2,44	22,3-113	4,02-9,9	0,15-0,7
	2,82	58,95	1,87	1,49	18,27	8,11	2,49	1,86	69,50	6,14	0,42
Кость	3,21-5,26	2,11-10,89	0,3-2,89	1,4-3,01	9,11-28,9	1,02-5,12	0,89-3,01	0,91-2,46	145-248	5,97-10,01	0,12-0,39
	4,58	6,89	1,62	2,39	11,45	2,67	1,86	1,13	193	7,23	0,3
Печень	0,82-1,45	61,52-222	0,59-1,06	0,85-1,3	18,8-26,9	2,56-9,42	2,53-4,57	0,78-1,31	1,17-1,77	93,11-9,41	0,3-0,97
	1,07	157,51	0,81	1,08	21,97	5,57	3,79	1,01	1,56	7,31	0,42
Кожа	1,37-3,96	30,2-216	1,4-29,27	0,96-4,54	9,9-13,2	7,87-11,3	1,25-5,03	0,96-5,49	12,33-32,3	6,44-15,34	0,5-0,8
	2,99	92,39	10,82	2,40	11,71	9,45	2,73	2,82	20,74	12,37	0,43
Гонады	1,95-2,54	16,38-57,7	1,01-2,06	1,19-1,85	32,18-118	5,53-19,44	1,69-3,24	1,2-2,51	2,34-5,46	6,88-11,1	0
	2,245	37,04	1,535	1,52	75,09	12,485	2,465	1,855	3,9	8,99	
Почки	0,01-1,39	80,56-111,2	0,88-1,67	1,03-1,32	15,98-21,14	4,09-4,61	2,52-3,09	1,0-2,21	1,42-2,07	4,83-5,11	0,4-0,5
	0,695	95,88	1,235	1,175	18,56	4,35	2,81	1,61	1,745	4,97	0,45
<i>Hippoglossoides dubius</i>											
Мышцы	0-2,47	6,50-70,59	1,51-17,81	0,68-1,52	3,43-20,76	1,64-5,3	0,38-0,61	0,32-0,65	0,61-8,38	2,62-4,67	0,14-0,25
	1,69	23,21	5,23	1,17	10,05	3,18	0,49	0,54	3,74	4,23	0,18
Жабры	3,36-14,7	63,13-107,15	1,77-162,23	1,80-3,68	16,84-47,29	7,35-16,14	0,61-1,9	0,67-1,23	22,9-144,56	1,17-1,54	0,40-2,43
	6,76	85,88	46,22	2,49	31,99	11,07	1,14	0,96	99,19	1,35	1,05
Кость	10,53-14,29	34,98-63,3	0	0	16,56-25,23	2,89-7,25	0	0-2	108-362	2,01-11	0,53-0,62
	12,94	52,63			21,03	5,49		0,67	248,67	5	0,56
Печень	1,32-2,38	78,82-192	0	2,66-17,68	14,16-33,62	2,06-6,91	0,71-2,21	0,33-1,13	0,35-1,18	1,75-6,49	0,18-0,48
	1,68	126,42		9,58	27,41	4,15	1,61	0,66	0,75	4,82	0,28
Кожа	0	27,41-78,97	3,66-6,8	0-2,24	9,55-32,53	4,23-10,11	0	0,75-1,56	1,38-30,01	2,83-3,56	0,28-0,49
		51,95	4,83	0,56	22,48	6,49		1,13	15,68	3,13	0,35
Гонады	1,06-1,37	11,81-20,92	0,73-1,66	0,84-3,68	23,72-65,37	2,48-3,66	0,42-0,54	0-0,75	0,89-0,98	0	0,1-0,15
	1,19	14,93	1,17	2,71	39,16	2,88	0,47	0,38	0,95		0,12
<i>Cleisthenes herzensteini</i>											
Мышцы	0	8,67-9,34	0,65-1,38	0,31-0,82	3,90-10,58	0,07-1,02	0,27-1,04	0	0,40-1,36	1,01-5,32	0
		9,01	1,01	0,598	7,46	0,377	0,593		0,875	3,43	
Жабры	7,12-17,6	68,4-189,3	0	0,91-2,09	18,76-59	0	0	0	37,8-94,5	0	0
	9,05	95,87		1,53	35,58				59,54		
Печень	0	169-294	0	5,34-12,01	21,2-49,03	0,33-0,94	1,92-4,67	0	0,91-2,65	1,79-5,09	0
		223		7,39	33,75	0,629	2,33		1,41	3,54	

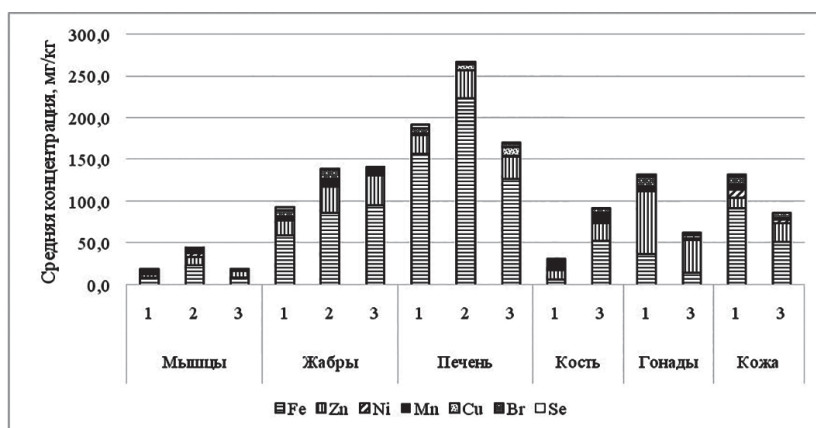
В пробах печени обнаружено высокое по сравнению с другими элементами содержание меди.

Анализ предельных значений показал, что в исследованных образцах камбалы *H. dubius* концентрация микроэлементов у отдельных особей могла отличаться на порядок и больше. Например, разность вариации по никелю в мускулатуре составляла 16,3 мг/кг, в жабрах превышала 150 мг/кг, по мышьяку и стронцию соответственно в мускулатуре – 2,1 и 7,8 мг/кг, в костной ткани – 9 и 254 мг/кг. По цинку разность лимитов достигала в мускулатуре 17,4 мг/кг, в гонадах – 41,7 мг/кг.

У остроголовой камбалы *Cleisthenes herzensteini* (Schmidt, 1904) определен микроэлементный состав печени, соматической мускулатуры и жабр (см. таблицу).

Минимальные и максимальные средние значения соответственно выявлены в следующих органах и тканях: железа – в мускулатуре (9,01 мг/кг) и в печени (223,0 мг/кг); цинка – в мускулатуре (7,5 мг/кг) и жабрах (35,6 мг/кг) (см. таблицу). Преимущественно в костной ткани аккумулировался стронций (59,5 мг/кг), в жабрах – марганец (9,1 мг/кг).

В образцах тканей и органов исследованных *G. stelleri*, *H. dubius*, *C. herzensteini* выявлены некоторые различия состава и количественных показателей микроэлементов (см. рисунок).



Содержание микроэлементов в органах и тканях камбал *Glyptocephalus stelleri* (1), *Cleisthenes herzensteini* (2), *Hippoglossoides dubius* (3)

Обсуждение результатов

Трансформация микроэлементов в разных компонентах водных экосистем имеет характерные особенности: одни из них накапливаются, мигрируя по пищевой цепи, другие нет [15]. В организм рыб микроэлементы поступают перорально во время питания, через жабры и кожу. Обитая в одних и тех же условиях, но имея разный состав пищи, хищники, планктофаги и бентофаги аккумулируют тяжелые металлы не одинаково [2, 4, 11].

Сведения о видовых особенностях накопления металлов в тканях гидробионтов противоречивы. Наряду с мнением об отсутствии достоверной связи между концентрацией элементов и видовой принадлежностью рыб [14] приводятся доводы в пользу специфики разных видов аккумулировать тяжелые металлы. Например, показано, что аккумуляционная способность печени персидского осетра в 1,4 раза выше, чем русского [16].

Анализ состава органов и тканей камбал *G. stelleri*, *H. dubius*, *C. herzensteini* зал. Петра Великого выявил различные уровни накопления микроэлементов.

Содержание железа в печени и в коже изменялось соответственно от 126,4 (*H. dubius*) до 223,0 мг/кг (*C. herzensteini*) и от 51,9 мг/кг (*H. dubius*) до 92,4 мг/кг (*G. stelleri*), т.е.

в 1,8 раз, в мышцах – от 8,8 (*G. stelleri*) до 23,2 мг/кг (*C. herzensteini*), т.е. в 2,6 раз. В коже и жабрах разных видов средняя концентрация железа была сопоставима.

Цинк преимущественно аккумулировался в гонадах, где его количество у *G. stelleri* было больше, чем у *H. dubius*, почти вдвое. Содержание цинка варьировало в жабрах в пределах 18,27–35,6 мг/кг, в печени – от 22,0 до 33,8 мг/кг.

Максимальные концентрации никеля и брома отмечены у *H. dubius*, количество этих микроэлементов в мышцах более чем в 5 и 8 раз соответственно превышало значения у других видов, брома в печени и жабрах – соответственно в 7 и 11 раз.

Максимальные значения стронция зафиксированы у *H. dubius*, мышьяка – у *G. stelleri*. Повышенные концентрации стронция выявлены в костной ткани и жабрах *H. dubius* (248,7 мг/кг) и *G. stelleri* (193 мг/кг), что связано с известной способностью элемента замещать кальций.

В настоящее время известно о влиянии на процессы аккумуляции микроэлементов экологических и физиологических характеристик водных животных, факторов среды, свойств металлов. Ранее проведенные исследования локализации токсичных элементов в промысловых гидробионтах Берингова моря показали особенности распределения металлов по органам представителей различных эколого-трофических групп и более высокие уровни концентраций у рыб, потребляющих донных животных [8].

Особенности аккумуляции микроэлементов в пробах бентофагов, возможно, определяются разными сроками и местами поимки. *G. stelleri*, *H. dubius* были пойманы весной в Амурском заливе, *C. herzensteini* – осенью в бухте Северная. В Амурский залив поступают дождевые и речные воды, принося тяжелые металлы и мышьяк, влияя таким образом на сезонное изменение их концентрации в среде. Вынос паводковых вод наиболее ощутим в приустьевых участках весной и в начале лета.

Независимо от видовой принадлежности камбал исследование показало избирательность депонирования микроэлементов, что, полагаем, прежде всего связано со сходством физиологических и биохимических процессов, проходящих в тех или иных органах.

В целом по уровню накопления у исследованных рыб элементы можно ранжировать следующим образом:

Мышцы:	<i>G. stelleri</i> – Fe > Zn > Br > Sr > Se > Cu > Ni > Mn; <i>H. dubius</i> – Fe > Zn > Ni > Sr > Br > Mn > Cu > Se; <i>C. herzensteini</i> – Fe > Zn > Ni > Sr > Cu > Br > Se.
Жабры:	<i>G. stelleri</i> – Sr > Fe > Zn > Br > Mn > Se > Ni > Cu; <i>H. dubius</i> – Sr > Fe > Zn > Br > Mn > Cu > Se > Ni; <i>C. herzensteini</i> – Fe > Sr > Zn > Mn > Cu.
Печень:	<i>G. stelleri</i> – Fe > Zn > Br > Se > Sr > Mn > Ni; <i>H. dubius</i> – Fe > Zn > Cu > Br > Mn, Se > Sr; <i>C. herzensteini</i> – Fe > Zn > Cu > Se > Sr > Br.
Кость:	<i>G. stelleri</i> – Sr > Zn > Fe > Mn > Br > Cu > Se > Ni; <i>H. dubius</i> – Sr > Fe > Zn > Cu > Mn > Br.
Кожа:	<i>G. stelleri</i> – Fe > Sr > Zn > Ni > Br > Mn; <i>H. dubius</i> – Fe > Zn > Sr > Br > Ni > Cu.
Гонады:	<i>G. stelleri</i> – Zn > Fe > Cu > Br > Sr > Se > Cu > Mn; <i>H. dubius</i> – Zn > Fe > Br > Cu > Se > Sr > Mn.
Почки:	<i>G. stelleri</i> – Fe > Zn > Cu > Br > Se > Sr > Cu > Mn.

Выявлено значительное варьирование содержания стронция и мышьяка. По величине концентрации этих элементов органы камбал располагаются следующим образом (в порядке убывания):

Sr: кость > жабры > печень > мышцы;

As: кожа > кости > гонады > жабры > мышцы.

Таким образом, у камбал *G. stelleri*, *H. dubius*, *C. herzensteini* железо лидировало в большинстве органов и тканей (см. рисунок). Одной из многочисленных функций этого

элемента является хранение и транспортировка кислорода в составе гемоглобина крови и миоглобина. Помимо этого, железо включают ферменты и белки, контролирующие обмен веществ, кроветворение и другие функции. Ожидаемо, что наиболее высокие концентрации железа обнаруживаются в органах, отличающихся активным кровотоком, таких как печень и жабры. В печени его концентрация была в 1,5–3 раза выше по сравнению с жабрами и кожей. Печень традиционно исследуют как биоиндикатор, так как, являясь полифункциональным органом, она не только обеспечивает преобразование питательных веществ и депонирование органического материала, но и выполняет барьерную и гомеостатическую функции. О преимущественном накоплении этого элемента в печени как пресноводных, так и морских рыб сообщалось ранее [4, 7, 9]. В органах осетровых рыб концентрация железа также сокращалась в ряду печень – жабры – почки, кишечник – мышцы, гонады [16].

Жабры, являясь основным органом дыхания рыб, обеспечивают барьерные и обменные процессы. Жаберные лепестки богато васкуляризованы, в капиллярах происходит аэрация крови. Помимо железа в них выявлены высокие по сравнению с другими органами концентрации цинка и марганца.

Почки, выполняя экскреторную и осморегуляторную функции, участвуют в гемопоэзе. Как и в печени, в условиях техногенной нагрузки в них происходит разрушение и обезвреживание различных токсических веществ, на фоне увеличения концентрации которых у рыб развиваются гистопатологии этих органов. По данным А.К. Минеева, загрязнение тяжелыми металлами (Cu, Ni, Zn) вызывает нарушение структуры почек, при совместном воздействии меди и никеля наблюдается синергический эффект [13]. В нашей работе микроэлементный состав почек определен только у малорота *G. stelleri*. Предельных концентраций тяжелых металлов в них не выявлено.

Распределение меди в пробах исследованных камбал имело общие черты как по количеству, так и по локализации – максимальные значения отмечены в печени, минимальные – в мышечной ткани. Марганец обнаружен в жабрах и в гонадах. Селен выявлялся в коже, жабрах и гонадах. В костной ткани обнаружены максимальные концентрации стронция.

Минимальными концентрациями определяемых элементов в пробах камбал характеризовалась мускулатура, где, например, уровень содержания железа в среднем был ниже, чем в печени, в 5 (*H. dubius*) – 25 (*C. herzensteini*) раз, а стронция по сравнению с костной тканью – в 60 (*H. dubius*) – 160 (*C. herzensteini*) раз. Различия других показателей были не столь ощутимы.

Заключение

Изучен микроэлементный состав печени, жабр, позвонков, соматической мускулатуры, гонады, кожи трех видов камбал зал. Петра Великого. По концентрации микроэлементов в органах и тканях лидировали: по содержанию железа и цинка – *C. herzensteini* и *G. stelleri*, брома – *G. stelleri* и *H. dubius*, марганца, никеля и стронция – *H. dubius*, регламентируемого санитарными нормами мышьяка – *G. stelleri*.

Исследования показали преимущественное накопление микроэлементов в следующих органах и тканях камбал: железа – в печени и жабрах; меди, селена, мышьяка – в печени; марганца, стронция, мышьяка – в костной ткани; цинка – в гонадах; никеля – в жабрах и коже. В позвонках и туловищной мускулатуре содержание всех микроэлементов было минимальным. Концентрация мышьяка в коже, мышцах, печени *G. stelleri* в целом выше, чем у других видов.

Полученные данные свидетельствуют о химико-экологической ситуации в зал. Петра Великого, позволяя судить о безопасности рыбного сырья в его прибрежной части, а также дополняют сведения о распределении элементов в отдельных органах и тканях рыб.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП ДВЦСИ ИХ ДВО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия, 1984. 432 с.
2. Давыдова О.А., Климов Е.С., Ваганова Е.С., Ваганов А.С. Влияние физико-химических факторов на содержание тяжелых металлов в водных экосистемах. Ульяновск: УлГТУ, 2014. 167 с.
3. Доровских Г.Н., Мазур В.В., Петраков А.П. Содержание металлов в гольяне *Phoxinus phoxinus* (Linnaeus, 1758) (Cypriniformes, Cyprinidae), обитающем в бассейнах рек Печоры и Вычегды // Проблемы иммунологии, патологии и охраны здоровья рыб: материалы конференции. 2011. С. 292–296.
4. Зубкова В.М., Разумная Л.А., Болотов В.П. Содержание тяжелых металлов в тканях и органах разных видов рыб Волгоградского водохранилища // Вестн. АГТУ. 2016. № 4. С. 93–98.
5. Калчугин П.В., Бойко М.И., Соломатов С.Ф., Черниенко Э.П. Современное состояние ресурсов донных и придонных видов рыб в Российских водах Японского моря // Изв. ТИНРО. 2016. Т. 184. С. 54–69.
6. Ковековдова Л.Т. Оценка микроэлементного состава отдельных видов промысловых гидробионтов Японского и Охотского морей // Современное состояние водных биоресурсов : материалы науч. конф., посвящ. 70-летию С.М. Коновалова. Владивосток: ТИНРО-Центр, 2008. С. 551–556.
7. Ковековдова Л.Т., Симоконь М.В. Оценка содержания металлов и мышьяка в донных отложениях и рыбах из рек бассейна залива Петра Великого (Японское море) // Изв. ТИНРО. 2010. Т. 160. С. 223–235.
8. Ковековдова Л.Т., Симоконь М.В., Наревич И.С., Корольков К.А. Токсичные элементы в промысловых гидробионтах дальневосточных морей // Прибрежно-морская зона Дальнего Востока России: от освоения к устойчивому развитию: сб. материалов Всерос. науч. конф. с междунар. участием, посвящ. 20-летию Междунар. кафедры ЮНЕСКО «Морская экология» ДВФУ, Владивосток, 8–10 ноября 2018 г. Владивосток: Изд-во Дальневост. федерал. ун-та, 2018. С. 57–59.
9. Кораблина И.В., Барабашин Т.О., Геворкян Ж.В., Евсеева А.И. Тяжелые металлы в органах и тканях промысловых рыб пресноводных объектов Северо-Кавказского региона // Тр. ВНИРО. 2019. Т. 177. С. 151–166.
10. Лаптева А.М. Тяжелые металлы и микроэлементы в промысловых рыбах Баренцева моря. Владивосток: Дальрыбвтуз, 2010. С. 145–149.
11. Матвеева А.Ю., Кутлин Н.Г., Кардапольцева Д.Г., Муллагалиева А.Т. Влияние антропогенной нагрузки на аккумуляцию тяжелых металлов в органах и тканях промысловых рыб // Природообустройство. 2018. № 2. С. 132–136.
12. Мелякина Э.И., Бичарева О.Н. Анализ содержания железа и кобальта в органах и тканях щуки (*Esox Lucius*) // Вестн. АГТУ. 2009. № 2. С. 67–68.
13. Минеев А.К. Гистопатология почек у рыб из загрязненного участка реки Позимь (Удмуртская респ.) // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2015. Т. 17, № 4. С. 215–221.
14. Петухов С.А., Морозов Н.П. К вопросу о «видовых» различиях микроэлементного состава рыб // Вопр. ихтиологии. 1983. Т. 23. Вып. 5. С. 870–873.
15. Чаплыгин В.А., Танасова А.С., Ершова Т.С., Зайцев В.Ф. Исследование особенностей аккумуляции цинка и ртути гидробионтами Каспийского моря // Науч. тр. Дальрыбвтуза. 2018. Т. 45. № 2. С. 40–45.
16. Чаплыгин В.А., Ершова Т.С., Зайцев В.Ф. Трансформация металлов в системе: грунт – пищевые цепи осетровых Каспийского моря // Юг России: экология, развитие. 2019. Т. 14 (3). С. 138–143.
17. Чусовитина С.В., Жадько Е.А., Стеблевская Н.И., Полякова Н.В. Содержание микроэлементов в органах южной палтусовидной и остроголовой камбал залива Петра Великого (Японское море) // Дальневосточные моря и их бассейны: биоразнообразие, ресурсы, экологические проблемы: вторая Всерос. конф. с междунар. участием, приуроченная к году экологии в России, Владивосток, 3–4 октября 2017 г.: сб. материалов / ред.: Н.К. Христофорова, В.Ю. Цыганков, Е.В. Журавель. Владивосток: Дальневост. федерал. ун-т, 2017. С. 110–112.
18. Чучукало В.И. Питание и пищевые отношения nektona и nektonbentosa в дальневосточных морях. Владивосток: ТИНРО-Центр, 2006. 483 с.
19. Христофорова Н.К., Кобзарь А.Д., Григоров Р.А. Уссурийский залив: загрязнение прибрежных вод тяжелыми металлами и его оценка с использованием бурых водорослей // Вестн. ДВО РАН. 2020. № 3 (211). С. 116–126.

В.С. ФИЛОНИНА, К.В. НАДАРАИА, А.С. ГНЕДЕНКОВ,
И.М. ИМШИНЕЦКИЙ, Д.В. МАШТАЛЯР, И.Е. ВЯЛЫЙ,
В.С. ЕГОРКИН, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, С.В. ГНЕДЕНКОВ

Ускоренные климатические испытания композиционных покрытий на сплаве алюминия АМг3 в условиях соляного тумана

Представлены результаты ускоренных климатических испытаний композиционных полимерсодержащих покрытий на сплаве алюминия АМг3. Выявлено положительное влияние импрегнированного в поры ПЭО-покрытия композиционного материала на смачиваемость и коррозионную стойкость исследуемых образцов в условиях длительного воздействия соляного тумана. Наиболее высокую коррозионную стойкость продемонстрировали образцы с четырехкратным нанесением ультрадисперсного политетрафторэтилена.

Ключевые слова: алюминий, алюминиевые сплавы, защитные покрытия, плазменное электролитическое окислирование, ультрадисперсный политетрафторэтилен, коррозия, смачиваемость.

Accelerated climatic testing of composite coatings on AMg3 aluminum alloy in salt spray medium.
V.S. FILONINA, K.V. NADARAIA, A.S. GNEDENKOV, I.M. IMSHINETSKY, D.V. MASHTALYAR, I.E. VYALIY,
V.S. EGORKIN, S.L. SINEBRYUKHOV, S.V. GNEDENKOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

The results of accelerated climatic tests of composite polymer-containing coatings on the AMg3 aluminum alloy are presented in the paper. According to the results of the studies carried out, a positive effect of the penetrated composite material into the pores of a PEO-coating on the wettability and corrosion resistance of the test samples under conditions of long-term exposure to salt fog has been revealed. The highest corrosion resistance was demonstrated by samples with a fourfold (CC-4x) application of superdispersed polytetrafluoroethylene.

Key words: aluminum, aluminum alloys, protective coatings, plasma electrolytic oxidation, superdispersed polytetrafluoroethylene, corrosion, wettability.

Введение

Наиболее распространенными среди сплавов алюминия считаются сплавы с медью (Al–Cu), цинком (Al–Zn), магнием (Al–Mg), марганцем (Al–Mn) и кремнием (Al–Si). Преимущество таких систем состоит в формировании твердых растворов, спо-

*ФИЛОНИНА Валерия Станиславовна – младший научный сотрудник, НАДАРАИА Константин Э Вахтангович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ГНЕДЕНКОВ Андрей Сергеевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ИМШИНЕЦКИЙ Игорь Михайлович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, МАШТАЛЯР Дмитрий Валерьевич – кандидат химических наук, заведующий лабораторией, доцент, ВЯЛЫЙ Игорь Евгеньевич – младший научный сотрудник, ЕГОРКИН Владимир Сергеевич – кандидат химических наук, заведующий лабораторией, СИНЕБРЮХОВ Сергей Леонидович – доктор химических наук, заместитель директора, ГНЕДЕНКОВ Сергей Васильевич – член-корреспондент РАН, директор (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: filonina.vs@gmail.com

Электрохимические исследования были выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-13-00130).

способствующих существенному повышению прочности, пластичности, ударной вязкости и других механических свойств сплавов в сравнении с чистым алюминием [6]. Однако, при многообразии легирующих добавок, магний – единственный элемент, способствующий улучшению механических свойств материала без повышения его удельной плотности и, как следствие, веса конструкции. Это позволяет решать проблему весовой эффективности последней без потери надежности. Более того, среди прочих элементов магний характеризуется наибольшей доступностью вследствие распространенности в земной коре, легкостью в обработке, устойчивостью к ударным нагрузкам и наименьшей стоимостью. Сплавы системы Al–Mg, магналии, представляют наибольший интерес для нужд современного машиностроения вследствие того, что они наиболее легкие, прочные и доступные среди прочих систем [8]. Такие сплавы легко поддаются различной механической обработке (гибка, штамповка и т.д.), литью и сварке, что позволяет изготавливать изделия любой формы и конфигурации.

Известно [8], что сравнительно высокая термодинамическая активность алюминия и всех его сплавов в условиях окружающей среды способствует образованию на их поверхности защитной оксидной пленки. Такая пленка повышает устойчивость алюминия к атмосферной коррозии, однако она неэффективна при повышении агрессивности окружающей среды, а также в узлах трения. С целью расширения области применения магний-алюминиевых сплавов необходимо модифицировать поверхность таким образом, чтобы обеспечить ей комплексную устойчивость как к коррозионному, так и к механическому разрушающему воздействию.

Электрохимическая обработка поверхности цветных металлов, в частности плазменное электролитическое окисление (ПЭО), демонстрирует экспериментальную и практическую эффективность и универсальность [1, 4, 5, 7]. Данный метод сочетает в себе простоту и экологичность, может быть применен к изделиям любой конфигурации, а также не требует тщательной подготовки поверхности. Более того, покрытия, формируемые данным способом, имеют высокую адгезию к металлической подложке, а развитая поверхностная структура способствует дальнейшей модификации базового ПЭО-слоя различными материалами. Перспективным модифицирующим агентом является ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ). Благодаря высоким электроизоляционным свойствам УПТФЭ, импрегнированного в поры поверхностного слоя ПЭО-покрытия, происходит существенное снижение коррозионной активности обрабатываемого образца [7, 10]. Низкий коэффициент трения полимера обеспечивает ему роль сухой смазки, значительно увеличивая износостойкость покрытий и изделия в целом [5, 12]. Низкая поверхностная энергия УПТФЭ придает полимерсодержащим покрытиям гидрофобные свойства [7, 9]. Такие композиционные слои хорошо зарекомендовали себя в качестве защитных покрытий при контакте изделий с агрессивными средами, в том числе морской водой [9–11].

Данная работа продолжает ранее проведенные исследования, направленные на изучение защитных свойств полимерсодержащих слоев на алюминиевых сплавах в условиях агрессивного воздействия коррозионной среды. В статье представлены результаты исследования поведения композиционных покрытий в ходе ускоренных климатических испытаний в камере соляного тумана, имитирующих долговременное тестирование.

Материалы и методики проведения экспериментов

Исследования проводились на металлических пластинах размерами $35 \times 45 \times 1,5$ мм, изготовленных из сплава алюминия AMг3 системы Al–Mg (в масс.%): Si – 0,5–0,8, Fe – до 0,5, Mn – 0,3–0,6, Zn – до 0,2, Ti – до 0,1, Cu – до 0,1, Mg – 3,2–3,8, Al – остальное. С целью стандартизации поверхности все образцы подверглись процедуре шлифования с постепенным уменьшением размера зерна абразива до 10–14 мкм (P1200). ПЭО-покрытия формировали на установке плазменного электролитического

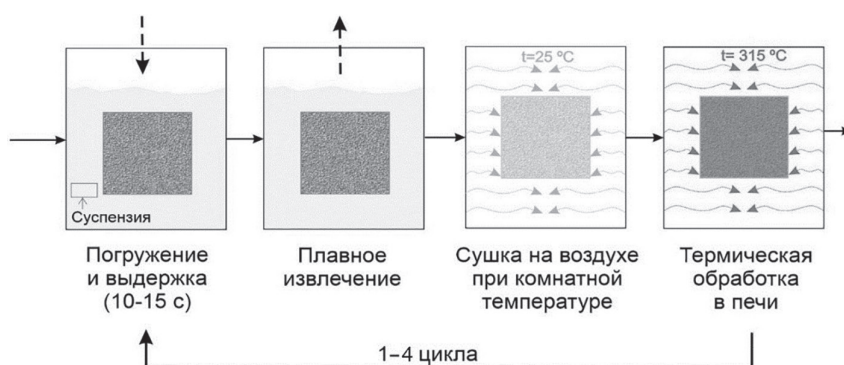


Рис. 1. Схема процесса нанесения ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ)

оксидирования с автоматизированной системой управления и контроля, сопряженной с компьютером с соответствующим программным обеспечением. Частота поляризующих импульсов была 300 Гц; коэффициент заполнения – 1. Оксидирование проводили в тартрат-силикатном электролите при биполярном режиме поляризации. Длительность процесса составила 2700 с [1]. На сформированную ПЭО-подложку был нанесен ультрадисперсный политетрафторэтилен из 15%-й суспензии в изопропиловом спирте [12]. УПТФЭ наносили методом погружения (*dip-coating method*, рис. 1) одно-, двух-, трех- и четырехкратно (КП-1х, КП-2х, КП-3х и КП-4х соответственно). Сущность данного метода состоит в погружении образца в суспензию, выдержке в течение 10–15 с для обеспечения проникновения ее дисперсной фазы (УПТФЭ) в поры ПЭО-покрытия (рис. 1). Далее следует плавное извлечение с целью формирования равномерного слоя полимерного материала. Завершающим этапом является термическая обработка в печи при температуре размягчения полимера для обеспечения наилучшей импрегнации политетрафторэтилена в структуру оксидного слоя.

Для определения защитных свойств сформированных поверхностных слоев в условиях воздействия агрессивной среды были проведены ускоренные климатические испытания в камере соляного тумана (КСТ) Ascott S120IP (Ascott Analytical, Великобритания) в соответствии с требованиями нормативно-технической документации¹. Испытания проводились в нейтральном соляном тумане (5%-й раствор NaCl на основе бидистиллированной воды) при температуре $(35 \pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 сут.

Электрохимические измерения выполняли с помощью системы VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США) в трехэлектродной ячейке при комнатной температуре в 3%-м растворе NaCl. Противоеlectродом служила покрытая платиной ниобиевая сетка, электродом сравнения – насыщенный каломельный электрод. Рабочая площадь образца составляла 1 см^2 . Для установления коррозионного потенциала E_c перед началом электрохимических измерений образцы выдерживали в растворе в течение 45 мин. Потенциодинамические измерения проводили со скоростью развертки 5 мВ/с от $E_c - 0,25\text{ В}$ до $E_c + 1,50\text{ В}$ [3, 9].

Для оценки пористости покрытий изображения, полученные с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), обрабатывали с помощью программы ImageJ (National Institutes of Health, США). Пористость рассчитывалась как процент площади, занятой порами, от общей исследуемой площади. При обработке СЭМ-изображений с помощью ImageJ порог чувствительности выбирался таким образом, чтобы визуально были отмечены все поры в покрытии.

¹ ГОСТ 30630.2.5-2013. Методы испытаний на стойкость к механическим внешним воздействующим факторам машин, приборов и других технических изделий. Испытания на воздействие соляного тумана; ГОСТ Р 9.905-2007 ЕСЗКС. Методы коррозионных испытаний. Общие требования.

Смачиваемость покрытий оценивали при помощи системы DSA100 (Krüss, Германия) методом сидячей капли. Статический краевой угол измеряли с учетом формы капли по методу Юнга–Лапласа. В качестве тестовой жидкости служил 3%-й раствор NaCl. Объем капли составлял 2 мкл.

Отметим, что и электрохимические испытания, и измерение контактного угла проводили после выдержки образцов в КСТ в течение 10 сут.

Результаты и обсуждение

Анализ представленных на рис. 2 поляризационных кривых (ПК) позволяет интерпретировать особенности электрохимического поведения образцов после проведения экспериментов в камере соляного тумана. Для алюминия без покрытия рост значений плотности тока I на анодной составляющей поляризационной кривой от $I = 2 \cdot 10^{-9} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ до $I = 4 \cdot 10^{-7} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ в диапазоне значений коррозионного потенциала E от $-0,80$ до $-0,70$ В свидетельствует о разрушении естественной оксидной пленки, образовавшейся в ходе проведения ускоренных коррозионных испытаний. Дальнейшее существенное увеличение интенсивности роста значений плотности тока от $I = 4 \cdot 10^{-7}$ до $I = 9 \cdot 10^{-2} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ в диапазоне значений E от $-0,70$ до $-0,20$ В свидетельствует о полном разрушении защитной пленки и протекании активного процесса коррозии. Для образца с ПЭО-покрытием анализ поляризационной кривой после 10 дней испытаний в соляном тумане показывает плотность тока коррозии I_c в 30 раз меньшую ($I_c = 7,1 \cdot 10^{-9} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$), чем для алюминиевого сплава без покрытия (для него $I_c = 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$), что связано с высокими защитными свойствами ПЭО-слоя, препятствующего коррозионному разрушению материала.

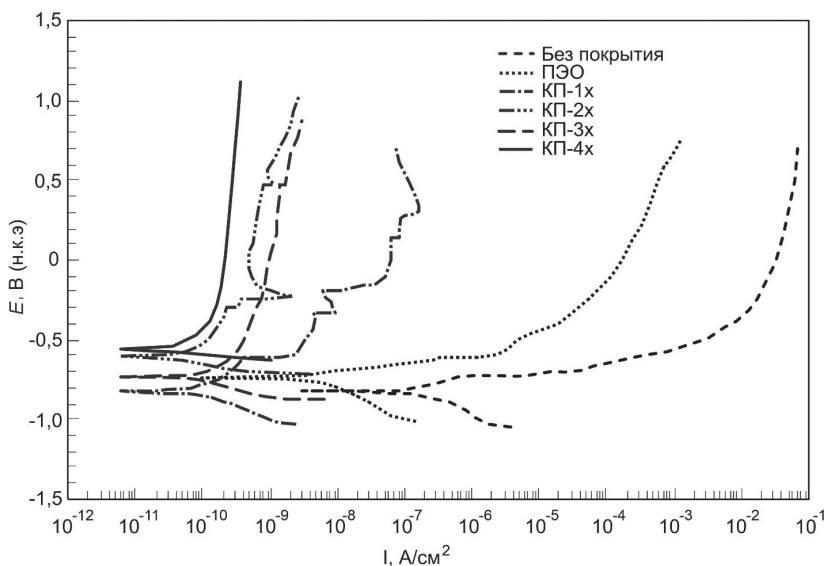


Рис. 2. Поляризационные кривые для образцов без покрытия и с различными видами покрытий после 10 сут испытаний в камере соляного тумана

Сравнительный анализ поляризационных кривых (рис. 2) позволил определить, что даже однократное внедрение УПТФЭ в поры ПЭО-покрытия способствует улучшению коррозионной стойкости исследуемых образцов. Дальнейшее увеличение кратности обработки фторполимерным материалом позволяет существенно повысить уровень защитных свойств формируемых покрытий. Это подтверждается тем, что значения плотности тока коррозии для образцов с композиционными покрытиями (КП-1х – КП-4х) существенно

меняются в зависимости от количества внедренного полимера (рис. 2). В наибольшей степени подвержены коррозии образцы с КП-1х и КП-2х. Для образца с КП-1х наблюдается пробой покрытия при E около $-0,65$ В, а для КП-2х – при $E = -0,20$ В.

Результаты коррозионных испытаний выявили наличие у композиционных слоев с трех- и четырехкратным нанесением полимера наиболее высоких защитных свойств. Так, КП-3х и КП-4х характеризуются наименьшими значениями плотности тока коррозии ($I_c = 9,1 \cdot 10^{-11}$ А·см⁻² и $I_c = 3 \cdot 10^{-11}$ А·см⁻² соответственно) (рис. 2). При этом образец с КП-4х демонстрирует наиболее высокие значения потенциала коррозии ($E_c = -0,55$ В), тогда как величина E_c для КП-3х составляет $-0,71$ В, для двукратного – $(-0,62)$ В, для однократного – $(-0,85)$ В). Значения коррозионного потенциала для ПЭО-покрытия и металла без покрытия составили $-0,75$ В и $-0,85$ В соответственно. Приведенные данные свидетельствуют о том, что наилучшей коррозионной стойкостью после 10 дней испытаний в камере соляного тумана обладают образцы с КП-4х. Результаты эксперимента позволяют сделать вывод, что коррозионная стойкость покрытий увеличивается по мере увеличения кратности обработки фторполимерным материалом.

Ранее на примере магниевго сплава был описан механизм постепенного заполнения пор, присутствующих в базовом ПЭО-покрытии, и повышения сплошности композиционного слоя при нанесении полимера [4]. Такой же механизм имеет место и в случае формирования КП на алюминиевом сплаве АМг3. Эти данные подтверждаются результатами измерения пористости полученных слоев (в %): базовый ПЭО-слой – 4,05; КП-1х – 3,24; КП-2х – 2,02; КП-3х – 1,59; КП-4х – 0,34. Оказалось, что при четырехкратной обработке ПЭО-слоя фторполимерным материалом пористость покрытий снижается более чем на порядок величины. Также выявлено, что по мере увеличения количества УПТФЭ, импрегнированного в поры ПЭО-покрытия, повышается и коррозионная стойкость исследуемых образцов. В ходе проведения экспериментов выявлено, что величина плотности тока коррозии для образцов с КП-4х более чем на 2 порядка превышает значения для образцов с базовым ПЭО-покрытием. В сравнении же с металлом без покрытия снижение плотности тока для образцов с композиционным покрытием составило более трех порядков величины.

Таким образом, можно заключить, что уменьшение количества пор и дефектов в поверхностном слое путем заполнения их фторполимерным материалом приводит к значительному повышению защитных свойств опытных образцов при проведении ускоренных коррозионных испытаний в атмосфере соляного тумана.

Смачиваемость поверхности образцов, исследуемая в данной работе, зависит от комплекса различных характеристик, одной из которых является морфология поверхности. Как отмечено авторами работы [2], для придания поверхности супергидрофобных свойств необходимо наличие определенной иерархической структуры – многомодальной (многоуровневой) шероховатости, которая может быть выражена в виде формирования наноструктур на поверхности микроструктур.

Представление об изменении смачиваемости покрытий в зависимости от кратности нанесения фторполимера после проведения коррозионных испытаний дают измерения контактного угла (КУ). Контактный угол исследуемых поверхностных слоев (°): без покрытия – 90 ± 4 ; ПЭО-слой – 88 ± 4 ; КП-1х – 143 ± 3 ; КП-2х – 164 ± 2 ; КП-3х – 149 ± 3 ; КП-4х – 165 ± 1 . Как видим, наиболее высокие значения контактного угла получены для КП-2х и КП-4х. При этом повышение кратности обработки УПТФЭ композиционного слоя с одного до двух раз способствует изменению свойств поверхности с гидрофобных на супергидрофобные (величина контактного угла повышается со 143 до 164°). Однако дальнейшее увеличение кратности снижает значения КУ до $149 \pm 3^\circ$. По-видимому, это связано с увеличением сплошности покрытия и, как следствие, снижением количества центров с иерархической структурой на поверхности. Тем не менее четырехкратное нанесение УПТФЭ на ПЭО-покрытие позволяет снова повысить КУ до величины, свойственной супергидрофобным поверхностям. Вероятно, такая обработка приводит к образованию

новых центров иерархической структуры, что и способствует повышению гидрофобных свойств. Отметим, что для всех покрытий, величина КУ которых превышала 150° , значения угла скатывания были равны $2-5^\circ$. Эти данные позволяют сделать вывод о том, что супергидрофобные свойства исследуемых поверхностных слоев сохраняются даже после 10 дней воздействия соляного тумана.

Заключение

На основании данных, полученных в результате оценки уровня защитных свойств композиционных полимерсодержащих покрытий, подвергнутых ускоренным коррозионным испытаниям, можно заключить, что после 10 сут воздействия соляного тумана уровень коррозионной защиты сформированных поверхностных слоев в среднем на несколько (до трех) порядков превышает значения для алюминиевого сплава без покрытия и с ПЭО-покрытием. После проведения ускоренных климатических испытаний все полимерсодержащие покрытия сохраняют низкую смачиваемость, а покрытия с двух- и четырехкратным нанесением полимера демонстрируют супергидрофобные свойства. Следовательно, сформированные композиционные слои обладают значительной устойчивостью и могут быть перспективны в качестве антикоррозионной защиты при долговременном воздействии коррозионной среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Масhtаляр Д.В., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Имшинецкий И.М., Бузник В.М. Формирование композиционных покрытий плазменным электролитическим оксидированием с использованием фторпарафинов // Вестн. ДВО РАН. 2018. № 5. С. 25–32. DOI: 10.25808/08697698.2018.201.5.004.
2. Bhushan B., Jung Y.C. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction // *Progr. Mater. Sci.* 2011. Vol. 56, iss. 1. P. 1–108. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.04.003>.
3. Esmailzadeh S., Aliofkhaezai M., Sarlak H. Interpretation of cyclic potentiodynamic polarization test results for study of corrosion behavior of metals: A review // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2018. Vol. 154, N 5. P. 976–989. <https://doi.org/10.1134/S207020511805026X>.
4. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Buznik V.M. Composite coatings formed on the PEO-layers with the use of solutions of tetrafluoroethylene telomers // *Surf. Coat. Technol.* 2018. Vol. 346. P. 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.04.036>.
5. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Gnedenkov A.S., Bouznik V.M. Composite fluoropolymer coatings on the MA8 magnesium alloy surface // *Corros. Sci.* 2016. Vol. 111. P. 175–185. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.04.052>.
6. Hren I., Michna, Š., Cais J., Michnová L. Research of the influence of impurities on the occurrence of intermetallic phases in AlMg3 alloy // *Manuf. Technol.* 2020. Vol. 20, N 3. P. 318–326. <https://doi.org/10.21062/mft.2020.049>.
7. Imshinetsky I.M., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Fluoropolymer-containing layer formed on MA8 magnesium alloy // *Materials Today: Proceedings.* 2019. Vol. 19. P. 1887–1890. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.034>.
8. Kammer C. Aluminum and aluminum alloys // *Springer Handbooks.* 2018. P. 157–193. https://doi.org/10.1007/978-3-319-69743-7_6.
9. Nadaraia K.V., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Vyaliy I.E., Imshinetsky I.M., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Corrosion properties of composite coatings on AMg3 alloy surface // *J. of Physics: Conference Series.* 2018. Vol. 1092. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1092/1/012095>.
10. Nadaraia K.V., Mashtalyar D.V., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Formation of protective composite coatings with the use of SPTFE suspensions // *AIP Conference Proceedings.* 2017. Vol. 1874. <https://doi.org/10.1063/1.4998106>.
11. Nadaraia K.V., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V. Protective coatings formed by PEO and fluorine-containing compound // *Defect and Diffusion Forum.* 2018. Vol. 386 DDF. P. 343–348. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.386.343>.
12. Nadaraia K.V., Mashtalyar D.V., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Protective composite coatings formed on Mg alloy surface by PEO using organofluorine materials // *J. Mater. Sci. Technol.* 2017. Vol. 33, N 7. P. 661–667. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.09.006>.

Д.В. МАШТАЛЯР, К.В. НАДАРАИА, Е.А. БЕЛОВ,
С.Л. СИНЕБРЮХОВ, С.В. ГНЕДЕНКОВ

Изменение свойств композиционных покрытий в ходе климатических испытаний в камере соляного тумана

В статье представлен анализ изменения в ходе климатических испытаний в камере соляного тумана защитных свойств композиционных покрытий, полученных на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования с последующей обработкой в водной суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена. Изучена динамика изменения электрохимических свойств композиционных полимерсодержащих покрытий. Оценено влияние кратности нанесения композиционного слоя на стойкость покрытий к коррозии. Установлено, что полимерсодержащее покрытие, полученное плазменным электролитическим оксидированием и трехкратной обработкой в суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена, обладает наибольшей стойкостью к коррозионному разрушению в связи с высокой однородностью получаемого композиционного слоя. После 40 сут нахождения в агрессивной коррозионной среде значения поляризационного сопротивления и модуля импеданса для данного вида покрытия выше на один порядок в сравнении с базовым ПЭО-покрытием до начала испытаний.

Ключевые слова: магний, плазменное электролитическое оксидирование, композиционное покрытие, полимерсодержащее покрытие, климатические испытания, камера соляного тумана, защитные покрытия, коррозионная стойкость.

Change in the properties of composite coatings during climatic tests in a salt spray chamber. D.V. MASHTALYAR^{1,2}, K.V. NADARAIA^{1,2}, E.A. BELOV¹, S.L. SINEBRYUKHOV¹, S.V. GNEDENKOV¹ (¹Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, ²Far Eastern Federal University, Vladivostok).

The paper presents analysis of changes in the protective properties of composite coatings obtained on the MA8 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation followed by treatment in an aqueous suspension of superdispersed polytetrafluoroethylene, during salt spray test. The dynamics of changes in the electrochemical properties of composite polymer-containing coatings was studied. The effect of the multiplicity of the application of the composite layer on the corrosion resistance of the coatings was estimated. It was established that the polymer-containing coating obtained by the plasma electrolytic oxidation and threefold treatment in the superdispersed polytetrafluoroethylene suspension has the highest resistance to corrosion due to the greater homogeneity of the obtained composite layer. After 40 days of exposure to an aggressive corrosive environment, the values of polarization resistance and impedance modulus for this type of coating are one order of magnitude higher than those for the base PEO-coating before test.

Key words: magnesium, plasma electrolytic oxidation, composite coating, polymer-containing coating, climatic tests, salt spray chamber, protective coatings, corrosion resistance.

МАШТАЛЯР Дмитрий Валерьевич – кандидат технических наук, заведующий лабораторией, доцент, НАДАРАИА Константин Вахтангович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, старший преподаватель (Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Дальневосточный федеральный университет, Владивосток), *БЕЛОВ Евгений Алексеевич – младший научный сотрудник, СИНЕБРЮХОВ Сергей Леонидович – доктор химических наук, заместитель директора, ГНЕДЕНКОВ Сергей Васильевич – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, директор (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: belov_cal@mail.ru

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН (тема № 265-2019-0001). Электрохимические исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-13-00130).

Введение

Перспективы применения магниевых сплавов во многих отраслях промышленности и техники обуславливают необходимость их защиты от коррозионного разрушения [5]. Одним из основных и широко освещенных способов эффективного повышения антикоррозионных свойств изделий из металла является формирование на его поверхности керамикоподобного защитного слоя методом плазменного электролитического оксидирования [4, 6, 12, 16]. Под действием электрического тока на поверхности металлической подложки образуются короткоживущие дуговые разряды, в каналах которых материал подложки взаимодействует с электролитом [3, 6, 15].

Полученное данным методом покрытие является пористым [14]. В связи с этим ПЭО-слой позволяет внедрить полимерный материал для модификации покрытия с целью улучшить его защитные характеристики. Наиболее перспективен для этой роли ультрадисперсный политетрафторэтилен, обладающий высокой стойкостью, низкой поверхностной энергией и широким диапазоном температур [8–11].

Однако в основном исследуются покрытия, не прошедшие какого-либо срока службы или хранения и находящиеся полностью в условиях лабораторного эксперимента. Указанные в работах [8–11] показатели защитных свойств покрытий находятся на своих пиковых значениях. Это не дает возможности в полной мере проследить процессы коррозии и разрушения в течение длительного срока эксплуатации или в условиях интенсивного воздействия на них агрессивной среды, чтобы оценить устойчивость сформированных слоев.

Одним из методов проверки стойкости покрытий и сохранения защитных свойств в условиях агрессивной окружающей среды являются климатические испытания в камере соляного тумана (КСТ). Агрессивное воздействие коррозионной среды выявляет присутствующие в образцах дефекты и стойкость композиционных покрытий к разрушению в данных условиях. По мере извлечения образцов из КСТ проводятся электрохимические измерения для оценки изменения защитных свойств покрытий во время испытаний.

Оценка стойкости композиционных слоев к разрушительному воздействию окружающей среды является важным аспектом исследования их защитных свойств. Она необходима для всех типов композиционных покрытий в различных условиях эксплуатации. Для интересующих нас защитных покрытий на металлических изделиях этот аспект почти не освещен, что открывает поле для исследований в данной области.

В данной работе рассмотрена динамика изменения защитных свойств в ходе ускоренных климатических испытаний в КСТ покрытий, полученных на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования с последующим внедрением ультрадисперсного политетрафторэтилена из водной суспензии.

Материалы и методики экспериментов

Образцы. Образцы были изготовлены из сплава магния МА8 (система Mg–Mn–Ce, в масс. %: 1,30 Mn; 0,15 Ce; остальное – Mg). Геометрические размеры образцов $45 \times 35 \times 1$ мм. Образцы перед нанесением покрытий механически обрабатывали шлифовальной бумагой с уменьшением зернистости до 10 мкм. Затем их промывали дистиллированной водой и обезжировали спиртом.

Формирование покрытий. Для формирования базового ПЭО-слоя использовался силикатно-фторидный электролит, содержащий 20 г/л ортосиликата натрия (Na_4SiO_4) и 5 г/л фторида натрия (NaF) [2, 12].

Образцы обрабатывались в два этапа в биполярном режиме, в котором анодные импульсы периодически чередуются с катодными [8, 12]. На первом этапе в анодной компоненте напряжение повышали с 20 до 280 В со скоростью 1,3 В/с, катодная компонента была зафиксирована потенциостатически на значении –50 В. На втором этапе напряжение

изменялось в анодной фазе с 280 до 200 В со скоростью 0,13 В/с, в катодной с –50 до –10 В со скоростью 0,07 В/с. Длительность первого этапа – 200 с, второго – 600 с. Соотношение анодного и катодного импульсов было равно 1, таким образом, коэффициент заполнения был равен 50 %, частота поляризующего сигнала – 300 Гц. Во время процесса оксидирования температуру электролита поддерживали постоянной ($(16 \pm 1)^\circ\text{C}$) с помощью охлаждающей установки ChillerSmart H150-3000 (LabTech Group, Великобритания).

Для формирования композиционных покрытий в данной работе применялся ультрадисперсный политетрафторэтилен торговой марки «Форум®», который получен методом термоградиентного синтеза фторопласта марки Ф-4 [13]. УПТФЭ представляет собой мелкодисперсный порошок, размер частиц которого варьирует от 0,2 до 1,5 мкм. С целью формирования композиционного покрытия применяли 11%-ю суспензию УПТФЭ в дистиллированной воде. Суспензию готовили методом последовательного добавления порций порошка «Форум®» вместе со смачивателем ОП-10 в водную среду, которая постоянно перемешивалась при высокой частоте вращения (около 1000 об/мин).

Композиционные покрытия наносили методом погружения образцов в водную суспензию на 10 с. Затем образцы сушили на открытом воздухе и помещали в муфельную печь L9/13/B180 (Nabertherm, Германия) для термической обработки при 315°C в течение 15 мин. Остывали образцы вместе с печью. С целью исследования влияния кратности обработки полимерным материалом на стойкость покрытий к коррозионному разрушению были сформированы композиционные покрытия с одно- (КП-1Х), двух- (КП-2Х) и трехкратным (КП-3Х) нанесением УПТФЭ.

Испытания в камере соляного тумана. Ускоренные атмосферные климатические испытания проводились согласно ГОСТ 30630.2.1-2013¹ в условиях повышенной агрессивности среды в камере соляного тумана (КСТ). Образцы были установлены под углом 75° к горизонту и выдерживались в тумане, полученном распылением 5%-го раствора NaCl. Раствор распылялся в КСТ в течение 15 мин через каждые 45 мин эксперимента. Общая длительность испытания составила 40 сут с промежуточным изъятием образцов через 4, 10, 20 и 30 сут с начала испытаний. Через 40 сут образцы извлекали, промывали дистиллированной водой для избавления от остатков соли, далее сушили теплым воздухом и упаковывали.

Визуальное сравнение образцов. Осмотр внешнего вида образцов позволил оценить степень повреждений, вызванных климатическими испытаниями, и сравнить стойкость различных покрытий к коррозионному разрушению. Отмечалось наличие питтингов и центров коррозионного разрушения покрытий.

Изучение электрохимических свойств. Электрохимические свойства образцов магниевого сплава без покрытия, с ПЭО-покрытием и композиционными покрытиями были исследованы методом потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС).

Измерения с применением электрохимической системы VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США) проводили в трехэлектродной ячейке при комнатной температуре в 3%-м растворе NaCl. В качестве противоиэлектрода использовали ниобиевую сетку, покрытую платиной. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод (н.к.э.). Рабочая площадь поверхности образца составляла 1 см^2 . Перед началом электрохимических измерений для установления электродного потенциала E_c и достижения стационарных условий эксперимента образцы выдерживали в растворе в течение 50 мин. Последнее измеренное значение потенциала стабилизировалось потенциостатически при проведении измерений ЭИС. Во время записи импедансного спектра синусоидальный сигнал имел амплитуду 10 мВ (среднеквадратичное значение), диапазон частот составлял

¹ ГОСТ 30630.2.1-2013. Методы испытаний на стойкость к климатическим внешним воздействующим факторам машин, приборов и других технических изделий. Испытания на устойчивость к воздействию температуры (с поправкой). – Введ. 01.01.2015. М.: Изд-во стандартов, 2015.

от 0,01 Гц до 1 МГц при логарифмической развертке 10 точек на декаду. Потенциодинамические измерения проводили со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с в диапазоне от $E_c - 0,15$ В до $E_c + 0,50$ В. При описании экспериментальной зависимости плотности тока I от потенциала E был использован метод Левенберга–Марквардта [7]:

$$I = I_c \left(10^{\frac{E-E_c}{\beta_a}} + 10^{\frac{E-E_c}{\beta_c}} \right).$$

Данный метод позволяет получить наиболее точные расчетные значения таких параметров, как потенциал коррозии E_c , плотность тока коррозии I_c , а также констант тафелевской зависимости катодного β_c и анодного β_a участков поляризационной кривой.

Поляризационное сопротивление R_p было определено в отдельном эксперименте при потенциодинамической поляризации образца в области потенциалов $\Delta E = E_c \pm 20$ мВ со скоростью развертки 0,167 мВ/с, при которой наблюдается линейная зависимость $I = f(E)$. Расчет значений R_p выполнен по формуле [1]: $R_p = \Delta E / \Delta I$.

Результаты и обсуждение

Оценка внешнего вида образцов

В результате визуального анализа состояния образцов без покрытий выявлены серьезные повреждения уже после 4 сут климатических испытаний (рис. 1, 4-а). Наблюдается образование множественных очагов коррозионных повреждений, продукты коррозии присутствуют в большом количестве. Состояние образцов по прошествии 10 сут характеризуется еще большей степенью разрушения (рис. 1, 10-а), при этом поверхность почти полностью покрыта продуктами коррозии. В связи со значительными нарушениями целостности магниевое сплава без покрытия на 10-е сутки выдержки в КСТ дальнейшее проведение климатических испытаний для данного вида образцов было признано нецелесообразным.

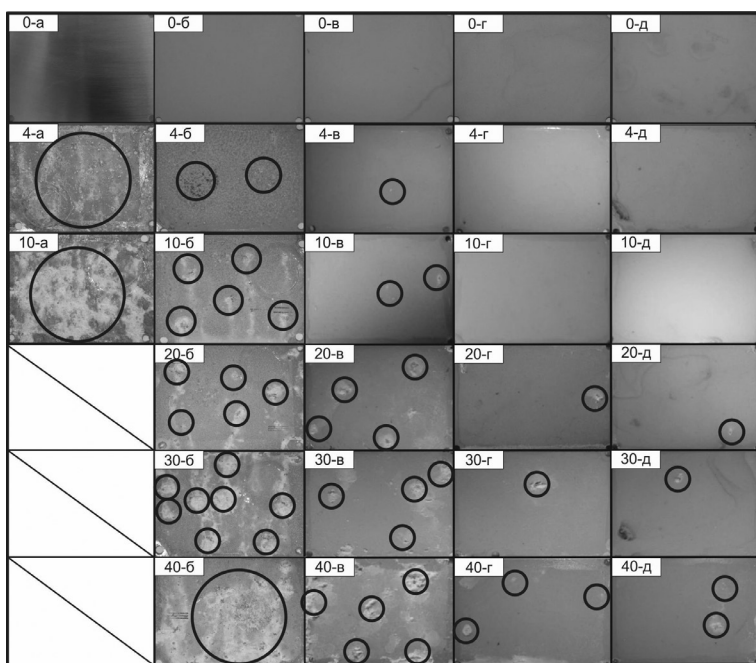


Рис. 1. Внешний вид образцов при проведении климатических испытаний (черными кружками выделены области выделения продуктов коррозии): а – сплав МА8 без покрытия, б – с базовым ПЭО-покрытием, в – КП-1Х, г – КП-2Х, д – КП-3Х; 0 – до начала испытаний, 4 – после 4 сут, 10 – после 10, 20 – после 20, 30 – после 30, 40 – по окончании испытаний

У образцов с базовым ПЭО-покрытием небольшие участки коррозии появились на 4-е сутки с начала испытаний (рис. 1, 4-б). В дальнейшем, на 10, 20, 30 и 40-е сутки (рис. 1, (10–40)-б), образуется большое количество продуктов коррозии и нарушается целостность защитного покрытия, что является следствием проникновения коррозионной среды через поры покрытия к металлической подложке. Отметим, что после 40 сут испытаний большая часть поверхности ПЭО-покрытия покрыта продуктами коррозии. Таким образом, данный вид покрытий подходит либо в качестве краткосрочной защиты магниевых сплавов в высокоагрессивных коррозионных средах, либо для использования в менее жестких условиях эксплуатации.

Для композиционных слоев с однократным нанесением УПТФЭ первые участки с дефектами появляются на 10-е сутки (рис. 1, 10-в). Далее площадь таких участков увеличивается (рис. 1, (20–40)-в), что обусловлено постепенным проникновением коррозионной среды через незапечатанные поры в базовом ПЭО-слое к материалу подложки.

Образцы КП-2Х демонстрируют более высокую стойкость в сравнении с КП-1Х. Так, первые питтинги появляются только на 20-е сутки эксперимента (рис. 1, 20-г), при этом они носят одиночный характер на протяжении всего времени выдержки (рис. 1, (20–40)-г).

Наибольшая коррозионная стойкость среди сформированных композиционных покрытий выявлена у образцов с трехкратным нанесением УПТФЭ. После 10 дней пребывания в агрессивной коррозионной среде (рис. 1 10-д) питтинги не наблюдались, а после 40 дней испытаний (рис. 1 40-д) у КП-3Х выявлена наименьшая степень разрушения.

Причиной столь высокой стойкости композиционного покрытия является наличие в его составе полимерного компонента – УПТФЭ, который в процессе формирования КП проникает в поры ПЭО-покрытия, постепенно запечатывая их по мере увеличения кратности нанесения. Так, в КП-3Х происходит заполнение практически всех пор и дефектов базового ПЭО-слоя и образуется ровное сплошное покрытие, в отличие от неоднородной поверхностной структуры КП с меньшей кратностью обработки УПТФЭ.

Электрохимические свойства композиционных покрытий

Результаты исследования коррозионных свойств покрытий представлены в виде графиков изменения их основных электрохимических параметров в зависимости от времени испытаний в камере соляного тумана (рис. 2). Как было отмечено выше, с увеличением кратности нанесения композиционного слоя растут количество включенного в состав покрытий полимера и однородность полимерного слоя, в результате чего создается практически однородная изолирующая пленка. Защитные свойства возрастают в ряду КП-1Х→КП-2Х→КП-3Х. Для полимерсодержащих покрытий наблюдаются более низкие значения плотности тока коррозии I_c (рис. 2, а), но более высокие значения поляризационного сопротивления R_p (рис. 2, б) и модуля импеданса $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$ (рис. 2, в), чем для базового ПЭО-слоя, как до начала климатических испытаний, так и после.

Исходя из анализа результатов потенциодинамической поляризации (рис. 2), происходит постепенное разрушение защитного покрытия в ходе увеличения времени выдержки образцов в КСТ. При этом для ПЭО-покрытия наблюдается некоторое снижение плотности тока коррозии и повышение поляризационного сопротивления на 4-е и 20-е сутки (рис. 2, а, б). По-видимому, в данном случае образующиеся продукты коррозии частично запечатывают поры, тем самым снижая площадь контакта агрессивной среды с магниевой подложкой. Однако в дальнейшем коррозионные повреждения становятся значительнее, что приводит к снижению защитных свойств ПЭО-слоя (рис. 2).

Для полимерсодержащих покрытий в ряду КП-1Х→КП-2Х→КП-3Х были выявлены следующие закономерности.

Для всех композиционных покрытий на 4-е сутки проведения эксперимента происходит резкое снижение защитных характеристик (рис. 2). Далее до 20-х суток снижение становится более плавным (рис. 2), это может быть обусловлено теми же причинами, что

и для ПЭО-покрытия, – образованием продуктов коррозии, которые затрудняют проникновение агрессивной среды к материалу подложки.

Защитные характеристики КП-1Х имеют тенденцию постоянного снижения на протяжении всего времени испытаний. Плотность токов коррозии постепенно растет, а поляризационное сопротивление и модуль импеданса, измеренный на частоте 0,01 Гц, снижаются. Значения электрохимических параметров стремятся к параметрам исходного магниевое сплава. Это обусловлено низкой однородностью покрытия и наличием оставшихся незапечатанными пор, трещин и микродефектов, в результате чего происходит быстрое разрушение защитного слоя за счет проникновения коррозионной среды к материалу подложки. В последующие 20 сут испытаний для КП-1Х наблюдается более интенсивное, чем в прошедшие 20 сут, снижение защитных свойств (рис. 2). Вероятно, присутствие не до конца запечатанных полимером пор в КП, через которые агрессивная среда проникает к магниевому сплаву, вызывает ускорение коррозионного процесса.

Композиционные покрытия с двукратным нанесением УППФЭ продемонстрировали более высокую коррозионную стойкость в сравнении с КП-1Х. Плотность тока коррозии на протяжении 20 сут менялась незначительно (рис. 2, а), что указывает на высокую коррозионную стойкость данного вида поверхностных слоев. На 30-е сутки отмечено повышение плотности токов коррозии на порядок. Схожие тенденции были выявлены при оценке динамики изменений поляризационного сопротивления и модуля импеданса в зависимости от времени выдержки образцов в КСТ (рис. 2, б, в).

Наибольшую стойкость к коррозионной среде продемонстрировало композиционное покрытие с трехкратным нанесением фторполимера. Плотность тока коррозии на протяжении всего времени климатических испытаний оставалась наименьшей по сравнению с образцами с другими видами поверхностной обработки (рис. 2, а).

После 40 сут испытаний плотность тока коррозии (рис. 2, а), поляризационное сопротивление (рис. 2 б) и модуль импеданса (рис. 2, в) для композиционных покрытий с двукратным и трехкратным нанесением полимерсодержащего слоя имели близкие значения.

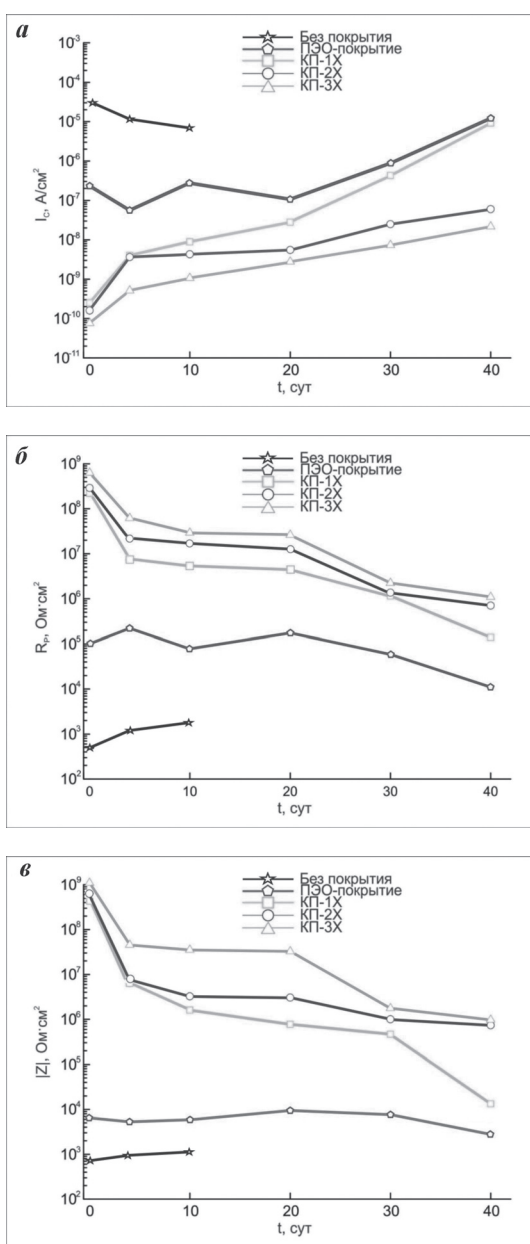


Рис. 2. Изменение плотности тока коррозии I_c (а), поляризационного сопротивления R_p (б) и модуля импеданса $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$ (в) у образцов с различными видами поверхностной обработки до начала климатических испытаний, на 4-е, 10, 20, 30 и 40-е сутки их проведения

По-видимому, это обусловлено тем, что и в случае двукратного нанесения КП формируется слой с высокой однородностью и небольшим количеством дефектов.

Выводы

Композиционные покрытия, сформированные на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования с последующим внедрением полимера из водной суспензии УПТФЭ, были подвергнуты в течение 40 сут климатическим испытаниям в камере соляного тумана. Наибольшую стойкость к разрушающему воздействию коррозионной среды по результатам потенциодинамической поляризации продемонстрировало композиционное покрытие с трехкратным нанесением фторполимера. Плотность тока коррозии для него в течение всего времени испытаний имела наименьшее значение среди всех покрытий, что продемонстрировало высокую стойкость покрытия к разрушению. В целом в процессе выдержки образцов в камере соляного тумана защитные характеристики покрытий снижаются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Надараиа К.В., Машталяр Д.В., Имшинецкий И.М., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Композиционные покрытия, формируемые сочетанием плазменного электролитического оксидирования и распыления фторполимера: состав, морфология и электрохимические свойства // Вестн. ДВО РАН. 2019. № 6. С. 43–57.
2. Barati Darband G., Aliofkhaezai M., Hamghalam P., Valizade N. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: mechanism, properties and applications // J. Magn. Alloy. 2017. Vol. 5. P. 74–132.
3. Cui S., Han J., Du Y., Li W. Corrosion resistance and wear resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on metal matrix composites // Surf. Coat. Technol. 2007. Vol. 201. P. 5306–5309.
4. Dehnavi V., Binns W.J., Noël J.J., Shoesmith D.W., Luan B.L. Growth behaviour of low-energy plasma electrolytic oxidation coatings on a magnesium alloy // J. Magn. Alloy. 2018. Vol. 6. P. 229–237.
5. Esmaily M., Svensson J.E., Fajardo S., Birbilis N., Frankel G.S., Virtanen S., Arrabal R., Thomas S., Johansson L.G. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion // Prog. in Mater. Sci. 2017. Vol. 89. P. 92–193.
6. Gao Y., Yerokhin A., Matthews A. DC plasma electrolytic oxidation of biodegradable cp-Mg: In vitro corrosion studies // Surf. Coat. Technol. 2013. Vol. 234. P. 132–142.
7. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Tsvetnikov A.K., Minaev A.N. Charge transfer at the antiscaling composite layer-electrolyte interface // Prot. Metals. 2007. Vol. 43. P. 667–673.
8. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Gnedenkov A.S., Bouzник V.M. Composite fluoropolymer coatings on the MA8 magnesium alloy surface // Corros. Sci. 2016. Vol. 111. P. 175–185.
9. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Zavidnaya A.G., Egorkin V.S., Puz' A.V., Mashtalyar D.V., Sergienko V.I., Yerokhin A.L., Matthews A. Composite hydroxyapatite–PTFE coatings on Mg–Mn–Ce alloy for resorbable implant applications via a plasma electrolytic oxidation-based route // J. Taiwan Inst. of Chem. Engin. 2014. Vol. 45. P. 3104–3109.
10. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Sidorova M.V., Gnedenkov A.S. Composite polymer-containing protective coatings on magnesium alloy MA8 // Corros. Sci. 2014. Vol. 85. P. 52–59.
11. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Tsvetnikov A.K., Minaev A.N. Composite polymer-containing protective layers on titanium // Prot. Metals. 2008. Vol. 44. P. 704–709.
12. Gnedenkov S.V., Khisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Nistratova M.V., Yerokhin A., Matthews A. PEO coatings obtained on an Mg–Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicate-containing electrolytes // Surf. Coat. Technol. 2010. Vol. 204. P. 2316–2322.
13. Ignatieva L.N., Gorbenco O.M., Kuryavyi V.G., Savchenko N.N., Pavlov A.D., Mashtalyar D.V., Bouzник V.M. Characteristics of the structure and properties of low-temperature fractions recovered from the powder ultradispersed polytetrafluoroethylene by sublimation // J. Fluor. Chem. 2013. Vol. 156. P. 246–252.
14. Lee K.M., Ko Y.G., Shin D.H. Microstructural characteristics of oxide layers formed on Mg–9wt%Al–1wt%Zn alloy via two-step plasma electrolytic oxidation // J. Alloys Comp. 2014. Vol. 615. P. S418–S422.
15. Němcová A., Skeldon P., Thompson G.E., Morse S., Čížek J., Pacal B. Influence of plasma electrolytic oxidation on fatigue performance of AZ61 magnesium alloy // Corros. Sci. 2014. Vol. 82. P. 58–66.
16. Toorani M., Aliofkhaezai M. Review of electrochemical properties of hybrid coating systems on Mg with plasma electrolytic oxidation process as pretreatment // Surf. Interfaces. 2019. Vol. 14. P. 262–295.

О.Д. АРЕФЬЕВА, Е.С. СЕДИНКИНА,
Л.А. ЗЕМНУХОВА, К.В. СМИЦКИХ

Эколого-экономическая оценка комплексной схемы переработки рисовой шелухи

На сегодняшний день переработка отходов рисового производства стала важной технической и экологической проблемой. Но информации по эколого-экономической оценке предлагаемых проектов в научно-технической литературе немного. Цель данной работы заключалась в эколого-экономическом анализе комплексной схемы переработки рисовой шелухи с получением аморфного диоксида кремния, волокнистого остатка и щелочного лигнина. Объектом исследования была шелуха риса сорта Долинный, отобранная в пос. Тимирязевка Приморского края. В данной работе предложена технологическая схема переработки рисовой шелухи, ориентированная на получение двух основных целевых продуктов: аморфного диоксида кремния и целлюлозного волокнистого остатка, включая возможность выделения щелочного лигнина. Уровень рентабельности предложенной технологии составил 30 %. Динамические показатели (индекс доходности – 1,4, чистый дисконтированный доход – 4324,42 тыс. руб.) свидетельствуют об эффективности проекта. Расчет экологического ущерба показал, что процесс выделения диоксида кремния и щелочного лигнина из гидролизата позволяет в значительной степени улучшить показатели качества, при этом экономическая выгода равна 281,43 тыс. руб.

Ключевые слова: рисовая шелуха, переработка, комплексная схема, экономическое обоснование, экологическая оценка.

Ecological and economic assessment of the integrated rice husk processing scheme. O.D. AREFIEVA^{1,2}, E.S. SEDINKINA^{1,3}, L.A. ZEMNUKOVA², K.V. SMITSKIY³ (¹Far Eastern Federal University, Vladivostok; ²Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok; ³Vladivostok State University of Economics and Service, Vladivostok).

To date, the processing of rice production waste has become an important technical and environmental problem. However, there is not much information on the environmental and economic assessment of the proposed projects in the scientific and technical literature. The purpose of this work was an ecological and economic analysis of the integrated scheme for processing rice husks to produce amorphous silicon dioxide, fibrous residue and alkaline lignin. The object of the study was the rice husk of the Dolinny variety, selected in Timiryazevka village, Primorye Territory. In this paper, a technological scheme for processing rice husks was proposed, focused on obtaining two base products: amorphous silicon dioxide and cellulose fiber residue, including the possibility of isolation of alkaline lignin. The level of profitability of the proposed technology was 30 %. Dynamic indicators (profitability index – 1.4, net present value – 4324.42 thousand rubles) indicate the effectiveness of the project. The calculation of environmental damage showed that the process of isolation of silicon dioxide and alkaline lignin from hydrolysate allows significantly improving its quality indicators, while the economic benefit is equal to 281.43 thousand rubles.

Key words: rice husk, processing, the integrated scheme, economic assessment, ecological assessment.

*АРЕФЬЕВА Ольга Дмитриевна – кандидат педагогических наук, доцент (Дальневосточный федеральный университет, Владивосток; Институт химии ДВО РАН, Владивосток), СЕДИНКИНА Евгения Сергеевна – магистрант (Дальневосточный федеральный университет, Владивосток; Владивостокский государственный университет экономики и сервиса, Владивосток), ЗЕМНУХОВА Людмила Алексеевна – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), СМЦКИХ Ксения Викторовна – кандидат экономических наук, доцент (Владивостокский государственный университет экономики и сервиса, Владивосток). *E-mail: arefeva.od@dvfu.ru

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 0265-2020-0002.

Введение

Проблемы эколого-экономической оценки состояния окружающей среды промышленных предприятий и территорий занимают все более значительное место в комплексе задач охраны окружающей среды и экономики природопользования [1]. Но единая методика проведения эколого-экономической оценки инновационных проектов в России отсутствует. Для экономического обоснования, в основном, применяются следующие параметры: 1) общие инвестиционные издержки; 2) текущие затраты; 3) показатели коммерческой эффективности; 4) показатели бюджетной эффективности. Главной проблемой при расчетах является приведение разновременных инвестиционных затрат и будущих поступлений в сопоставимый вид, т.е. к начальному периоду. Для этого предложен ряд показателей эффективности проекта [2, 10]: чистый дисконтированный доход, индекс доходности и срок окупаемости инвестиций.

По российскому законодательству на предприятиях не обязательно проводить стоимостную оценку нанесенного вреда окружающей среде. Контроль по воздействию осуществляется только при помощи платы за негативное воздействие. Но помимо платежей для экологической оценки деятельности предприятия можно использовать расчет ущерба [3]. В Российской Федерации разработано две методики определения экологического ущерба: предотвращенный ущерб для получения укрупненной эколого-экономической оценки в результате реализации экологических программ и других мероприятий¹ [8]; исчисление размера вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства².

Рис – лидер на российском рынке, на него приходится около 40 % от потребления круп. В России в 2019 г. собрано 1154 тыс. т риса [7]. На различных стадиях его переработки образуется огромное количество твердых отходов (шелуха, солома, мучка), из которых 20 % – рисовая шелуха (лузга, плодовые оболочки). Традиционно рисовая шелуха (РШ) хранится на свалках или сжигается на участках производства риса. Но и РШ может быть сырьем, что дает возможность сделать процесс циклическим с нулевым образованием отходов и производить новые продукты с высокой добавленной стоимостью – целлюлозные, кремний- и углеродсодержащие материалы, а также ряд органических соединений [9, 12]. Предлагаются и комплексные схемы с получением нескольких продуктов – диоксида кремния, щелочного лигнина и твердого остатка, содержащего целлюлозу [5, 6].

Эколого-экономическая оценка переработки отходов риса в литературе освещена недостаточно. В исследовании [6] рассчитан предотвращенный экологический ущерб от замены технологии сжигания отходов рисового производства на технологией получения трех продуктов – диоксида кремния, щелочного лигнина и наноцеллюлозы из 200 000 т рисовой шелухи, который составил 1 704 770 руб./год. Цель настоящей работы – эколого-экономический анализ комплексной схемы переработки рисовой шелухи с получением аморфного диоксида кремния, волокнистого остатка и щелочного лигнина.

Технологическая схема получения кремнезема, волокнистого остатка и щелочного лигнина из РШ

Объектом исследования была шелуха риса сорта Долинный, выращенного в пос. Тимирязевка Приморского края. Для получения кремнезема, волокнистого остатка

¹ Временная типовая методика определения экономической эффективности осуществления природоохранных мероприятий и оценки экономического ущерба, причиняемого народному хозяйству загрязнением окружающей среды (одобрена Постановлением Госплана СССР, Госстроя СССР, Президиума АН СССР от 21.10.1983 № 254/284/134). – http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_94300/ (дата обращения: 18.06.2020).

² Приказ Минприроды России от 13.04.2009 № 87 (ред. от 26.08.2015) «Об утверждении Методики исчисления размера вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства». – http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_88197/ (дата обращения: 18.06.2020).

и щелочного лигнина из РШ натронным способом была предложена принципиальная технологическая схема, которую можно условно разделить на 3 стадии (рис. 1).

Стадия первая: получение волокнистого остатка из рисовой шелухи

РШ (III) подается в реактор щелочной обработки P1 для проведения процесса делигнификации, куда из смесителя C1 подается раствор щелочи в концентрации 40 г/л (I и II). Процесс проводят при температуре 90 °С в течение 60 мин. Объемное соотношение твердой и жидкой фаз составляет 1 : 13. По окончании процесса обескремненная шелуха обезвоживается фильтр-прессом Ф1 и волокнистый остаток (IV) отправляется на склад готовой продукции для хранения с целью последующего получения целлюлозы.

Стадия вторая: выделение диоксида кремния из щелочного гидролизата

Из реактора P1 щелочной гидролизат направляется по трубопроводам в смеситель C2 для выделения из него кремнезема. В смеситель C2 дозатором Д1 подается концентрированная соляная кислота (V) из напорной башни Ц1 с таким расчетом, чтобы добиться значения pH 5–6. Образовавшаяся кремниевая кислота отделяется на вакуум-фильтре Ф2, высушивается и поступает на склад готовой продукции (VI).

Стадия третья: выделение щелочного лигнина из обескремненного раствора

Из смесителя C2 обескремненный раствор направляется по трубопроводам в смеситель C3 для выделения из него щелочного лигнина. В смеситель C3 дозатором Д2 подается концентрированная соляная кислота (V) из напорной башни Ц1 с таким расчетом, чтобы добиться значения pH 2. Образовавшийся щелочной лигнин (VII) отделяется на вакуум-фильтре Ф3. Сточная вода (VIII) – обескремненный раствор – собирается.

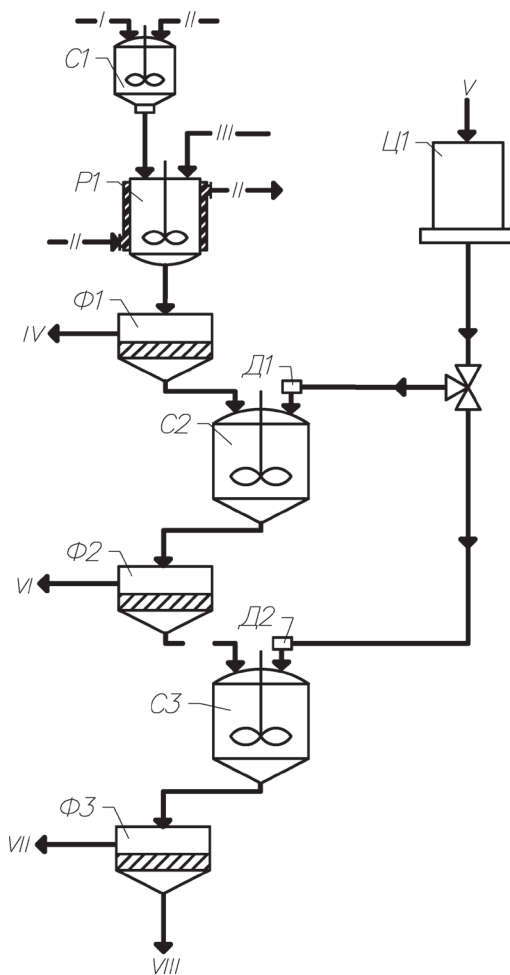


Рис. 1. Технологическая схема получения кремнезема, волокнистого остатка и щелочного лигнина.

I – гидроксид натрия, II – вода, III – рисовая шелуха, IV – волокнистый остаток, V – соляная кислота, VI – кремнезем, VII – щелочной лигнин, VIII – сточная вода, С – смеситель, Д – дозатор, Ц – напорная башня, Р – реактор, Ф – фильтр

Экономическое обоснование технологии

Экономическое обоснование комплексной схемы переработки рисовой шелухи с получением аморфного диоксида кремния, волокнистого остатка и щелочного лигнина включало разработку следующих мероприятий:

- плана материально-технического обеспечения, производства и реализации продукции;
- плана по труду и кадрам;

плана по себестоимости, прибыли и рентабельности;
оценки экономической и коммерческой эффективности проекта.

Основные технико-экономические показатели предлагаемой комплексной схемы переработки рисовой шелухи представлены в табл. 1.

Товарной продукцией считаются диоксид кремния и волокнистый остаток. Щелочной лигнин не включен в объем производимой продукции, так как пока не находит практического применения.

Численность персонала принята согласно предлагаемой технологии, установленному оборудованию и режиму работы цеха. Эффективный фонд времени работников рассчитан на основе календарного фонда времени и установленного режима работы предприятия.

Предлагаемый к внедрению инновационный проект предусматривает размещение оборудования в существующем цехе предприятия. В расчетах капитальных вложений учтены затраты на приобретение нового оборудования, монтажные работы и документацию, разрешающую планируемую деятельность, общая стоимость которых составила 9933,40 тыс. руб.

Расчет потребности в материальных ресурсах был определен исходя из удельных норм расхода сырья и используемых реактивов. Для натронной варки РШ использовался раствор NaOH (40 г/л). Для осаждения кремниевой кислоты из раствора, образующегося после извлечения волокнистого остатка, применялась концентрированная соляная кислота (36–38 %). Общая потребность в сырье, материалах и энергоресурсах в ценах по данным на 2020 г. составила 2482,10 тыс. руб. Такие большие материальные затраты связаны прежде всего с высокой стоимостью гидроксида натрия и соляной кислоты.

Расчет годовой суммы амортизационных исчислений осуществлялся линейным методом как произведение балансовой стоимости объекта и нормы амортизации и составил 768,44 тыс. руб. Накладные расходы, связанные с управлением, организацией производства, – 6367,54 тыс. руб.

Таблица 1

**Технико-экономические показатели получения продуктов
по комплексной схеме переработки рисовой шелухи**

Показатель	Единица измерения	Значение
Годовой объем продукции		
общий	т/год	70,10
диоксида кремния	т/год	28,60
волокнистого остатка	т/год	41,50
Фонд заработной платы работающих, в том числе основных производственных рабочих	тыс. руб./год тыс. руб./год	3 703,83 844,11
Численность общего персонала, в том числе основных производственных рабочих	чел. чел.	7 2
Среднемесячная заработная плата одного работающего	руб.	44 093,16
одного основного производственного рабочего	руб.	35 171,22
Себестоимость товарной продукции	тыс. руб.	11 036,88
Прибыль от реализации товарной продукции	тыс. руб.	3 222,62
Рентабельность продукции	%	30
Точка безубыточности	т	54,41
Показатели эффективности проекта:		
норма дисконта	%	15
срок окупаемости капитальных вложений		
простой	лет	3,7
с учетом фактора времени	лет	4,1
чистый дисконтированный доход	тыс. руб.	4 324,42
индекс доходности	–	1,4

Для оценки эффективности проекта были применены следующие показатели [4, 11]: чистый дисконтированный доход, индекс доходности, срок окупаемости инвестиций. По предлагаемой технологической схеме значение чистого дисконтированного дохода при заданной ставке дисконтирования 15 % равно 4324,42 тыс. руб., что показывает прибыльность для предприятия. Индекс доходности проекта – 1,4, что указывает на эффективность проекта, т.е. сумма дисконтированных поступлений превышает величину капитальных вложений. Срок окупаемости инвестиций с учетом нормы дисконтирования наступает на 5-м году реализации проекта.

Для безубыточной работы предприятия необходимо рассчитать такой объем продукции, называемый также критическим объемом, или мертвой точкой, или точкой безубыточности, при котором полученные доходы обеспечивают возмещение всех затрат и расходов. На рис. 2 представлен график безубыточности производства, из которого видно, что при реализации 54,41 т продукции и выручке от ее реализации 11 145,51 тыс. руб. предприятие возмещает все расходы полученными доходами, при этом прибыль равна нулю. Запас финансовой прочности в таком случае составляет 3213,99 тыс. руб.

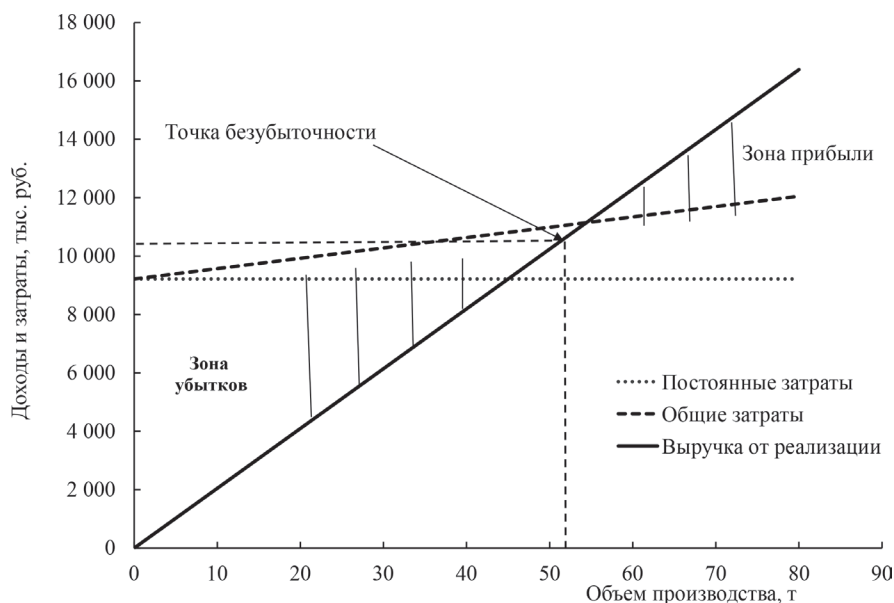


Рис. 2. Зависимость объема производства от затрат по комплексной схеме переработки рисовой шелухи

Экологическая оценка технологии

Экологическая оценка комплексной схемы переработки рисовой шелухи с получением аморфного диоксида кремния, волокнистого остатка и щелочного лигнина проводилась по расчету платы за негативное воздействие на окружающую среду и экологический ущерб. Согласно технологической схеме (рис. 1) при переработке рисовой шелухи остаются сточные воды (обезлигниненный раствор), которые необходимо сбрасывать, выбросы (загрязняющие вещества, поступающие в атмосферный воздух) и производственные отходы отсутствуют.

Показатели качества щелочного гидролизата, обескремненного и обезлигниненного растворов приведены в табл. 2. Поскольку растворы загрязнены и органическими, и взвешенными веществами, экологическая оценка проводилась по биохимическому потреблению кислорода полному (БПК_{полн.}) как интегральному показателю.

Показатели качества щелочного гидролизата, обескремненного и обезлигниненного растворов по комплексной схеме переработки рисовой шелухи

Раствор	pH	Солесодержание, г/л	Цветность, град.	Взвешенные вещества, мг/л	БПК _{полн.} , мг O ₂ /л
Щелочной гидролизат	14	83	76 154	245	34 317
Обескремненный	7	54	21 923	120	5 673
Обезлигниненный	3	64	3 270	3	72

Одной из мер государственного контроля над уровнем загрязнения окружающей среды является плата за негативное воздействие на нее. Согласно Федеральному закону «Об охране окружающей среды»³, предприятия должны вносить плату за свои выбросы в атмосферный воздух, сбросы в водные объекты, а также за размещение отходов производства. При определении платежной базы по предлагаемой нами комплексной схеме переработки РШ учитывалась только масса сбросов загрязняющих веществ. Расчет был проведен с учетом разработки нормативов допустимых сбросов. Размер платы вычислялся в соответствии с Правилами исчисления и взимания платы за негативное воздействие на окружающую среду, утвержденными постановлением Правительства Российской Федерации от 03.03.2017 № 255 «Об исчислении и взимании платы за негативное воздействие на окружающую среду»⁴, ставки платы приняты по постановлению Правительства Российской Федерации от 13.09.2016 № 913 «О ставках платы за негативное воздействие на окружающую среду и дополнительных коэффициентах»⁵. Плата была рассчитана для щелочного гидролизата исходя из допущения, что диоксид кремния не извлекался бы, а гидролизат сливался бы как сточная вода; для обескремненного раствора – если сбрасывать его без осаждения щелочного лигнина. Согласно технологической схеме, из щелочного гидролизата предполагается извлекать кремнезем и щелочной лигнин, поэтому плата (табл. 3) была также определена после удаления данных продуктов, т.е. для обезлигниненного раствора, который является сточной водой (поток VIII, см. рис. 1).

Расчет платы за сброс загрязняющих веществ в водные объекты показал, что при выделении твердых продуктов из щелочного гидролизата значительно снижается итоговая сумма. На основании полученных данных можно отметить определенную экономическую выгоду получения щелочного лигнина из обескремненных сточных вод – уменьшение платы в 50 раз.

Величина ущерба водным объектам рассчитывалась в соответствии с приказом Минприроды России от 13 апреля 2009 г. № 87 «Об утверждении Методики исчисления размера вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства»⁶. Нормативы качества были взяты для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения согласно СанПиН 2.1.5.980-00⁷. В табл. 4 оценен размер вреда, причиненного водным объектам, при производстве 1 т кремнезема.

Методикой, утвержденной приказом Минприроды России № 87, учитывается причинение вреда водным объектам исключительно в результате загрязнения в результате сброса сточных вод, не подвергшихся очистке, или в случае нарушения установленных

³ Об охране окружающей среды: Федеральный закон от 10 января 2002 г. № 7-ФЗ // Рос. газета. 2002. № 6.

⁴ Постановление Правительства РФ от 03.03.2017 № 255 «Об исчислении и взимании платы за негативное воздействие на окружающую среду». – <http://docs.cntd.ru/document/420393404> (дата обращения: 25.09.2020).

⁵ Постановление Правительства РФ от 13.09.2016 № 913 «О ставках платы за негативное воздействие на окружающую среду и дополнительных коэффициентах». – <http://docs.cntd.ru/document/420375216> (дата обращения: 25.09.2020).

⁶ Приказ Минприроды России от 13 апреля 2009 г. № 87...

⁷ СанПиН 2.1.5.980-00. Водоотведение населенных мест, санитарная охрана водных объектов. Гигиенические требования к охране поверхностных вод / НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина РАМН [и др.]. М.: Федеральный центр госэпиднадзора Минздрава России, 2000. 24 с.

Таблица 3

**Размер платы за негативное воздействие на окружающую среду
(сбросы загрязняющих веществ в водные объекты
по комплексной схеме переработки рисовой шелухи)**

Показатели	$M_{нд}$, т/год	$H_{шт}$, руб./т	$K_{от}$	$K_{вв}$	$K_{нд}$	$P_{нд}$, руб./год
Щелочной гидролизат						
БПК _{полн.}	35,79	262,44	1	1	1	9392,73
Взвешенные вещества	0,179	1055,40	1	0,07	1	12,72
Сухой остаток	60,53	0,54	1	1	1	32,69
ИТОГО						9438,14
Обескремненный раствор						
БПК _{полн.}	3,33	262,44	1	1	1	873,93
Взвешенные вещества	0,049	1055,40	1	0,07	1	3,48
Сухой остаток	22,16	0,54	1	1	1	11,97
ИТОГО						889,37
Обезлигниненный раствор						
БПК _{полн.}	0,03	262,44	1	1	1	7,87
Взвешенные вещества	0,0009	1055,4	1	0,07	1	0,06
Сухой остаток	18,49	0,54	1	1	1	9,98
ИТОГО						17,92

Примечание. $M_{нд}$ – платежная база за выброс или сброс *i*-го загрязняющего вещества, $H_{шт}$ – ставка платы за выброс или сброс *i*-го загрязняющего вещества в соответствии с постановлением Правительства Российской Федерации от 13.09.2016 № 913, $K_{от}$ – дополнительный коэффициент к ставкам платы в отношении территорий и объектов, находящихся под особой охраной, $K_{нд}$ – коэффициент к ставкам платы за сброс *i*-го загрязняющего вещества в пределах нормативов допустимых сбросов, $K_{вв}$ – коэффициент для взвешенных веществ, $P_{нд}$ – плата в пределах нормативов допустимых сбросов. Величины приняты по постановлению Правительства Российской Федерации от 03.03.2017 № 255.

Таблица 4

**Размер ущерба водным объектам при сбросе сточных вод от производства 1 т кремнезема
из рисовой шелухи по комплексной схеме переработки**

Показатели	Класс опасности	$K_{вр}$	$K_{в}$	$K_{ин}$	H_i , тыс. руб./т	M_i , т	$K_{ин}$	$У$, тыс. руб.
Щелочной гидролизат								
БПК _{полн.}	4	1,16	1,32	2,578	170	0,88	5	2952,68
Взвешенные вещества	4	1,16	1,32	2,578	30	0,006	5	3,55
Сухой остаток	4	1,16	1,32	2,578	5	2,120	5	209,21
ИТОГО								3165,44
Обескремненный раствор								
БПК _{полн.}	4	1,16	1,32	2,578	170	0,08	5	268,43
Взвешенные вещества	4	1,16	1,32	2,578	30	0,002	5	1,18
Сухой остаток	4	1,16	1,32	2,578	5	0,770	5	75,99
ИТОГО								345,60
Обезлигниненный раствор								
БПК _{полн.}	3	1,16	1,32	2,578	170	0,00	5	0,00
Взвешенные вещества		1,16	1,32	2,578	30	0,00003	5	0,02
Сухой остаток		1,16	1,32	2,578	5	0,65	5	64,15
ИТОГО								64,17

Примечание. $K_{вр}$ – коэффициент, учитывающий природно-климатические условия в зависимости от времени года, $K_{в}$ – коэффициент, учитывающий экологические факторы (состояние водных объектов), $K_{ин}$ – коэффициент индексации, учитывающий инфляционную составляющую экономического развития, H_i – таксы для исчисления размера вреда от сброса *i*-го вещества в водные объекты, M_i – масса сброшенного *i*-го вредного вещества, $K_{ин}$ – коэффициент, учитывающий интенсивность негативного воздействия загрязняющих веществ на водный объект, $У$ – размер вреда. Величины приняты по приказу Минприроды России от 13 апреля 2009 г. № 87.

нормативов допустимого воздействия на водные объекты. Расчеты (табл. 4) показывают, что при сбросе щелочного гидролизата, обезлигниненного и обескремненного растворов, если отсутствуют или нарушаются нормативы сброса, экологический ущерб водным ресурсам после выделения кремнезема из сточных вод значительно снижается – до 345,60 тыс. руб., а после осаждения щелочного лигнина – до 64,17 тыс. руб. Таким образом, экономическая выгода получения щелочного лигнина составляет 281,43 тыс. руб.

Заключение

В результате нашей работы проведена эколого-экономическая оценка комплексной схемы переработки рисовой шелухи с целью получения двух основных продуктов – аморфного диоксида кремния и целлюлозного волокнистого остатка.

Уровень рентабельности технологии натронного способа получения осажденного аморфного кремнезема и волокнистого остатка из рисовой шелухи составляет 30 %. Таких показателей рентабельности можно достичь при условии совместного производства обоих компонентов. Получение диоксида кремния отдельно по предложенной технологии является менее рентабельным (19 %), а только волокнистого остатка – нерентабельным (-89 %). Рассчитанные динамические показатели указывают на экономическую эффективность предлагаемой комплексной схемы и достаточно быструю окупаемость. Получаемая прибыль порядка 2,6 млн руб. позволит окупить капитальные вложения в проект в течение 4 лет.

Результаты проведенных расчетов платы за сброс загрязняющих веществ и ущерб водным ресурсам позволяют сделать вывод об экономической выгоде извлечения кремнезема и щелочного лигнина из сточных вод. Так как щелочной лигнин не находит пока практического использования из-за слабой изученности физико-химических и биологических свойств, целесообразность его извлечения на данном этапе можно обосновывать экологической составляющей предлагаемого проекта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беспалов В.И., Котлярова Е.В. Математическое описание экологического, экономического и социального критериев комплексной оценки состояния промышленных территорий // *Terra economicus*. 2011. Т. 9, № 4–3. С. 121–123.
2. Броневиц Ю.С. Оценка экономической эффективности инвестиций // *Вестн. Камчат. гос. техн. ун-та*. 2010. № 14. С. 35–42.
3. Костылева Н.В., Микишева В.И., Сорокина Т.В. Экологический ущерб: вопросы, вопросы... // *Геогр. вестн.* 2010. № 1 (12). С. 46–54.
4. Крылов Э.И., Власова В.М., Журавкова И.В. Анализ эффективности инвестиционной и инновационной деятельности предприятия: учеб. пособие. М.: Финансы и статистика, 2003. 608 с.
5. Нгия Н.Х., Зенитова Л.А., Зиен Л.К. Комплексная переработка отходов рисового производства с одновременным получением диоксида кремния, лигнина и целлюлозы // *Пробл. регион. экологии*. 2019. № 2. С. 5–11.
6. Нгия Н.Х. Комплексная переработка отходов рисового производства с получением материалов для очистки газовых и жидких сред: дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2020. 123 с.
7. Обзор российского рынка круп по состоянию на 13.12.2019 г. / ГБУ КК «Кубанский сельскохозяйственный ИКЦ». – http://www.kaicc.ru/sites/default/files/krupy_rf_13.12.2019.pdf (дата обращения: 18.06.2020).
8. Рукавишников И.В., Березюк М.В., Макарова Д.Н. К вопросу о необходимости формирования нового подхода к оценке экологического ущерба // *Экология и пром-сть России*. 2013. № 4. С. 62–64.
9. Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Шкорина Е.Д., Василюк Н.С. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2004. Т. 48, № 3. С. 116–124.
10. Сибирская Е.В. Проблемы формирования и оценки эффективности региональных промышленно-производственных комплексов // *Пробл. соврем. экономики*. 2004. № 1/2 (9/10). С. 142–146.
11. Смоляк С.А. Оценка эффективности инвестиционных проектов в условиях риска и неопределенности (теория ожидаемого эффекта) / науч. ред. В.З. Беленький. М.: Наука, 2002. 182 с.
12. Govindarao V.M.N. Utilization of rice husk – a preliminary analysis // *J. Sci. Ind. Res.* 1980. Vol. 39, N 9. P. 495–515.

О.Н. ЦЫБУЛЬСКАЯ, Т.В. КСЕНИК,
А.А. ЮДАКОВ, А.А. КИСЕЛЬ, В.Ф. ПАВЛОВ

Экспериментальное получение олеофильных материалов на основе отходов рудного сырья

Представлены результаты исследования свойств гранулированного пеносиликата, полученного из отходов руды слюдяного сланца. Проанализировано влияние термохимической модификации на пористость материала. Установлено, что модифицированный пеносиликат приобретает олеофильные и гидрофобные свойства, что подтверждается результатами сравнительных испытаний материала на влаго- и нефтеемкость. Показана возможность применения модифицированного пеносиликата в качестве основы для создания новых олеофильных материалов.

Ключевые слова: гранулированный пеносиликат, модифицирующая обработка, модификатор, олеофильные материалы, гидрофобность, пористая структура, влагопоглощение, нефтеемкость, сорбенты.

Experimental production of oleophilic materials based on ore wastes. O.N. TSYBULSKAYA, T.V. KSENIK, A.A. YUDAKOV, A.A. KISEL (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok), V.F. PAVLOV (Special Designing and Technological Bureau "Nauka", KSC SB RAS, Krasnoyarsk).

The article presents the results of a study of the properties of granular foam silicate obtained from mica schist ore wastes. The effect of thermochemical modification on the porosity of the material is analyzed. It is established that the modified foam silicate acquires oleophilic and hydrophobic properties, which is confirmed by the results of comparative tests of the material for moisture capacity and oil capacity. The possibility of using modified foam silicate as the basis for the creation of new oleophilic materials is shown.

Key words: granular foam silicate, modifying treatment, modifier, oleophilic materials, hydrophobicity, porous structure, moisture absorption, oil absorption, sorbents.

Введение

Развитие промышленного производства, рост добычи, объемов транспортировки, переработки нефти с каждым годом увеличивают ущерб, наносимый окружающей среде загрязнением нефтью и нефтепродуктами, которое в результате техногенных аварий приобретает катастрофические масштабы. По данным мониторинга Росприроднадзора, в 2019 г. в России было зарегистрировано 819 случаев разлива нефти. В марте 2020 г. в г. Находка Приморского края на топливном складе произошел выброс порядка 1,6 тыс.

*ЦЫБУЛЬСКАЯ Оксана Николаевна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, КСЕНИК Татьяна Витальевна – научный сотрудник, ЮДАКОВ Александр Алексеевич – доктор технических наук, ведущий Инженерно-технологическим центром, КИСЕЛЬ Алексей Альфредович – ведущий инженер (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), ПАВЛОВ Вячеслав Фролович – доктор химических наук, главный научный сотрудник (Специальное конструкторско-технологическое бюро «Наука» КНЦ СО РАН, Красноярск). *E-mail: ont55@mail.ru

Работа выполнена (частично) в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, тема № 0265-2019-0002.

т мазута, из-за чего пострадали расположенные рядом озеро и береговая полоса. Основной объем оказавшегося в озере мазута удалось собрать с использованием сорбентов [7]. В Норильске 29 мая 2020 г. в результате масштабной экологической катастрофы 15 тыс. т дизельного топлива попало в реки Далдыкан и Амбарная, 6 тыс. т – в грунт. Для обработки загрязненных поверхностей на месте аварии используются различные сорбенты нефтепродуктов на основе активированного угля, силикагеля, оксида алюминия, диоксида кремния, различных ионообменных смол, торфа и др. [1]. Известные на сегодняшний день нефтесорбенты не являются универсальными и имеют определенные недостатки и особенности использования, связанные с их производством, условиями эксплуатации, утилизацией или регенерацией [11, 12]. Очевидно, что решение проблем очистки загрязненных водных объектов неразрывно связано с разработкой высокоэффективных сорбентов нефти и нефтепродуктов. С этой точки зрения интерес представляют новые материалы, получаемые из техногенного, рудного и нерудного сырья, значительные объемы которого образуются в процессе деятельности предприятий теплоэнергетики, металлургии и горно-обогатительных комбинатов.

Для решения экологических проблем, связанных с накоплением отходов промышленных предприятий и низкосортного рудного сырья, в Сибирском отделении РАН ведутся исследования по созданию безотходных технологий переработки минерального сырья с использованием метода восстановительного плавления с разделением расплава на металлическую и силикатную стабильного химического состава части. В результате поризации силикатной части расплава в режиме термоудара извлекается новый продукт – пеносиликат. Основы технологии получения и результаты комплексного исследования свойств пеносиликата изложены в работе В.Ф. Павлова [3]. Отличительной особенностью разработанной производственной схемы является возможность изготовления целевой продукции из различных видов алюмосиликатных материалов. По оценкам авторов работы [5], из 1 т техногенного сырья формируется около 10 м³ пеносиликата стабильного химического состава.

Интерес к пеносиликатным материалам объясняется их уникальными характеристиками, в первую очередь экологической безопасностью. Пеносиликаты применяются преимущественно как эффективные строительные материалы, например в качестве звуко- и теплоизоляционных заполнителей [5, 6, 10]. Ряд работ посвящен изучению возможности получения на основе пеносиликата огнеупорной конструкционной и теплоизоляционной керамики и пенокерамики [2]. Авторами исследования [9] разработан способ и показана перспективность получения синтетического β-волластонита на основе пеносиликата. В работе [4] показано, что пеносиликат может быть использован в качестве фильтрующего материала, так как способен поглощать агрессивные газообразные выбросы соединений фтора, мышьяка, сероводорода, сероуглерода, окислы азота. Фильтры из пеносиликата были успешно испытаны для поглощения вредных выбросов фтористого водорода в газовом тракте алюминиевого производства.

Физико-механические, теплофизические свойства пеносиликата, его структурные особенности, высокая пористость, наличие развитой системы открытых пор различных размеров позволяют рассматривать пеносиликат как перспективный сырьевой материал также для разработки новых сорбентов нефти и нефтепродуктов.

В связи с этим цель настоящей работы – оценка целесообразности использования гранулированного пеносиликата в качестве основы для получения олеофильных материалов, изучение методов термического и химического активирования его поверхности, увеличения и регулирования пористой структуры, исследование свойств термически и химически модифицированного пеносиликата, в том числе его сорбционной способности по отношению к нефтепродуктам.

Материалы и методы

Для проведения исследований и обработки технологических режимов получения олеофильного материала были отобраны образцы пеносиликата Об.1 и Об.2 (см. таблицу), полученные из отходов руды слюдяного сланца.

Химический состав образцов пеносиликата

Образец	Содержание, масс.%								
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	ZrO ₂	Na ₂ O
Об.1	44,3	29,5	14,2	4,04	2,50	0,189	4,15	0,111	Н.о.
Об.2	37,4	41,2	11,9	3,11	1,42	Н.о.	3,35	Н.о.	0,939

Основные компоненты, определяющие химические особенности поверхности образцов, – это оксиды кальция, кремния, алюминия. Пеносиликат указанных в таблице составов был получен при переработке отходов руды слюдяного сланца с подшихтовкой известняка на универсальном комплексе переработки техногенного сырья. Разработанная авторами технология [3] включает плавку шихты в барботируемом шлаковом расплаве с разделением процесса на зону получения расплава и зону глубокого восстановительного плавления. Восстановительное плавление золошлаковых отходов создается за счет дополнительного обогащения углем и подачи воздушно-кислородного дутья в нижние слои расплава. Слив металлической и силикатной составляющих расплава осуществляют раздельно. Силикатную часть расплава охлаждают в режиме термоудара отливом в воду с получением высокопористого пеносиликата с низким содержанием нежелательных примесей. Материал представляет собой легкие, сыпучие, непрочные, высокопористые гранулы размером от 2 до 8 мм. В зависимости от фракционного состава насыпная плотность пеносиликата составляет от 70 до 150 кг/м³.

В Институте химии ДВО РАН ранее разрабатывалась технология получения гидрофобных сорбентов для очистки водных объектов от органических загрязнений. Исследования касались обработки алюмосиликатных материалов природного и искусственного происхождения в газовой фазе углеводородных соединений и совершенствования основных этапов получения сорбентов: прокаливания, термохимической модификации, регенерации. Была разработана опытно-промышленная установка и получены качественные сорбенты нефтепродуктов на основе перлита и керамзита [13]. Для изучения методов термического и химического модифицирования поверхности гранулированного пеносиликата использовали технологические приемы, аппаратное оформление и опытно-промышленную установку, представленную в работе [8]. Общая технологическая схема получения олеофильного материала из рудных отходов показана на рис. 1.

Результаты и обсуждение

Для подбора технологических режимов обработки пеносиликата был проведен ряд экспериментов при различных температурах прокаливания, температурах нагрева для нанесения модифицирующего покрытия, степенях разрежения при вакуумировании и расходе модифицирующего вещества. В качестве последних в экспериментах использовали мазут марки М-100 (ГОСТ 10585-2013) и высокоочищенный парафин нефтяной марки П-2 (ГОСТ 23683-89). В оптимальных режимах прокаливание проводили в течение 2 ч при температуре 350–380 °С. Эта операция необходима для подготовки поверхности пеносиликата к нанесению олеофильного покрытия, удаления из открытых пор и капилляров физико-механической и физико-химически связанной воды. Термохимическая модификация осуществлялась в условиях разрежения 90–98 кПа в рабочей камере установки

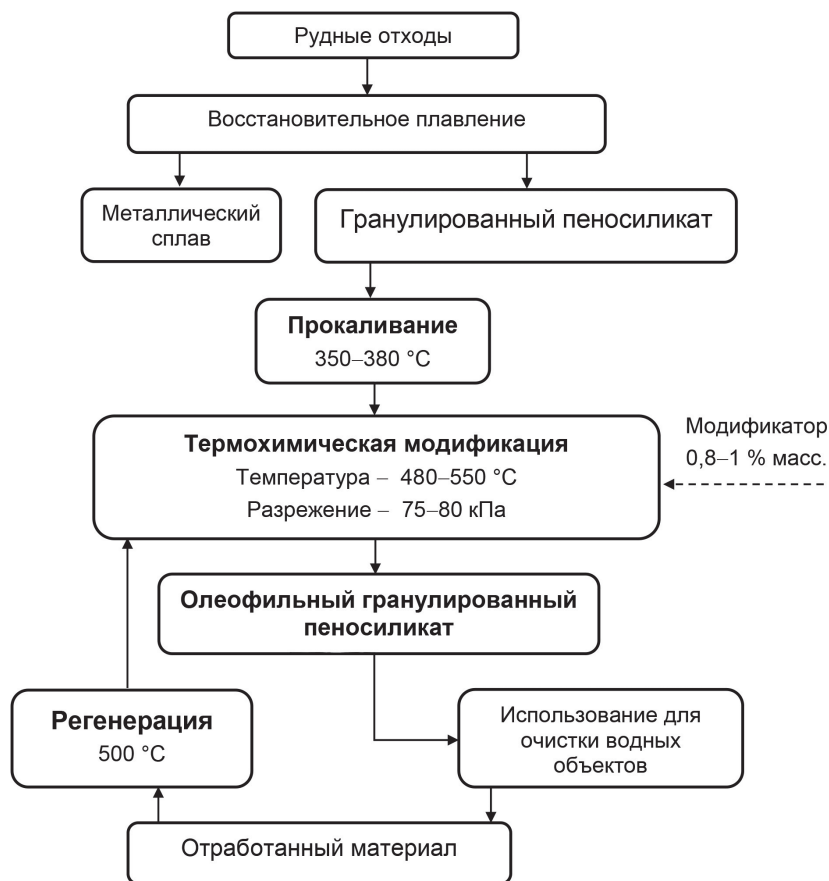


Рис. 1. Технологическая схема получения олеофильного пеносиликата

при температуре 480–550 °С с выдержкой в течение 15–20 мин для перевода жидкого или твердого модифицирующего вещества в газовую фазу.

Характер изменения режимных параметров обработки материала на технологическом этапе термохимического модифицирования образцов пеносиликата при использовании мазута и парафина в качестве модификаторов представлен на рис. 2.

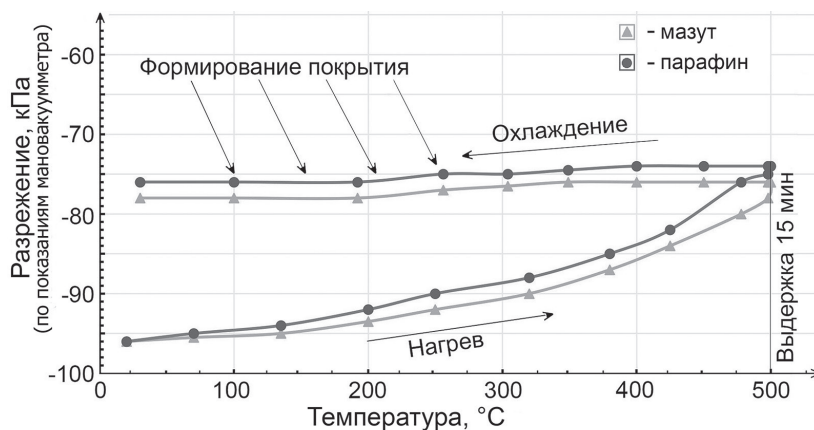


Рис. 2. Режимы термохимической модификации пеносиликата

Начало активного образования газовой фазы соответствует температурам 320–350 °С, при этом разрежение в рабочей камере снижается до 75–80 кПа. Формирование и закрепление покрытия на поверхности материала происходит в процессе его охлаждения в условиях разрежения.

Согласно технологии материал при модифицировании поверхности пеносиликата подвергается высокотемпературной обработке, которая может повлиять на исходную пористость. Пористая структура является одной из основных характеристик сорбционных материалов, так как от размера и формы открытых пор зависит возможность проникновения молекул адсорбируемого вещества вглубь материала. Для оценки влияния температурной обработки пеносиликата на характер его пористости была проанализирована структура образцов после термообработки при температурах 350 и 550 °С, продолжавшейся 1 ч. Фотографии образцов были получены на микроскопе LEXT OLS3100 при пятикратном увеличении в прямом свете в режиме послойного сканирования с последующим объединением снимков в единое изображение. Для этого изготавливали срезы гранул пеносиликата, которые после термообработки закрепляли на фиксирующей подложке. Для примера на рис. 3, а, в представлены характерные участки поверхности срезов для Об.2 при пятикратном увеличении, полученные в режиме освещения сверху, на рис. 3, б, г – снимки этих же участков, полученные при использовании дополнительного источника света, направленного снизу. Отчетливо видна развитая высокопористая структура с открытыми и замкнутыми порами различной формы и размера. Очевидно, что температурная обработка материала в процессе термохимического модифицирования практически не меняет характер пористой структуры.

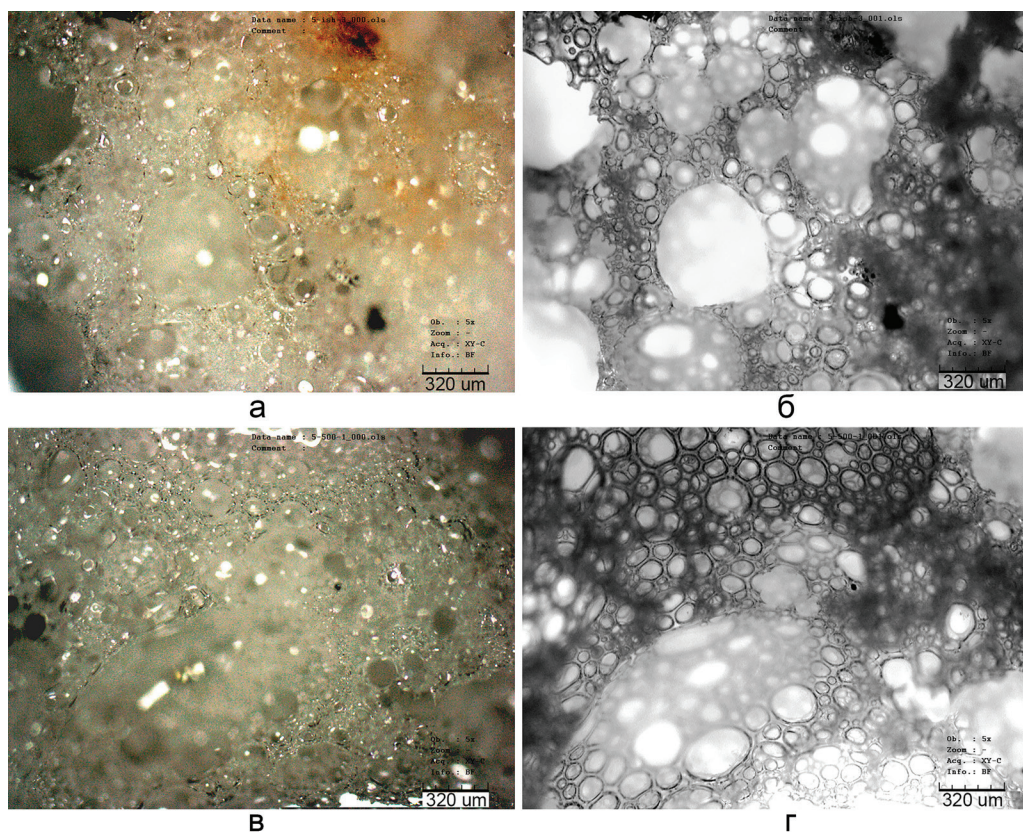


Рис. 3. Структура участков поверхности пеносиликата, ув. 5: а, б – исходный материал; в, г – материал, обработанный при 550 °С

Для рентгенофазового анализа образцов пеносиликата были подготовлены его пробы со следующей маркировкой: Об.1-н – исходный, Об.1-в – термообработанный при температуре 350 °С при нормальном давлении, Об.1-м – модифицированный мазутом при 550 °С в условиях разрежения, Об.1-п – модифицированный парафином при 550 °С в условиях разрежения. Аналогичная маркировка образцов используется во всех последующих испытаниях.

Результаты анализа на автоматическом рентгеновском дифрактометре D8 Advance (CuK_α -излучение) показали, что пеносиликат после обработки в рабочей камере установки сохраняет аморфное состояние без перехода в кристаллическую форму. На дифрактограммах всех образцов видно, что различий в структуре материала не наблюдается (рис. 4).

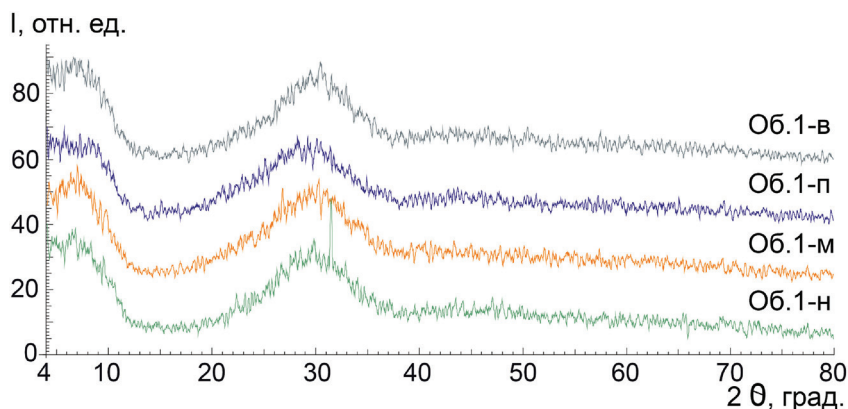


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма образцов пеносиликата

Так как аморфность структуры обуславливает высокую реакционную способность пеносиликата по сравнению с материалом в кристаллическом состоянии, были проведены исследования для уточнения температуры фазового перехода из аморфного состояния в кристаллическое. Для этого пеносиликат Об.1 прокаливали при температурах 800–1140 °С в течение 3 ч с последующим охлаждением в камере установки. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что температуры ниже 1140 °С не меняют аморфную структуру материала, а в образцах, обработанных при температуре 1140 °С, образуются две фазы: геленит $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$, кристаллизованный в тетрагональной сингонии, и магнетит (рис. 5).

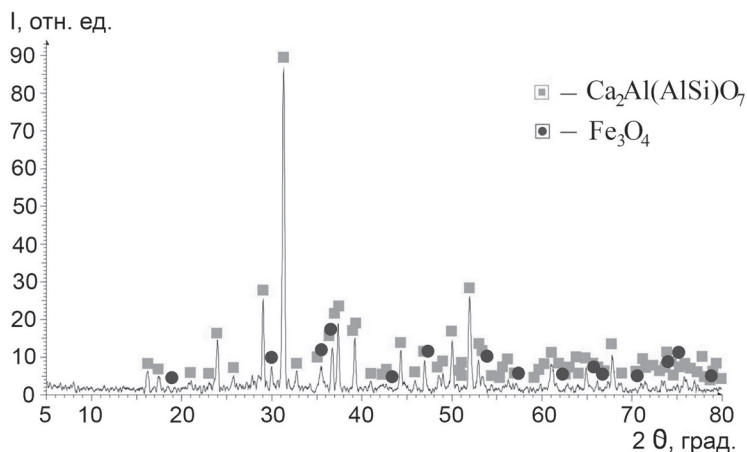


Рис. 5. Рентгеновская дифрактограмма пеносиликата Об.1 после термообработки при температуре 1140 °С

Полученный результат соответствует исследованиям В.Ф. Павлова [3], в которых установлено, что образцы пеносиликата с содержанием оксидов (масс.%): SiO_2 – 42,2, Al_2O_3 – 16,54, Fe_2O_3 – 0,11, CaO – 38,21, MgO – 1,29, SO_3 – 0,37, K_2O – 0,5, Na_2O – 0,78 – до температуры 920 °С сохраняют рентгеноаморфное состояние, и только после 920 °С начинается кристаллизация пеносиликата, т.е. образуется структура геленита, и на рентгенограмме пеносиликата появляется первый дифракционный пик, который увеличивается с повышением температуры до 950 °С. При подъеме температуры до 975 °С возникают дополнительные пики α - и β -волластонита. Дальнейшее повышение температуры не приводит к изменению интенсивности пиков на рентгенограммах, что свидетельствует о завершении процесса кристаллизации.

После модифицирующей обработки пеносиликата при указанных выше технологических режимах (рис. 1 и 2) весь материал приобрел равномерную гидрофобность поверхности. На фотографиях с макросъемкой показаны капли воды на олеофильной поверхности частицы пеносиликата и на слое олеофильного материала (рис. 6, б, в), в то время как необработанный материал полностью смачивается водой, капля воды на его поверхности не удерживается, проникая в поровое пространство частицы (рис. 6, а).

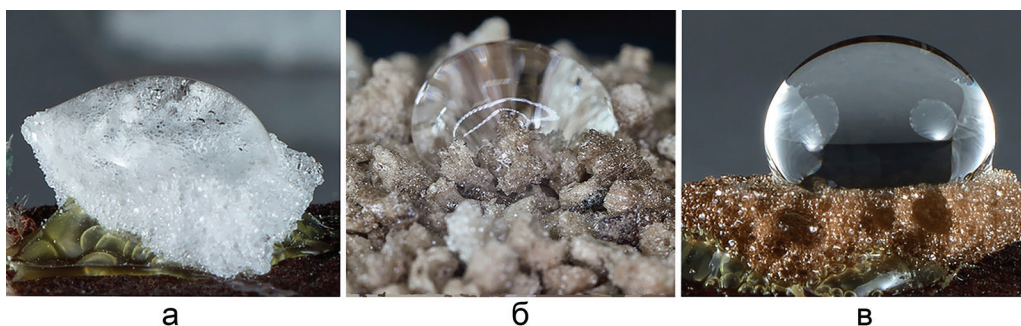


Рис. 6. Макросъемка капли воды на образцах пеносиликата (пояснения см. в тексте)

Качество гидрофобного покрытия на образцах модифицированного пеносиликата оценивали по краевому углу смачивания, вычисляемому по стандартной методике измерения краевых углов сидящей капли на поверхности частицы или уплотненного слоя материала. Статический угол смачивания на поверхности частиц крупностью 4–8 мм составил 142–145°.

Одной из характеристик качества олеофильных сорбционных материалов является их способность впитывать воду. Поглощение дистиллированной воды в статических условиях проверяли на пробах пеносиликата Об.2 (Об.2-н – исходный, Об.2-м – модифицированный мазутом, Об.2-п – модифицированный парафином). Образцы материала погружали в воду и через установленные промежутки времени извлекали для измерений. Влагосодержание рассчитывали как отношение массы воды, содержащейся в образце, к массе сухого образца. Показано, что через 15 мин испытаний влагосодержание исходного образца было в два раза выше, чем у модифицированных. С увеличением времени нахождения необработанного пеносиликата в воде происходит дальнейшее повышение степени поглощения (рис. 7).

На диаграмме видно незначительное кратковременное снижение влагосодержания в процессе испытаний, характерное для всех образцов, и затем снова подъем. Например, после трех часов испытаний такое снижение наблюдается для немодифицированных образцов пеносиликата. Это может быть связано с удерживающей способностью материала. Вода, проникая в открытые поры и капилляры и заполняя их, создает в них давление, из-за чего межпоровые перегородки и капилляры частично разрушаются, поры и капилляры укрупняются, что приводит к уменьшению сил капиллярного действия в них

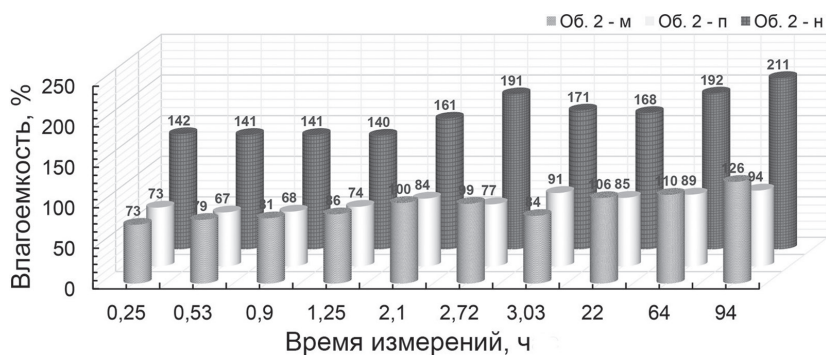


Рис. 7. Водопоглощающая способность образцов пеносиликата

и, следовательно, удерживающей способности материала. Поэтому при очередном извлечении для измерений образец теряет больше воды, чем поглотил за данный промежуток времени. При дальнейших испытаниях частицы пеносиликата насыщаются водой, влагосодержание продолжает увеличиваться.

Результаты длительных, в течение 94 ч, испытаний при контакте с водой показали, что влагосодержание необработанного пеносиликата достигает максимально 211 %, что связано с разбуханием материала и разрушением межпоровых перегородок. Влагосодержание образцов, модифицированных парафином, повысилось незначительно, а модифицированных мазутом – не изменилось (после 3 ч испытаний образец влагу практически не набирал).

При разработке олеофильных сорбентов основное внимание обращают на нефтепоглощающую способность получаемых материалов. Методы ее определения разнообразны, что обусловлено природой сорбционных материалов (естественные, искусственные, волокнистые, гранулированные, пористые, углеродные и др.). В большинстве случаев на практике используют весовую методику с фиксированием массы образца или с непрерывной индикацией его массы. Единого способа, который можно применить для испытания сыпучего мелкодисперсного гранулированного пеносиликата, также не существует. В связи с этим для определения нефтепоглощающей способности образцов пеносиликата авторами статьи была разработана методика, максимально удовлетворяющая рекомендациям, указанным в ГОСТ 33622-2015 и ГОСТ 33627-2015.

Для испытаний были подготовлены три серии образцов пеносиликата: Об.2-н, Об.2-м, Об.2-п. Каждая серия содержала определенное количество навесок одинаковой массы (5 г). Навески помещали в одинаковые пластиковые пробирки с коническим дном и отверстиями снизу. Предварительно определяли массу пробирок и количество удерживаемого ими нефтепродукта, т.е. нефтеемкость самой тары, и это учитывали при расчете нефтеемкости образца пеносиликата. В качестве модельного нефтепродукта было выбрано дизельное топливо с диапазоном плотности 0,820–0,870 г/см³. Испытания проводили при температуре 21 ± 3 °С. Все образцы пеносиликата вместе с пробирками погружали в дизельное топливо, через контрольный промежуток времени вынимали по одной пробирке с образцом (Об.2-н, Об.2-м, Об.2-п) из каждой серии, давали стечь избытку нефтепродукта и взвешивали. Массу адсорбированного нефтепродукта определяли вычитанием из полученного результата массы пробирки, загрязненной дизельным топливом, и изначальной массы сорбента. Измерения повторяли три раза и вычисляли среднее значение. Нефтеемкость (г/г) определяли как отношение массы адсорбированного дизельного топлива к массе пробы пеносиликата до испытаний. Таким образом была сделана сравнительная оценка эффективности поглощения нефти исходным и модифицированным материалом.

Первые измерения проводили через 30 мин от начала испытаний. Результаты показали, что максимальное адсорбционное насыщение составляет 0,144 г/г для образцов

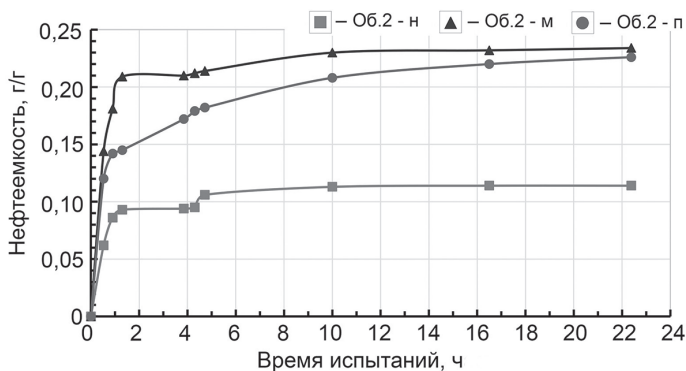


Рис. 8. Нефтеемкость водонасыщенных образцов пеносиликата

пеносиликата, модифицированных мазутом. Резкий рост нефтеемкости всех образцов идет в течение 1,3 ч (рис. 8). Равновесие в системе быстрее устанавливается для необработанного пеносиликата – через 10 ч. Максимальная величина насыщения 0,23 г/г достигается через 10 ч образцом, модифицированным мазутом. Для образцов, модифицированных парафином, максимальная величина насыщения 0,22 г/г достигается через 16,5 ч от начала испытаний.

Нужно отметить: чтобы максимально приблизиться к реальным условиям, в которых сорбент контактирует с водной средой, в экспериментах использовали водонасыщенные образцы пеносиликата. Этот факт необходимо учитывать при анализе результатов испытаний, так как очевидно, что нефтеемкость не насыщенных водой сухих образцов пеносиликата будет значительно выше.

Для определения нефтеемкости по дизельному топливу для неводонасыщенных сухих образцов были проведены испытания модифицированного пеносиликата в течение 24 ч. Сорбционная емкость, определенная гравиметрически по разнице масс исходного и насыщенного нефтепродуктом образца, (г/г): Об.1-м – 1,92, Об.1-п – 1,98, Об.2-м – 1,89, Об.2-п – 1,97. Модифицированный пеносиликат по своим сорбционным характеристикам сопоставим с модифицированным вспученным перлитом, который достаточно успешно используется для очистки сточных и льяльных вод, загрязненных нефтепродуктами.

Заключение

Пеносиликат, полученный как продукт переработки руды слюдяного сланца, подвергали термохимическому модифицированию по разработанной нами технологии, оптимальные режимы процессов устанавливали экспериментально.

Особенностью пеносиликата является развитая пористая структура с открытыми и закрытыми порами различных размеров. Модификация при температуре до 550 °С сохраняет пористость, а также аморфность состояния пеносиликата, что предполагает его высокую активность как сорбционного материала. Переход образцов пеносиликата исследуемого состава к кристаллическому состоянию происходит при температуре более высокой, чем требует модифицирующая обработка.

Далее в парогазовой среде углеводородов пеносиликату придали гидрофобные и олеофильные свойства. Краевой угол смачивания на поверхности различных образцов составил 142–145°. Показано, что у модифицированного пеносиликата влагоемкость более чем в два раза ниже, чем у необработанного, а по сорбционной емкости в отношении нефтепродуктов он сопоставим с другими алюмосиликатными сорбентами.

Таким образом, полученный из отходов руды гранулированный пеносиликат, с учетом его физико-механических и структурных особенностей, может рассматриваться как

перспективное экологически безопасное сырье для новых олеофильных сорбентов при очистке воды от нефти и нефтепродуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В Норильск за сутки доставили 19 тонн сорбентов для сбора нефтепродуктов. – <https://ria.ru/20200627/1573557951.html> (дата обращения: 15.07.2020).
2. Мелконян Р.Г., Макаров Д.В., Суворова О.В. Экологические проблемы использования техногенного сырья в производстве стекла и керамики. Апатиты: КНЦ РАН, 2016. 224 с.
3. Павлов В.Ф. Физические основы технологии получения новых материалов с заданными свойствами на основе создания системы комплексного использования техногенного и нерудного сырья. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 196 с.
4. Петраковская Э.А., Кухлевский О.П., Павлов В.Ф., Зеер Э.П. Поглощение фтористого водорода зольным пеностеклом // Физика и химия стекла. 2001. Т. 27, № 3. С. 409–414.
5. Прошкин А.В., Павлов В.Ф., Егорова О.Г., Калиновский Д.С. Летучая зола – сырьевая база для новых теплоизоляционных материалов // Изв. Том. политех. ун-та. 2002. Т. 305, вып. 2. С. 211–220.
6. Соктоева И.Ю., Оксахоева Э.А., Дамдинова Д.Р. Перспективы использования золошлаковых отходов теплоэнергетики при производстве строительных теплоизоляционных материалов // Вестн. Бурят. гос. ун-та. Химия. Физика. 2018. Вып. 4. С. 36–40.
7. Хронология крупнейших случаев разлива нефти и нефтепродуктов в России. – <https://tass.ru/info/8641491> (дата обращения: 15.07.2020).
8. Цыбульская О.Н., Ксеник Т.В., Кисель А.А., Юдаков А.А., Мялов С.В. Оптимизация технологии получения гидрофобных алюмосиликатных сорбентов // Вестн. ДВО РАН. 2018. № 5. С. 130–137.
9. Шабанов В.Ф., Павлов В.Ф., Павленко Н.И. Пористый волластонит на основе шлаков металлургического производства // Строит. материалы. 2002. № 4. С. 40–42.
10. Яценко. Е.А., Рытченкова В.А., Красникова О.С., Рябова А.В., Ефимов Н.Н., Косарев А.С. Синтез теплоизоляционных материалов на основе шлаковых отходов ТЭС // Изв. вузов. Сев.-Кавказ. регион. Техн. науки. 2010. № 2. С. 59–62.
11. Bandura L., Wozzuk A., Kołodzyńska D., Franus W. Application of mineral sorbents for removal of petroleum substances: A review // Minerals. 2017. Vol. 7 (3). 37. – <https://doi.org/10.3390/min7030037> (дата обращения: 15.07.2020)
12. Robabeh Asadpour, Nasiman Bin Sapari, Zuhar Zahir Tuan, Hisyam Jusoh, Ali Riahi, Orji Kalu Uka. Application of sorbent materials in oil spill management: A review // Caspian J. Appl. Sci. Res. 2013. N 2. P. 46–58.
13. Tsybulskaya O.N., Ksenik T.V., Yudakov A.A., Kisel A.A. Development of technology of producing the hydrophobic aluminosilicate sorbents for cleaning of water objects from organic pollutions // Procedia Environ. Sci. Eng. Manag. 2019. Vol. 6, N 4. P. 535–543.

DOI: 10.37102/08697698.2020.214.6.013

УДК 547.947:593.4+547.947593.8+547.947:595.142.2+547.91:593.4

Н.П. МИЩЕНКО, С.А. ФЕДОРЕЕВ,
Н.В. КРЫЛОВА, В.А. СТОНИК

Молекулярно-биологические и биомедицинские исследования в ДВО РАН: новые результаты и дальнейшие перспективы изучения морских природных соединений

Рассмотрены некоторые результаты молекулярно-биологических и биомедицинских исследований, выполненных в основном в 2019–2020 гг. В исследованиях принимали участие Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН, другие институты ДВО РАН, Научно-исследовательский институт эпидемиологии и микробиологии им. Г.П. Сомова, а также научные организации из Республики Корея, Вьетнама, Германии и других стран.

Ключевые слова: природные соединения, морские организмы, структуры, биомедицинские свойства, применение.

Molecular-biological and biomedical investigations in FEB RAS. Some modern results and perspectives of the marine natural products studies. N.P. MISHCHENKO, S.A. FEDOREEV (G.B. Elyakov Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, FEB RAS, Vladivostok), N.V. KRYLOVA (G.P. Somov Research Institute of Epidemiology and Microbiology, Vladivostok), V.A. STONIK (G.B. Elyakov Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

Some examples of the molecular studies on natural products and their medico-biological properties were discussed in this short review. All these studies were carried out in 2019–2020. G.B. Elyakov Pacific Institute of Bioorganic Chemistry of the Far-Eastern Branch of the Russian Academy of Science, other scientific organizations of FEB RAS, G.P. Somov Research Institute of Epidemiology and Microbiology, as well as collaborators from foreign countries such as Republic of Korea, Socialist Republic of Vietnam, Germany took also part in the investigation.

Key words: natural products, marine organisms, structures, biomedical properties, application.

МИЩЕНКО Наталья Петровна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, ФЕДОРЕЕВ Сергей Александрович – доктор химических наук, заведующий лабораторией (Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН, Владивосток), КРЫЛОВА Наталья Владимировна – доктор биологических наук, заведующая лабораторией (Научно-исследовательский институт эпидемиологии и микробиологии им. Г.П. Сомова, Владивосток), *СТОНИК Валентин Аронович – академик РАН, доктор химических наук, научный руководитель института (Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН, Владивосток).

*E-mail: stonik@piboc.dvo.ru

Введение

Природные соединения, химические структуры и биологические функции которых изучает биоорганическая химия, имеют важное значение для укрепления здоровья и увеличения продолжительности жизни людей. Они широко используются в качестве лекарств и ценных пищевых компонентов. Более 60 % новых лекарственных препаратов, разрешенных за последние 30 лет для клинического использования в США и европейских странах, были созданы с применением знаний, полученных при изучении природных соединений. Так, почти 15 % новых субстанций лекарств (активные компоненты лекарственных форм) относятся к природным соединениям, около 24 % являются полусинтетическими производными природных соединений и, наконец, 26 % субстанций были получены полным синтезом с использованием структур природных соединений в качестве модельных прототипов. Почти 10 % лекарственных субстанций, в основном пептидной и белковой природы, созданы биотехнологическими методами.

В последние десятилетия большое внимание в качестве нового источника лекарственных субстанций привлекают морские организмы. Лидирующую роль в изучении природных соединений в ДВНЦ, а позднее в Дальневосточном отделении РАН играл и продолжает играть Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г.Б. Елякова (ТИБОХ ДВО РАН), где на протяжении многих лет ведутся фундаментальные исследования этих веществ, тесно связанные с экспериментальной и клинической медициной. По этой проблематике институт тесно сотрудничает с другими отечественными и зарубежными организациями. Здесь следует упомянуть прежде всего наших коллег из бывшего Биолого-почвенного института (ныне Федеральный научный центр биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии ДВО РАН), бывшего Института морской биологии (ныне Национальный научный центр морской биологии им. А.В. Жирмунского), Института эпидемиологии и микробиологии им. Г.П. Сомова (Владивосток), Института биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова (Москва). Большое число совместных статей по природным соединениям опубликовано с учеными из университетов Республики Корея, институтов Вьетнамской академии наук и технологий, Университетского медицинского центра Гамбург-Эппендорф (Германия).

Новые сведения о медицинских препаратах, созданных в ТИБОХ ДВО РАН

«Эхинохром» благоприятно действует на легочную ткань в условиях окислительного стресса.

В последние годы получена новая информация о свойствах эхинохрома, позволяющая расширить сферу клинического применения медицинских препаратов серии «Гистохром». Так, совместно с НИИ охраны материнства и детства (Хабаровский филиал Дальневосточного научного центра физиологии и патологии дыхания) выявлено, что воздействие эхинохрома А – биологически активной субстанции «Гистохрома» – на пульмональные фибробласты крыс не влияло на продукцию супероксид-радикала, размер ядер и количество ядрышек фибробластов, но уменьшало суммарную площадь зон ядрышкового организатора и стимулировало стабильную пролиферативную активность культуры [2]. Двухчасовой окислительный стресс, вызванный пероксидом водорода, повышал генерацию супероксид-радикала, снижал ДНК-синтетическую активность фибробластов. Предварительное введение эхинохрома А существенно снижало повреждающее действие окислительного стресса: уменьшалась интенсивность продукции супероксид-радикалов; наблюдалась коррекция показателей ДНК-синтетической активности и площади ядра фибробластов; нормализация суммарной площади ядрышек сопровождалась увеличением их количества. Полученные результаты свидетельствуют о наличии у эхинохрома А прямого

цитопротективного влияния в условиях окислительного стресса. Среди возможных механизмов цитопротективного эффекта можно назвать усиление митохондриального биогенеза, повышение активности белка-шаперона HSP70, стимуляцию NIF-1, существенно увеличивающих устойчивость клеток к повреждающим воздействиям.

Созданная в результате совместных работ композиция, состоящая из эхинохрома А и других известных антиоксидантов¹, может применяться для лечения хронических легочных заболеваний. Она проявляет противовоспалительный эффект в большей степени по сравнению с самими антиоксидантами, ее компонентами, снижая периваскулярный и перибронхиальный отеки, лимфоидную инфильтрацию и расширение альвеол в легких крыс, вызванных введением липополисахарида. Эта композиция предотвращает развитие гипертрофии межальвеолярной соединительной ткани, нормализует объемное соотношение межальвеолярной перегородки и альвеолярного воздушного пространства в легких неполовозрелых крыс. Ее введение избавляет от развития пневмофиброза, значительно снижая уровень продуктов распада белков в легких и полностью сводя к минимуму содержание этих продуктов в крови животных.

Полученные результаты открывают перспективы для создания на основе эхинохрома официального препарата для патогенетической и сопроводительной терапии в детской пульмонологической и онкологической практике.

«Гистохром» в сочетании с антиоксидантами может использоваться для лечения вирусных заболеваний.

Эхинохром А и композиция, состоящая из эхинохрома А, аскорбиновой кислоты и токоферола, действуют на вирус клещевого энцефалита и вирус герпеса простого 1-го типа в различных стадиях их развития, инактивируя вирусные частицы (рис. 1) [4]. Предполагается, что эта композиция влияет на белковую оболочку вируса, присоединяясь к ней, что затрудняет прикрепление вируса к клетке хозяина. Кроме того, она изменяет окислительно-восстановительный баланс, вызванный вирусным поражением.

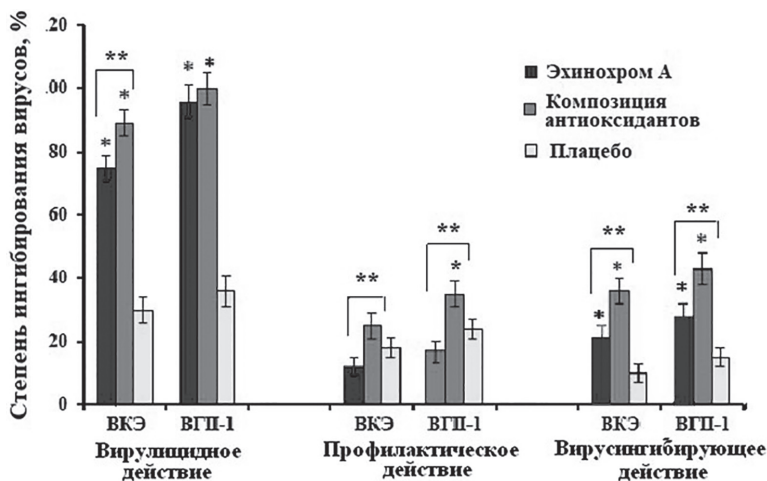


Рис. 1. Вирулицидная, профилактическая и вирусингибирующая активность препарата «Гистохром»®. ВКЭ – вирус клещевого энцефалита, ВГП-1 – вирус герпеса простого 1-го типа, * и ** – статистически значимые различия ($P \leq 0,05$) соответственно между показателями препарата «Гистохром» и композиции антиоксидантов и между показателями препарата «Гистохром» и плацебо

¹ Пат. 2684783 Российская Федерация, МПК А61К 31/122, А61К 35/60, А61К 31/375, А61К31/355, А61К 47/38. Композиция антиоксидантов, пригодная для перорального применения в терапии воспалительного процесса в легких / Мищенко Н.П., Федорев С.А., Васильева Е.А., Лебедько О.А., Рыжавский Б.Я., Кузнецова М.С. № 2018129037; заявл. 06.08.2018; опубл. 15.04.2019, Бюл. № 11. 9 с.

Таким образом, эхинохром и композиция на его основе обладают двойным действием – на сам вирус и на клетку хозяина, усиливая ее защитные свойства. Изучаемые препараты имеют профилактические, вирулицидные и вирусингибирующие свойства. Работа была выполнена учеными ТИБОХ ДВО РАН совместно с сотрудниками Института эпидемиологии и микробиологии им Г.П. Сомова.

Новые перспективные препараты на основе морских природных соединений

Спинохром D может уменьшать нежелательные побочные эффекты противоопухолевого лекарства «Доксорубицин».

Доксорубицин широко применяется при лечении онкологических заболеваний. Однако этот лекарственный препарат обладает нежелательным побочным эффектом: он токсичен из-за своей способности повышать концентрацию так называемых активных форм кислорода (или реактивных видов кислорода). При этом доксорубицин имеет свойство накапливаться, тем самым усиливается его токсичное действие на организм.

Спинохром D, один из нафтохиноидных пигментов морских ежей, является аналогом известного биологически активного компонента этих беспозвоночных – эхинохрома А. Методами метаболомики и протеомики были охарактеризованы метаболиты спинохрома D и индуцируемые ими белки в кардиомиоцитах линии AC-16 и опухолевых клетках MCF-8. В результате установлено, что под действием спинохрома D в кардиомиоцитах образуется 12 низкомолекулярных метаболитов и функционирует 1814 различных белков. При этом спинохром D оказывает существенное влияние на метаболизм антиокислительного пептида глутатиона. Спинохром D в значительной степени предохраняет сердечные клетки от токсичного действия, вызванного доксорубицином, но не уменьшает противоопухолевого действия последнего (рис. 2). Локализация ионов кальция в митохондриях кардиомиоцитов существенно отличалась от их локализации в опухолевых клетках.

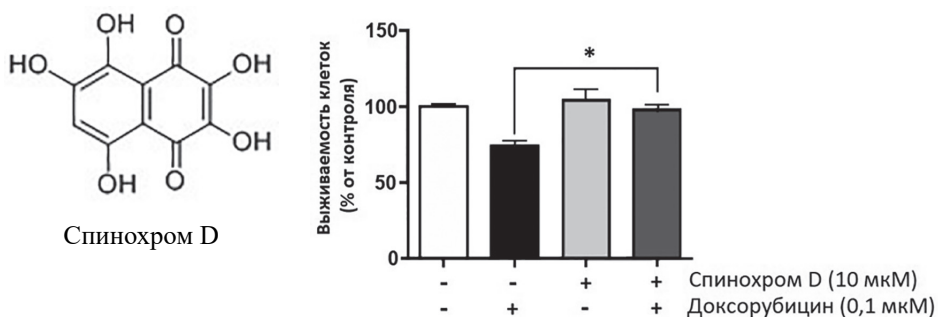


Рис. 2. Уровень защиты сердечных клеток (кардиомиоцитов) от цитотоксичности доксорубицина при использовании спинохрома D (10 мкМ, 24 ч): первый столбик – выживаемость необработанных клеток (контроль, принят за 100 %); второй столбик – выживаемость клеток, обработанных доксорубицином; третий столбик – выживаемость клеток, обработанных спинохромом D; четвертый столбик – клетки обработаны одновременно доксорубицином и спинохромом D; * – $P \leq 0,05$ по сравнению с контролем

Экспериментально показано, что спинохром D способен проявлять кардиопротективные свойства при действии доксорубицина [10]. Работа выполнена совместно с сотрудниками южно-корейского университета Инье (Inje University, National Research Laboratory of Mitochondrial Signaling, Busan, Republic of Korea, руководитель с корейской стороны – профессор Jin Han).

Новые биопрепараты для медицины

Метаболиты губок избирательно действуют на опухолевые клетки меланомы, подавляя их рост.

Урупочидин С, новый гуанидиновый алкалоид, был выделен ранее сотрудниками ТИБОХ ДВО РАН из глубоководной губки *Monanchora pulchra*, обитающей в северо-западной части Тихого океана. Наши коллеги из Германии открыли избирательное действие этого и родственного ему алкалоида, урупочидина А, на клетки рака простаты, включая их устойчивые к действию известных противоопухолевых лекарств линии. Эти соединения останавливали развитие опухолевых клеток в G1- и S-фазах и вызывали их программируемую гибель с участием каспазы – одного из ферментов протеазы. Молекулярной мишенью этих противоопухолевых агентов были митохондрии раковых клеток. Более того, оба алкалоида в совместном их применении усиливали противоопухолевое действие друг друга. Эффективность этого действия повышалась при их применении с известным препаратом «Олапариб» и одним из основных противоопухолевых лекарств «Доцетаксел». Следовательно, урупочидин С можно рассматривать в качестве лидерной молекулы для более детальных фармакологических исследований в экспериментальной и клинической онкологии [3].

*Серия новых биологически активных индолдикетопиперазинов выделена из гриба *Aspergillus niveoglaucus*.*

Совместно с вьетнамскими коллегами из гриба *Aspergillus niveoglaucus* из донных осадков, собранных у побережья Вьетнама, получено семь новых соединений, родственных эхиинулину. Многие из них показали *in vitro* хорошую активность на различных моделях болезни Паркинсона. Было выделено два энантиомера криптоэхиинулина В. Один из изомеров, (+)-криптоэхиинулин В, демонстрировал хороший нейропротекторный эффект во всех экспериментах, а для его антипода такой эффект наблюдался только при использовании некоторых стимуляторов признаков этой болезни [9].

Подтверждены противоопухолевые свойства монанхоцидина А, ранее открытого в ТИБОХ ДВО РАН.

Американские ученые из университетов Миссисипи, Центральной Оклахомы, Южной Каролины и сотрудники Национального института водных и атмосферных исследований из Новой Зеландии собрали в районе Алеутских островов губку рода *Monanchora* и выделили из нее алкалоид монанхоцидин (рис. 3), впервые полученный в ТИБОХ ДВО РАН. Определена его структура, идентичная установленной российскими учеными. Подтверждены противоопухолевые свойства этого необычного алкалоида. Однако наиболее интересным в данном исследовании было открытие, что монанхоцидин избирательно ингибирует опухолевые клетки опасного ракового заболевания – меланомы. Все линии клеток меланомы демонстрировали чувствительность к действию этого вещества, показывая ингибирующую активность, при этом его ингибирующая активность на этих клетках превышала активность известного противоракового лекарства «Таксол» [5].

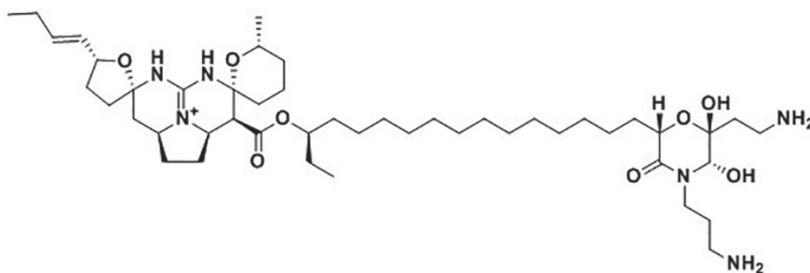


Рис. 3. Строение монанхоцидина А

Пищевые добавки и продукты функционального питания. Полисахариды из бурых водорослей *Fucus evanescens*

Важную роль в изучении медико-биологических свойств полисахаридов из бурых водорослей и созданных на их основе биопрепаратов (рис. 4) сыграли исследования Института эпидемиологии и микробиологии им. Г.П. Сомова, выполненные совместно с ТИБОХ и Медицинским объединением ДВО РАН.

Начиная с 1970-х годов изучались биологические свойства поликатионных и полианионных полисахаридов (фукоиданов, хитозана и их производных, липополисахаридов и полисахаридов из морских протеобактерий), а также низкомолекулярных соединений морского происхождения (сульфатированных полиоксистероидов, пептидов, нуклеиновых кислот, комплексов аминокислот из морских беспозвоночных, водорослей и рыб). Однако главным объектом совместных исследований долгое время были полисахариды из бурых водорослей *Fucus evanescens*. Для ряда БАВ, созданных на их основе, были изучены молекулярные механизмы иммуномодулирующего, антибактериального, антикоагулянтного, антитоксического, противовирусного, радиопротективного действия, исследованы взаимосвязи между структурой веществ и их биологическими свойствами [6–8].



Рис. 4. Образцы продукции из полисахаридов бурых водорослей

Показано, что биоактивные сульфатированные полисахариды бурых водорослей можно использовать при острых и хронических заболеваниях, ведущим патогенетическим фактором которых являются иммунодефицитные синдромы и системное воспаление. Обоснована возможность создания инновационных лекарственных средств на их основе. Получены данные, свидетельствующие о возможности использования фукоидана из *Fucus evanescens* и его структурных аналогов в качестве эффективных и безопасных адъювантов в составе противовирусных вакцин [6–8].

ТИБОХ ДВО РАН, Институт эпидемиологии и микробиологии им. Г.П. Сомова и Медицинское объединение ДВО РАН успешно ведут исследования по использованию БАД из морских гидробионтов и продуктов функционального питания для лечения социально значимых болезней [1]. Основные перспективы этих исследований связаны с возможностью создания новых лекарств и биологически активных биопрепаратов и продуктов из доступного и возобновляемого морского сырья для медицины и пищевой промышленности. Для дальнейшего развития этих работ остро не хватает финансовых средств для закупки приборов и реагентов, лекарственных препаратов сравнения и тест-культур бактерий и вирусов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крыжановский С.П., Кузнецова Т.А., Гельцер Б.И., Запорожец Т.С., Ермакова С.П., Беседнова Н.Н. Фукоидан из бурой водоросли *Fucus evanescens*: новые перспективы в лечении атеросклероза // Рос. биотерапевт. журн. 2017. Т. 16, № 1. С. 82–87.
2. Сазонова Е.Н., Кузнецова М.С., Васильева Е.А., Мищенко Н.П., Цимбалист Н.А., Лебедько О.А. Цитопротективный эффект эхинохрома А в первичной культуре пульмональных фибробластов белых крыс в условиях окислительного стресса // Клеточные технологии в биологии и медицине. 2020. № 2. С. 125–127.
3. Dyshlovoy S.A., Kaune M., Busenbender T. et al. Urupocidin C: a new marine guanidine alkaloid which selectively kills prostate cancer cells via mitochondria targeting // Sci. Rep. 2020. Vol. 10, N 1. P. 9764.
4. Fedoreyev S.A., Mishchenko N.P., Vasileva E.A., Pisyagin E.A., Krylova N.V., Iunikhina O.V., Leonova G.N., Lavrov V.F., Svitich O.A., Ebralidze L.K. Antiviral and antioxidant properties of echinochrome A // Mar. Drugs. 2018. Vol. 16, N 12. P. 509.
5. Gogineni V., Oh J., Waters A.L., Kelly M., Stone R., Hamann M.T. Monachocidin A from Subarctic sponges of the genus *Monanchora* and their promising selectivity against melanoma *in vitro* // Front. Mar. Sci. 2020. Vol. 7. Article 58.
6. Krylova N.V., Ermakova S.P., Lavrov V.F., Leneva I.A., Kompanets G.G., Iunikhina O.V., Nosik M.N., Ebralidze L.K., Falynskova I.N., Silchenko A.S., Zaporozhets T.S. The comparative analysis of antiviral activity of native and modified fucoidans from brown algae *Fucus evanescens* *in vitro* and *in vivo* // Mar. Drugs. 2020. Vol. 18, N 4. Article 224.
7. Kuznetsova T.A., Smolina T.P., Makarenkova I. D., Ivanushko L.A., Persiyanova E.V., Ermakova S.P., Silchenko A.S., Zaporozhets T.S., Besednova N.N., Fedyanina L.N., Kryzhanovsky S.P. Immunoadjuvant activity of fucoidans from the brown alga *Fucus evanescens* // Mar. Drugs. 2020. Vol. 18, N 3. Article 155.
8. Kuznetsova T.A., Ivanushko L.A., Persiyanova E.V., Ermakova S.P., Besednova N.N. Markers of systemic inflammation in experimental dyslipidemia induced by P-407: modulation with fucoidan from brown alga *Fucus evanescens* // Bull. Experim. Biol. Med. 2019. Vol. 166, N 6. P. 766–769.
9. Smetanina O.F., Yurchenko A.N., Girich (Ivanets) E.V. et al. Biologically active echinulin-related indole-diketopiperazines from the marine sediment-derived fungus *Aspergillus niveoglaucus* // Molecules. 2020. Vol. 25, N 1. P. 61.
10. Yoon C.S., Kim H., Mishchenko N.P., Vasileva E.A., Fedoreyev S.A., Stonik V.A., Han J. Spinochrome D attenuates doxorubicin-induced cardiomyocyte death via improving glutathione metabolism and attenuating oxidative stress // Mar. Drugs. 2019. Vol. 17, N 1. P. 2.



Сучков Сергей Николаевич

В Институт химии ДВО РАН Сергей Николаевич Сучков пришел летом 2018 г., будучи студентом 2 курса кафедры теоретической и ядерной физики Дальневосточного федерального университета. В отделе электрохимических систем и процессов модификации поверхности он освоил методы формирования и исследования физико-химических свойств композиционных покрытий на различных металлах и сплавах. По результатам проведенных исследований в 2020 г. успешно защитил выпускную квалификационную работу, получив диплом с отличием, с присвоением степени бакалавра, и поступил в магистратуру.

С весны 2019 г. Сергей работает в лаборатории композиционных покрытий биомедицинского назначения отдела электрохимических систем и процессов модификации поверхности Института химии ДВО РАН. В настоящее время совместно с коллегами он занимается исследованием свойств композиционных покрытий, формируемых на металлах и сплавах методом плазменного электролитического оксидирования с последующей обработкой различными веществами для нужд современной медицины и промышленности.

Имеет 10 публикаций в соавторстве, из которых 7 индексируются в РИНЦ. Результаты научной работы апробированы на 7 конференциях и конкурсах, в том числе на одном международном.

УДК 539.232+542.8+53.097

DOI: 10.37102/08697698.2020.214.6.014

С.Н. СУЧКОВ

Влияние электроточковых характеристик процесса формирования на свойства ПЭО-покрытий, получаемых на магниевом сплаве МА8 в потенциодинамическом режиме

Установлено, что в потенциодинамическом режиме формирования покрытий методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) электрохимические и морфологические свойства получаемых поверхностей можно регулировать, используя максимальную плотность тока. Получены зависимости данной величины от таких параметров, как максимальное значение и скорость изменения напряжения, а также от размеров оксидируемого изделия. Исследована зависимость защитных свойств ПЭО-покрытий, получаемых на магниевом сплаве МА8, от максимальной плотности тока формирования. Проведены морфологические и электрохимические исследования полученных гетерооксидных слоев с целью выявления корреляции свойств покрытий с плотностью тока формирования. Методами сканирующей электронной микроскопии и потенциодинамической

СУЧКОВ Сергей Николаевич – инженер лаборатории композиционных покрытий биомедицинского назначения (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), магистрант (Дальневосточный федеральный университет, Владивосток). E-mail: snsuchkov@yandex.ru

Электрохимические исследования проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-29-13020 мк). Анализ образцов методом сканирующей электронной микроскопии выполнен в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (№ 265-2019-0001).

поляризации изучены основные защитные свойства ПЭО-покрытий. Результаты свидетельствуют об увеличении толщины и пористости покрытий при росте значений плотности тока формирования. Показано, что при переходе от низких (2 mA/mm^2) к высоким (до 12 mA/mm^2) максимальным значениям плотности тока поляризационное сопротивление имеет максимум в области значения 4 mA/mm^2 , что свидетельствует об оптимальном режиме формирования ПЭО-покрытий с высокими барьерными свойствами.

Ключевые слова: магниевые сплавы, плазменное электролитическое окисление, защитные покрытия, коррозия, потенциодинамическая поляризация.

Influence of electric current characteristics of the formation process on the properties of PEO-coatings, obtained on MA8 magnesium alloy in potentiodynamic mode. S.N. SUCHKOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok; Far Eastern Federal University, Vladivostok).

It is established that in the potentiodynamic coating-formation mode by plasma electrolytic oxidation (PEO), the electrochemical and morphological properties of the resulting surfaces can be adjusted using the maximum current density. In this paper, the dependences of this value on such parameters as the maximum value and the rate of voltage change, as well as on the size of the oxidized product are obtained. The dependence of the protective properties of PEO-coatings obtained on magnesium alloy MA8 on the maximum density of the formation current is studied. Morphological and electrochemical studies of the obtained heteroxide layers were performed in order to identify the correlation of the coating properties with the density of the formation current. The main protective properties of PEO-coatings have been studied using scanning electron microscopy and potentiodynamic polarization. The results obtained indicate an increase in the thickness and porosity of coatings with an increase in the values of density of the formation current. It is shown that during the transition from low (2 mA/mm^2) to high (up to 12 mA/mm^2) maximum values of the current density, the polarization resistance has a maximum in range of 4 mA/mm^2 , which indicates the optimal mode of formation of PEO coatings with high barrier properties.

Key words: magnesium alloys, plasma electrolytic oxidation, protective coatings, corrosion, potentiodynamic polarization.

Введение

Плазменное электролитическое окисление (ПЭО) является одним из наиболее актуальных и практически востребованных способов защиты магниевых сплавов от коррозии. В ходе процесса ПЭО при достижении критической напряженности электрического поля (порядка $1\text{--}10 \text{ мВ/см}$) на поверхности образца возникают плазменные микроразряды, в каналах которых ионизированные компоненты электролита и металла взаимодействуют друг с другом [10]. За счет протекающих электро- и плазмохимических реакций на поверхности обрабатываемого материала формируется покрытие.

На свойства получаемых покрытий существенное влияние оказывают параметры плазменных микроразрядов (их длительность, температура в разрядных каналах, степень ионизации плазмы и т.д.) [4]. Эти факторы в свою очередь определяются задаваемыми параметрами ПЭО-процесса, к которым относятся максимальное значение формирующего напряжения, скорость повышения напряжения, длительность процесса. Свойства покрытий зависят также от размеров образца, состава сплава, из которого он изготовлен, состава и температуры электролита и ряда других факторов [1, 5, 8]. Элементный состав сплава и электролита напрямую определяет химический состав соединений, образующих покрытие. Для большинства обрабатываемых методом ПЭО металлов и сплавов подобраны оптимальные режимы формирования покрытий [1, 5]. Так, для магниевых сплавов чаще всего используются потенциодинамические режимы [5, 6, 8, 9].

За последние десятилетия опубликовано большое количество научных работ, исследующих влияние режимов формирования на свойства ПЭО-покрытий [1, 6–8]. Показано, что повышение температуры электролита может приводить к изменению фазового состава, а увеличение длительности процесса обеспечивает рост толщины покрытия [11]. Добавление в состав электролита, в котором проводится ПЭО, различных наноразмерных веществ позволяет получать нехарактерные для металла подложки свойства: магнитоактивность, сверхпроводимость и др., а также увеличивать сопротивление коррозии и износу [6, 7, 9]. Различными научными коллективами проведен тщательный подбор компонентов

электролита, их оптимальной концентрации, режимов оксидирования и т.д. для таких вентильных металлов, как алюминий, титан, магний, и их сплавов. Однако для магниевых сплавов до сих пор остается не до конца изученным характер зависимости свойств формируемых поверхностных слоев от параметров ПЭО-процесса, такие исследования проведены в первую очередь для титановых и алюминиевых сплавов [7, 11].

В данной работе рассмотрено влияние наиболее значимых параметров ПЭО-процесса, проводимого в потенциодинамическом режиме, на толщину, морфологию и коррозионные свойства покрытий, формируемых на магниевом сплаве МА8. Результаты предварительных исследований и анализ литературных данных указывают на то, что свойства покрытий, получаемых плазменным электролитическим оксидированием в одном и том же режиме, различны для изделий разных размеров. Покрытия на деталях с большей площадью поверхности обычно получаются тоньше, а коррозионные свойства, как правило, хуже на образцах с малой (до 5 см²) и большой (от 50 см²) площадью [2]. Также известно, что при низких значениях напряжения (до 200 В) процесс ПЭО на больших изделиях невозможен, поскольку плазменные разряды не образуются, а при высоких значениях напряжения (более 350 В) небольшие образцы начинают гореть в связи с высокой мощностью протекающих плазменных разрядов [5].

Несомненно, одной из важнейших характеристик ПЭО, непосредственно влияющей на мощность разрядов, а следовательно, и на свойства поверхностных слоев, является плотность тока формирования покрытия. В случае использования потенциодинамического режима данная величина определяется в первую очередь задаваемыми значениями напряжения. Таким образом, важнейшей научной задачей является поиск и установление зависимости свойств ПЭО-покрытий от плотности тока формирования.

Представленная работа является продолжением ранее проведенных исследований, посвященных формированию на магниевых сплавах покрытий методом плазменного электролитического оксидирования [9]. В ходе данной работы была выявлена стадийность плазменного электролитического оксидирования в потенциодинамическом режиме, а также установлены зависимости свойств покрытий от электротоковых параметров процесса.

Материалы и методики экспериментов

Образцы для исследования были изготовлены из магниевых сплавов МА8 (система Mg–Mn–Ce, в масс. %: 1,30 Mn; 0,15 Ce; остальное – Mg). В соответствии с принципами направленного плазменного электрохимического синтеза покрытий на поверхности металлов и сплавов [2, 4, 5, 8]

Таблица 1
Параметры процесса ПЭО при исследовании зависимости плотности тока формирования от максимального значения напряжения

№ образца	Параметры процесса			
	Задаваемые			Получаемые $i_{\text{макс}}$, мА/мм ²
	$U_{\text{нач}}$, В	$U_{\text{макс}}$, В	$U_{\text{кон}}$, В	
1	40	240	200	4,71
2	55	255	215	5,29
3	70	270	230	5,88
4	85	285	245	5,59
5	100	300	260	6,47
6	150	350	310	9,56
7	200	400	360	12,14

Примечание. Скорости изменения напряжения на данном этапе были неизменны и составляли 1 В/с (стадия потенциодинамического роста) и –0,07 В/с (стадия потенциодинамического спада).

для формирования ПЭО-покрытий использовали силикатно-фторидный электролит, содержащий 25 г/л метасиликата натрия (Na₂SiO₃) и 5 г/л фторида натрия (NaF) [1]. Режимы формирования покрытий на каждом этапе исследования соответствовали целям исследования.

При установлении зависимости плотности тока формирования ($i_{\text{макс}}$) от максимального значения напряжения ($U_{\text{макс}}$) и скорости изменения напряжения (dU/dt) использованы режимы, описанные в табл. 1 и 2,

Параметры процесса ПЭО при исследовании зависимости плотности тока формирования от скорости изменения напряжения

$U_{\text{нач}} - U_{\text{кон}}, \text{ В}$	$t, \text{ с}$	$dU/dt, \text{ В/с}$	$i_{\text{макс}}, \text{ mA/мм}^2$
0–100	200	0,5	3,20
	133	0,75	3,75
	100	1	3,75
	80	1,25	4,45
	67	1,5	4,20
0–200	400	0,5	10,25
	267	0,75	8,70
	200	1	8,90
	160	1,25	8,75
	133	1,5	8,75
0–300	600	0,5	18,20
	400	0,75	15,70
	300	1	15,60
	240	1,25	15,85
	200	1,5	16,50

а площадь поверхности образцов (S) была равна 680 и 200 мм^2 соответственно. При исследовании зависимости плотности тока формирования от площади поверхности оксидируемого изделия использован режим, описанный в табл. 1 (№ 1), а площадь поверхности образцов изменялась от 600 до 8000 мм^2 .

Исследования зависимости толщины, пористости от максимальной плотности тока формирования проводили на сканирующем электронном микроскопе EVEX Mini-SEM (Carl Zeiss, Германия). Коррозионные свойства формируемых покрытий, т.е. зависимость поляризационного сопротивления от максимальной плотности тока формирования, изучали с помощью электрохимической системы VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США). Измерения выполняли в трехэлектродной ячейке при комнатной температуре в 3%-м растворе NaCl. В качестве контрэлектрода использовалась ниобиевая сетка, покрытая платиной. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод (н.к.э.). Для стандартизации результатов исследований рабочая площадь поверхности образцов составляла 1 см^2 . При снятии потенциодинамических кривых использовали скорость развертки 5 мВ/с. Развертка потенциала осуществлялась в диапазоне от $E_c - 0,15 \text{ В}$ до $E_c + 0,50 \text{ В}$, где E_c является потенциалом свободной коррозии. При описании экспериментальной зависимости плотности тока I от потенциала E_c был использован метод Левенберга–Марквардта.

Результаты и обсуждение

В ходе проведения экспериментов были получены кривые изменения плотности тока формирования покрытий в процессе ПЭО при различных значениях напряжения (рис. 1, а). Установлено, что рост ПЭО-покрытия протекает в пять этапов (рис. 1, б). Первый этап – резкое линейное возрастание токовых значений при поляризации образца, максимальное значение тока соответствует отношению подаваемого

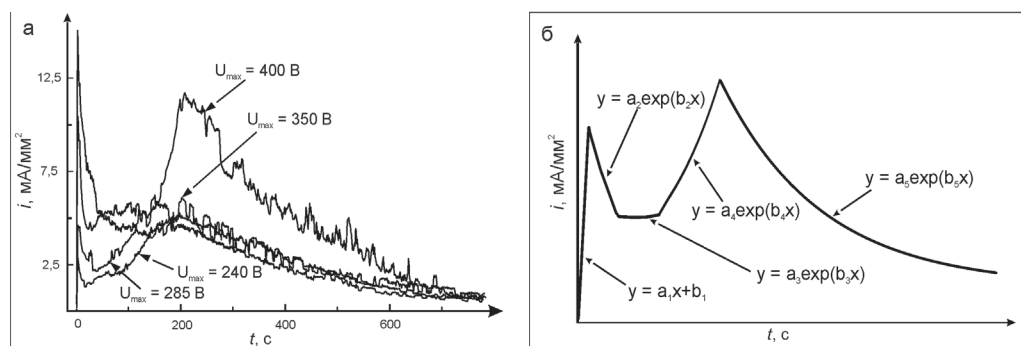


Рис. 1. Изменение плотности тока формирования в процессе оксидирования: а – экспериментальные кривые, б – обобщенные виды зависимости плотности тока формирования от времени на каждом этапе ПЭО; уравнения описывают кривую $i = i(t)$ на каждом участке (этапе) формирования

напряжения к сопротивлению естественного оксидного слоя (электрическое сопротивление составляет порядка $R = 20\text{--}25$ Ом). На следующем этапе происходит взаимодействие компонентов электролита с магниевым сплавом и образование барьерного слоя, вследствие чего при растущих значениях напряжения наблюдается экспоненциальный спад силы тока. Далее образовавшийся слой снижает электронный и ионный перенос на границе раздела, что приводит к замедлению роста значений плотности тока при постепенном увеличении напряжения. На четвертом этапе напряженность электрического поля на границе раздела оксид / электролит достаточна для реализации плазменных микроразрядов, плотность тока формирования увеличивается (рис. 1, а, табл. 1). Затем процесс переходит в стадию потенциодинамического спада, где осуществляется активный рост ПЭО-покрытия и, соответственно, отмечается экспоненциальное падение плотности тока формирования (рис. 1, а, б, табл. 1).

На рис. 1, а каждому образцу соответствует разная величина максимальной плотности тока формирования (i_{max}). Исходя из того, что активное формирование ПЭО-слоя происходит на 5-м этапе (о чем свидетельствует вид кривой), а этот этап начинается с максимального значения плотности тока формирования $i = i_{\text{max}}$, можно в качестве отслеживаемого параметра предложить максимальную величину плотности тока формирования (i_{max}) в процессе оксидирования.

В ходе эксперимента установлено, что чем выше максимальное формовочное напряжение, тем больше значение максимальной плотности тока формирования (рис. 2, а). Скорость изменения напряжения (dU/dt) в процессе оксидирования не влияет на плотность тока (рис. 2, б), однако влияет на величину количества электричества, прошедшего через электролит (рис. 2, в), поскольку при более высоких значениях dU/dt время процесса сокращается. А величина проходящего через границу раздела электролит / обрабатываемый

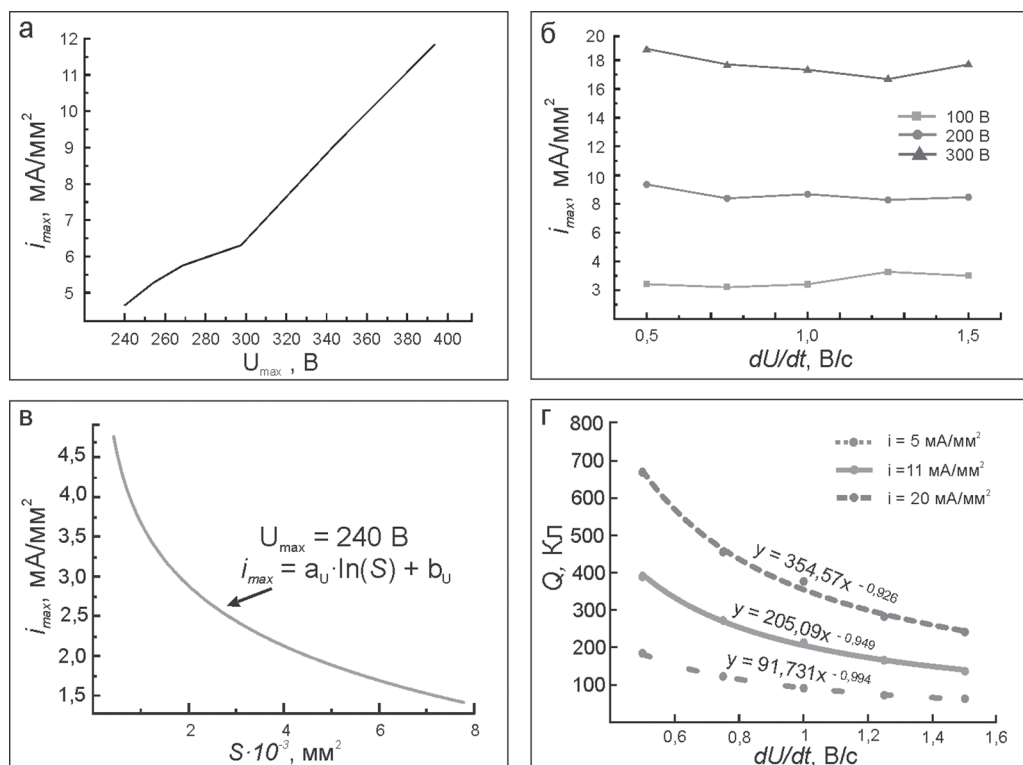


Рис. 2. Влияние максимального значения напряжения (а), скорости изменения напряжения (б), площади поверхности образца (в) на плотность тока формирования; г – изменение количества электричества (Q , Кл) при различных скоростях изменения напряжения

образец количества электричества прямо влияет на толщину формируемого покрытия: с уменьшением этой величины снижается его толщина. Эти данные хорошо согласуются с результатами ранее проведенных исследований. Так, в работе [3] было установлено, что увеличение времени ПЭО процесса, т.е. фактически увеличение проходящего через границу раздела фаз количества электричества, приводит к увеличению толщины ПЭО-слоя.

При исследовании зависимости плотности тока формирования от площади поверхности оксидируемого изделия выявлено, что значение максимальной плотности тока меньше при оксидировании изделий с большей площадью поверхности (рис. 2, з). Отметим, что, несмотря на обратную пропорциональность между величинами i_{\max} и S , i_{\max} убывает не гиперболически. Для гиперболы справедлива зависимость вида $f(x) = \text{const} / x$, тогда как в данном случае имеем функцию $i(S) = I / S$, где $I = I(S)$ – сила возникающего тока (переменная величина, зависящая от S). На рис. 2, з приведен аналитический вид зависимости, при которой достоверность аппроксимации R^2 максимальна.

Анализ СЭМ-изображений поверхностных слоев свидетельствует, что чем выше плотность тока, тем формируемые покрытия являются более пористыми, обладают большей толщиной (рис. 3), имеют более развитую поверхность. Эти данные хорошо согласуются с ранее проведенными исследованиями [1, 8]. Однако при плотностях тока формирования выше 10 мА/мм² на поверхности образуется значительное число дефектов, а следовательно, данные покрытия теряют свои защитные свойства, что подтверждается результатами электрохимических исследований (рис. 4, а). С помощью программного обеспечения ImageJ было установлено, что увеличение пористости происходит за счет увеличения размера пор, а не их количества (табл. 3). Это свидетельствует об ухудшении электроизоляционных

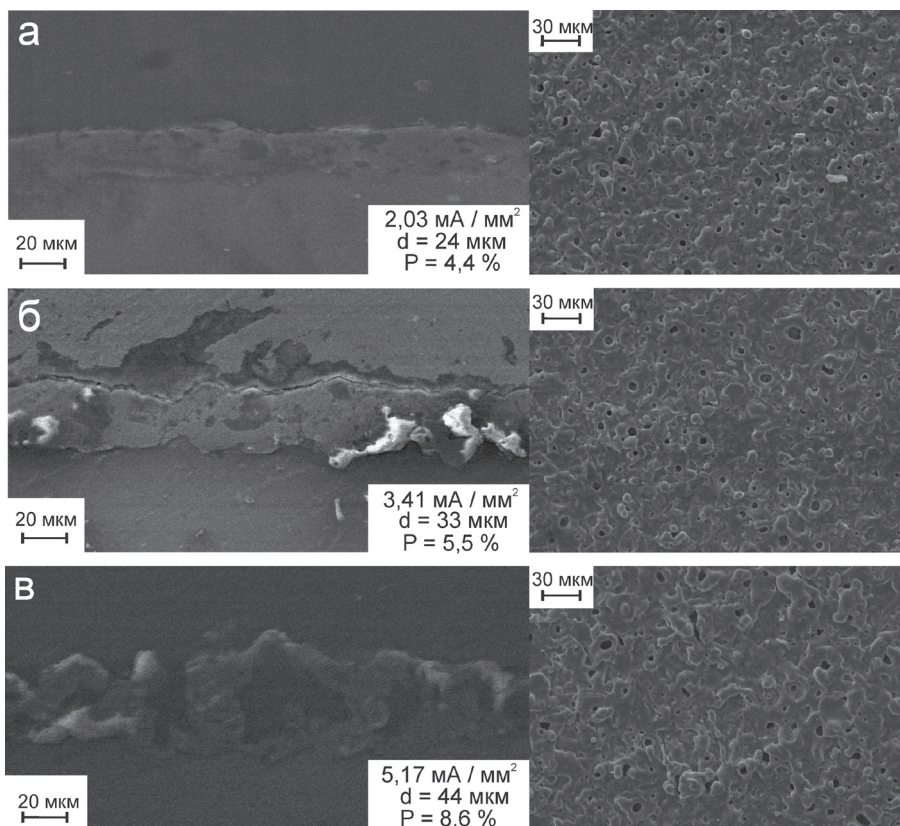


Рис. 3. СЭМ-изображения поперечного шлифа (слева) и поверхности (справа) покрытий, сформированных при различных плотностях тока формирования

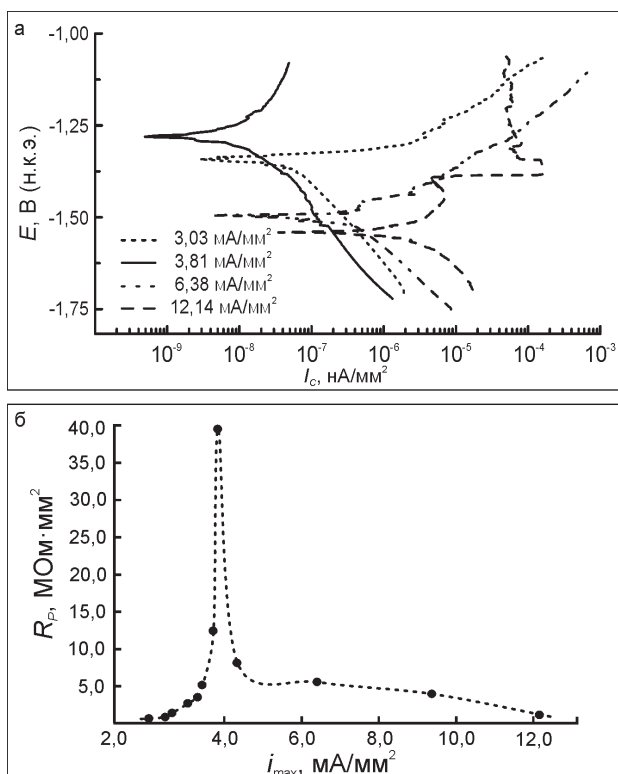


Рис. 4. Электрохимические свойства покрытий, формируемых при различных плотностях тока формирования. *a* – поляризационные кривые, *b* – зависимость поляризационного сопротивления от максимальной плотности тока формирования покрытий

ности тока коррозии при достижении значений плотности тока формирования около 4 mA/mm².

На рис. 4, *a* обращает на себя внимание поляризационная кривая для образца, сформированного при 12,14 mA/mm². По форме она значительно отличается от остальных кривых зависимости плотности тока коррозии от потенциала, полученных при более низких плотностях тока. Основываясь на экспериментальных данных, можно предположить, что при переходе в область большего потенциала (рис. 4, *a*) происходит пассивация образца, закрытие пор продуктами коррозии. Последующее резкое смещение значений плотности тока в большую сторону связано с образованием питтинга. Далее наблюдается повторная пассивация, обусловленная образованием продуктов коррозии в большом количестве (рис. 4, *a*). По-видимому, это связано с тем, что при высоких значениях тока формируется образец с более высокой пористостью (рис. 3) и, как итог, получается дефектное покрытие.

свойств, поскольку увеличенный размер пор означает большую мощность плазменного разряда и, как следствие, наличие дефекта (трещины или сквозного канала, через которые высока вероятность проникновения агрессивной среды к металлической поверхности).

Полученные данные (табл. 3) могут также оказаться полезными при формировании композиционных покрытий, создаваемых введением в пористые ПЭО-покрытия микро- и наноразмерных частиц (полимеров, органических соединений, ингибиторов и т.д.) [1, 2, 5, 9]. Сопоставляя средний размер частиц, внедряемых в ПЭО-покрытие, и размер пор, можно определить возможности внедрения частицы в пору. Изменяя плотность тока, можно также регулировать среднюю величину пор и подбирать необходимые режимы формирования.

Анализ поляризационных кривых (рис. 4, *a*) указывает на постепенное снижение плот-

Таблица 3

Пористость ПЭО-покрытий при различных максимальных значениях плотности тока формирования

i_{max} , mA/mm ²	Пористость, %	Средний размер пор, мкм	Количество пор, мм ⁻²
2,03	4,4	4,2	794
3,41	5,5	4,8	759
5,17	8,6	7,3	513

Обобщение полученных результатов позволяет построить кривую зависимости поляризационного сопротивления от плотности тока формирования (рис. 4, б). На графике отчетливо видна область высоких значений поляризационного сопротивления (R_p) при плотностях тока около 4 мА/мм². Значения плотностей тока меньше, равно как и большие этой величины, не позволяют получать покрытия с высоким поляризационным сопротивлением. Следовательно, при формировании ПЭО-покрытий наиболее оптимальное использование плотностей тока формирования порядка 4 мА/мм².

Выводы

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о тесной взаимосвязи свойств ПЭО-покрытий с максимальной плотностью тока формирования в процессе оксидирования. Формируемые при больших плотностях тока покрытия являются более толстыми и пористыми, однако наибольшая коррозионная стойкость достигается при плотности тока формирования порядка 4 мА/мм², при ее увеличении она снижается. Такое поведение поляризационного сопротивления является следствием постепенного увеличения толщины и последующего роста локальных напряжений в покрытии, результатом чего является повышение дефектности поверхности. Отметим, что средний размер пор также увеличивается, что способствует большему проникновению коррозионно-активной среды к металлу с дальнейшим разрушением последнего. Важным результатом исследований является возможность для производства заранее задавать покрытию необходимые свойства (толщину, пористость, коррозионную стойкость), используя полученные в данной статье зависимости свойств от задаваемых параметров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Сергиенко В.И. Композиционные многофункциональные покрытия на металлах и сплавах, формируемые плазменным электролитическим оксидированием. Владивосток: Дальнаука, 2013. 460 с.
2. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В. и др. Электрохимические и гидрофобные свойства композиционных ПЭО-покрытий, формируемых с использованием теломерного раствора ТФЭ // Вестн. ДВО РАН. 2015. № 4. С. 20–27.
3. Олейник С.В. Влияние толщины ПЭО-покрытий на магниевом сплаве МА8 на их защитные свойства // Коррозия: материалы, защита. 2018. № 3. С. 23–27.
4. Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. Л.: Химия, 1991. 128 с.
5. Darband G.B., Aliofkhaezrai M., Hamghalam P., Valizade N. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications // J. Alloys Comp. 2017. Vol. 5, N 1. P. 74–132.
6. Fattah-alhosseini A., Chaharmahali R., Babaei K. Effect of particles addition to solution of plasma electrolytic oxidation (PEO) on the properties of PEO coatings formed on magnesium and its alloys: A review // J. Magnes. Alloy. 2020. P. 2–22. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.05.001>.
7. Fattah-Alhosseini A., Keshavarz M.K., Molaei M., Gashti S.O. Plasma electrolytic oxidation (PEO) process on commercially pure Ti surface: effects of electrolyte on the microstructure and corrosion behavior of coatings // Metallurg. and Mater. Transactions A. 2018. Vol. 49, N 10. P. 4966–4979. <https://doi.org/10.1007/s11661-018-4824-8>.
8. Gnedenkov S.V., Khrisanfova O.A., Zavidnaya A.G. et al. PEO coatings obtained on an Mg–Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicate-containing electrolytes // Surf. Coat. Technol. 2010. Vol. 204, N 14. С. 2316–2322.
9. Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V., Sinebrukhov S.L. et al. Plasma electrolytic oxidation of the magnesium alloy MA8 in electrolytes containing TiN nanoparticles // J. Mater. Sci. Technol. 2017. Vol. 33, N 5. P. 461–468.
10. Sabouri M., Khoei S.M.M., Neshati J. Plasma current analysis using discrete wavelet transform during plasma electrolytic oxidation on aluminum // J. Electroanalytical Chem. 2017. Vol. 792. P. 79–87.
11. Tavares M.M., Vitoriano J.O., Silva R.C.D. et al. Effect of duty cycle and treatment time on electrolytic plasma oxidation of commercially pure Al samples // J. Mater. Res. Technol. 2019. Vol. 8, N 2. P. 2141–2147.

В.И. СЕРГИЕНКО, М.Б. ШТЕЦ

100 лет Тихоокеанской научной ассоциации

В статье рассматривается история создания и развития Тихоокеанской научной ассоциации, объединяющей научные организации стран Тихоокеанского региона, а также участие Российской академии наук в ассоциации. Освещается роль ассоциации в международном исследовании Тихого океана и стран Тихоокеанского бассейна.

Ключевые слова: Тихоокеанская научная ассоциация, Тихоокеанский регион, Российский национальный комитет Тихоокеанской научной ассоциации, международные научные организации.

100-th anniversary of the Pacific Science Association. V.I. SERGIENKO, M.B. SHTETS (Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok).

An article considers the history of the establishment and development of the Pacific Science Association, which unites scientific organizations of the Pacific Region countries, and the participation of Russian Academy of Sciences in the Association. The role of the Association in the international exploration of the Pacific Ocean and the Pacific Rim countries is highlighted.

Key words: Pacific Science Association, Pacific Region, Russian National Committee of the Pacific Science Association, international scientific organizations.

В 2020 г. исполнилось 100 лет со дня основания Тихоокеанской научной ассоциации – ТНА (Pacific Science Association – PSA).

История ТНА началась с проведения в августе 1920 г. в Гонолулу (США) Первой Пан-Тихоокеанской научной конференции. Инициатива организации этой конференции принадлежала журналисту Александру Х. Форду и Герберту Э. Грегори, директору Музея Бишопа. Следует отметить, что Музей Бишопа на Гавайских островах был создан в 1889 г. Чарльзом Ридом Бишопом в честь его жены, принцессы Бернис Пауахи Бишоп, последней из королевской семьи Камехамеха, и на сегодняшний день имеет самую большую в мире коллекцию гавайских и полинезийских произведений искусства, культуры и исторических ценностей. Это главный центр изучения естественной истории и культуры Тихоокеанского региона.



Герберт Эрнест Грегори (1869–1952) – директор Музея Бишопа в Гонолулу, основатель Тихоокеанской научной ассоциации. Фото опубликовано на сайте Smithsonian Institution Archives (www.siarchives.si.edu/collections/siris_arc_384459)

СЕРГИЕНКО Валентин Иванович – доктор химических наук, академик РАН, вице-президент РАН, председатель Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, председатель Национального комитета Тихоокеанской научной ассоциации, *ШТЕЦ Марина Борисовна – заведующая Сектором международных отношений Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, секретарь Национального комитета Тихоокеанской научной ассоциации.

*E-mail: uvs@hq.febras.ru



Александр Хьюм Форд (1868–1945) – организатор I Пан-Тихоокеанской конференции в Гонолулу, Гавайи, в 1920 г. Фото опубликовано на сайте *Abbeville Institute* (www.abbevilleinstitute.org/blog/the-hawaiian-prophet-from-south-carolina)

Герберт Эрнест Грегори (1869–1952), геолог из Йельского университета, был председателем Комитета тихоокеанских исследований Национального исследовательского совета (1919–1946 гг.), директором Музея Бишопа (1919–1936 гг.) и прожил в Гонолулу более четверти века. Его интерес к Тихоокеанскому региону зародился в 1915 г., когда по пути в Австралию и Новую Зеландию он впервые посетил Гавайи. После переезда в Гонолулу Грегори стал активным сторонником международных исследований Пацифики.

Александр Хьюм Форд (1868–1945) приехал на Гавайи в 1907 г. Приняв приглашение поучаствовать в строительстве Транссибирской железнодорожной магистрали и получив журналистское задание от журнала «*Harper's*» и других изданий, он в 1899 г. по пути в Сибирь остановился на один день на Гавайских островах. Тогда-то он и решил вернуться на Гавайи для более глубокого их изучения как перспективной туристической области. Не имея каких-либо научных претензий, Форд считал своей задачей усилить роль Гавайев в Тихоокеанском регионе. В 1910 г. он начал выпускать журнал «*Mid-Pacific Magazine*», который поначалу был больше туристическим путеводителем,

описывающим красоты Гавайских островов и других тихоокеанских территорий, но уже с 1915 г. переориентировался на освещение политических и коммерческих связей Тихоокеанского региона. В 1908 г. Форда назначили в губернаторский Территориальный транспортный комитет для продвижения туристических договоренностей с Австралией и Новой Зеландией. В 1911 г. этот комитет превратился в обеденный клуб «*Hands-Around-the-Pacific Club*», а спустя 6 лет был реорганизован в Пан-Тихоокеанский союз (ПТС).

Основной задачей ПТС была организация международных конференций на Гавайях. Союз приглашал делегатов и представителей всех тихоокеанских народов для обсуждения и продвижения общих для тихоокеанских стран интересов. После окончания Первой мировой войны ПТС предложил провести коммерческий и образовательный конгресс в Гонолулу через два–три года. К апрелю 1919 г. законодательный орган территории проголосовал за это предложение, выделив на организацию мероприятия 10 тыс. долл. при условии, что по крайней мере три другие тихоокеанские страны предоставят средства на проведение конгресса. Губернатор Чарльз Дж. Маккарти назначил организационный комитет под председательством Джорджа П. Денисона, генерального директора компании «*Oahu Railway and Land Company*» и попечителя-учредителя ПТС. В июле комитет Денисона принял решение, что темой первого Тихоокеанского конгресса необходимо определить науку Тихого океана. В официальном объявлении цели конференции были определены следующим образом: обозначить научные проблемы Тихоокеанского региона и предложить методы их решения. Этот, казалось бы, незначительный шаг со стороны комитета Денисона на самом деле стал отправной точкой для зарождения тихоокеанских научных конгрессов и, следовательно, самой Тихоокеанской научной ассоциации.

Определившись с темой Первой Пан-Тихоокеанской научной конференции, Форд вместе с другими членами ПТС отправился в Вашингтон на встречу с представителями министерств и торговых комиссий. В ходе этой поездки было утверждено финансирование конференции в размере 9 тыс. долл. В Нью-Хейвене Форд ближе познакомился с Гербертом Грегори. Грегори составил программу конференции и список приглашаемых ученых. Дополнительное финансирование поступило от Австралии и Новой Зеландии (3 тыс. долл.) и Китая (1 тыс. долл.). Таким образом, общее финансирование конференции

от правительств стран составило 23 тыс. долл. Обеспечив финансирование конференции, Форд все организационные функции передал Грегори.

Первая Пан-Тихоокеанская научная конференция стала союзом между наукой (Музей Бишопа и Национальный исследовательский совет) и коммерцией (Пан-Тихоокеанский союз). Герберт Грегори исполнял обязанности председателя конференции, и именно он считается основателем Тихоокеанской научной ассоциации. Грегори своей целью считал фундаментальное изменение мировоззрения с атлантического на тихоокеанское. Он называл это зарождением «тихоокеанского чувства». Грегори считал, что в моменты абстракции наши умы неосознанно обращаются к Европе, Атлантическому побережью или к Китаю и Японии, а для наилучшего результата необходимо мыслить тихоокеанскими терминами, необходимо воспитывать «тихоокеанское чувство». Для этого, по его мнению, требуются регулярные встречи представителей научных организаций Тихоокеанского региона.

Первая Пан-Тихоокеанская научная конференция была весьма успешной. В ней приняли участие 103 ученых, представлявших США (82, в том числе 46 с Гавайских островов), Австралию (7), Великобританию (1), Канаду (1), Китай (1), Новую Зеландию (3), Филиппины (4), Японию (4). На конференции обсуждались вопросы этнографии и антропологии, рассматривались проблемы геологии, географии, биологии и энтомологии. Состоялись научные секции по океаническим течениям, флоре и фауне Гавайев, расовым проблемам, животному миру Пацифики, геологической и географической картографии, сейсмологии и вулканологии, обучению ученых работе в Тихоокеанском регионе и научным учреждениям Тихоокеанского региона и их истории.

В ходе конференции было выработано 39 резолюций, которые рекомендовали правительствам поддержать экспедиционные исследования Тихого океана, геологические экспедиции для изучения острова Пасхи, Гавайских островов и восточных островов Фиджи. В резолюциях отмечалась необходимость составления более точных карт дна Тихого океана, создания новых постоянных вулканических обсерваторий и метеорологических станций, проведения изысканий в области рыболовства, изучения флоры и фауны Тихоокеанского региона, подчеркивалась важность исследования культуры и социальной жизни народов тихоокеанских островов. Участниками конференции было принято решение о



Участники I Пан-Тихоокеанской научной конференции, Гонолулу, 1920 г. Фото опубликовано на сайте *National Academy of Sciences* (www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK217878)

создании постоянной организации, целью которой должно было стать продвижение науки в Тихоокеанском регионе. По окончании конференции был создан комитет из шести делегатов, который возглавил Герберт Грегори. Для Второго Пан-Тихоокеанского научного конгресса роль принимающей стороны выпала на Австралийский национальный исследовательский совет (ANRC), созданный в 1920 г.

В марте 1921 г. Вернон Келлогг, секретарь Национального исследовательского совета США (NRC), по запросу Грегори направил правительствам 27 государств письма, указав в них на успех конференции в Гонолулу и отметив необходимость объединения усилий частных и государственных организаций, а также создания постоянной организации международного характера для решения комплексных проблем региона. Келлогг предложил другим странам сформировать комитеты по тихоокеанским исследованиям, которые будут поддерживать связь друг с другом через Международный исследовательский совет (IRC). Этот совет был создан в 1919 г. в Брюсселе нейтральными в Первую мировую войну и союзными странами во главе с США, Великобританией и Францией. Каждая страна учредила национальную академию или исследовательский совет в качестве члена IRC. Однако Келлогг получил ответ от правительств только шести стран – Австралии, Нидерландов, Канады, Мексики, Явы и Японии. Запрос не был отправлен в европейские колонии региона из-за дипломатического соглашения. К ним относились Индокитай (протекторат Франции), Корея (под японским мандатом), острова Микронезии, Меланезии, Полинезии и Индонезии (под французским, британским и голландским колониальным правлением или под мандатом Лиги Наций). В июне 1922 г. президент Австралийского национального исследовательского совета Эджворт Дэвид направил по дипломатическим каналам приглашения для участия во Втором Пан-Тихоокеанском конгрессе правительствам 20 стран, расположенных в Тихом океане или имеющих тихоокеанские колонии: Боливии, Великобритании (Фиджи, Тонга, Новые Гебриды, Малайские Государства и др.), Гватемалы, Гондураса, Канады, Китая, Колумбии, Коста-Рики, Мексики, Нидерландов (Ява, Голландская Ост-Индия и Голландская Новая Гвинея), Никарагуа, Новой Зеландии, Панамы, Перу, Сиамы, США, Франции (Новая Каледония, Таити, Новые Гебриды, Французский Индокитай и др.), Чили, Эквадора, Японии и территориям Южного Тихоокеанского мандата. К середине 1923 г. программа конгресса была сформирована. Конгресс открылся 13 августа 1923 г. в Мельбурне, а с 23 августа его работа продолжилась в Сиднее. Зарегистрировалось около 400 участников, что почти в 4 раза превысило количество участников первой конференции в Гонолулу. Президентом конгресса стал сэр Дэвид Орме Массон, президент Австралийского национального исследовательского совета.

Второй Пан-Тихоокеанский научный конгресс в Мельбурне и Сиднее заложил основы постоянной организации, нацеленной на решение широкого круга проблем Тихоокеанского региона. Среди множества резолюций, принятых в ходе конгресса, прозвучало предложение о создании постоянной организации, в которую должны были войти Австралия, Великобритания, Канада, Нидерланды, Новая Зеландия, США, Филиппины, Франция, Чили и Япония. Было решено также создать комитет по разработке проекта устава этой организации для утверждения на следующем конгрессе.

Во время Второго Пан-Тихоокеанского конгресса Япония предложила следующий конгресс провести в 1926 г. в Токио. На проведение конгресса Япония выделила 23 тыс. фунтов стерлингов. В течение следующих трех лет члены ассоциации работали над проектом конституции этой организации, которая была принята на III Пан-Тихоокеанской научной конференции 11 ноября 1926 г. На этой же конференции были сформулированы цели и утверждена программа деятельности ассоциации. Префикс «Пан» в названии конгресса был опущен, и была создана Тихоокеанская научная ассоциация.

Изначально ТНА не рассматривалась как крупная административная структура. Герберт Грегори и его единомышленники настаивали на том, чтобы административное бремя брала на себя страна (и особенно ее национальный исследовательский совет), принимающая следующий конгресс. Единственным постоянным органом должен был стать

Тихоокеанский научный совет, состоящий из представителей 15 наиболее активных стран. Даже спустя два десятилетия Грегори отмечал, что у ассоциации нет президента, секретаря, аудитора, редактора, нет постоянного списка членов и нет собственных финансовых средств. Однако к 1949 г. необходимость в большей административной упорядоченности стала очевидной, и на седьмом конгрессе, проходившем в Новой Зеландии, в конституцию ассоциации внесли поправки, предусматривающие создание постоянного секретариата с исполнительным секретарем. Секретариату было поручено в первую очередь распространение научной информации, хранение документов ассоциации и оказание помощи учреждениям и отдельным лицам в выполнении резолюций конгрессов.

В 1926 г. к организации присоединился СССР. Академия наук СССР, придавая большое значение разрыванию исследований на Тихом океане и в районах СССР, тяготеющих к этому бассейну, направила на III Тихоокеанский конгресс в Токио большую группу ученых во главе с академиком В.Л. Комаровым. Возвращаясь из Токио, Владимир Леонтьевич посетил Владивосток, Никольск-Уссурийский (ныне Уссурийск) и Хабаровск и ознакомил научную общественность с важнейшими результатами работы конгресса. Кроме того, Комаров посетил ботанические кабинеты, созданные в Дальневосточном университете, Приморском и Южно-Уссурийском отделениях Русского географического общества и Краевом музее в Хабаровске.

Необходимо отметить, что в 1920-е годы научной общественности Японии были известны работы ведущих русских ученых, получивших международное признание. Исследователи двух стран стремились к обмену опытом, однако развитие российско-японских научных связей в тот период затруднял существовавший в СССР запрет на ввоз научной литературы из Японии. Советские ученые не имели возможности следить за достижениями коллег из Страны восходящего солнца. Только с установлением в 1925 г. дипломатических отношений с Японией обмен научной информацией возобновился.

III Тихоокеанский научный конгресс в Токио, в котором приняли участие советские ученые, проходил с 30 октября по 11 ноября 1926 г. В его работе участвовало 194 ученых из 21 тихоокеанского государства, было представлено более 400 докладов. Президентом конгресса был профессор Токийского императорского университета Джодзи Сакураи, президент Национального исследовательского совета Японии. Академия наук СССР направила на конгресс делегацию в составе известных ученых, таких как академик В.Л. Комаров (ботаник), профессора Л.С. Берг (зоолог и географ), П.Ю. Шмидт (зоолог), П.М. Никифоров (сейсмолог), Б.П. Пентегов (химик), Е.М. Чепурковский (антрополог), Е.Г. Спальвин (востоковед) и др. Почти все члены советской делегации выступали с докладами на разных секциях конгресса. Профессор П.М. Никифоров продемонстрировал новый тип сейсмографа. Значительный интерес вызвала выставка, посвященная исследованию русскими учеными Тихого океана. Вице-председателем президиума конгресса был поверенный в делах СССР в Японии Г.З. Беседовский. После конгресса непреходящий секретарь Академии наук СССР С.Ф. Ольденбург в письме от 25 января 1927 г. благодарил Г.З. Беседовского за оказанную помощь советской делегации, подчеркивая, что поддержка полпредства в налаживании научных связей СССР с Японией очень важна.

Участники конгресса утвердили положение о Тихоокеанской научной ассоциации. Было внесено предложение о предоставлении Академии наук СССР права назначить своего представителя в научный совет данной организации с целью установления связей с другими членами совета. США протестовали против включения СССР в состав данной структуры, но советская делегация сплотила позицию представителей Китая, Филиппин и Явы по этому вопросу и в результате отстояла свое право на членство в совете. Представителем от СССР в нем был назначен академик В.Л. Комаров.

На основании обстоятельных сообщений В.Л. Комарова о конгрессе 7 мая 1927 г. на Общем собрании АН СССР был создан постоянный Тихоокеанский комитет АН СССР, а В.Л. Комарова утвердили председателем комитета и назначили постоянным представителем в ТНА. Комитет состоял из 12 ученых и объединял четыре секции: океанографическую,



Академик В.Л. Комаров (второй справа в первом ряду) с группой ученых Японского ботанического общества во время участия в III Тихоокеанском научном конгрессе, Токио, 7 ноября 1926 г. *Фото из архива РАН*

геологическую, этнографическую и местную – Владивостокскую. Комитет принимал участие в организации экспедиций, выставок, в подготовке докладов, выпуске научных изданий.

Успешной деятельности Тихоокеанского комитета помешала распространившаяся в СССР в конце 1920-х годов атмосфера всеобщего недоверия и секретности. На состоявшийся в 1929 г. на Яве IV Тихоокеанский научный конгресс советские делегаты не поехали. Было разрешено только отправить доклады в письменном виде.

IV Тихоокеанский научный конгресс прошел в Батавии (ныне Джакарта) и Бандунге, Ява, 16–25 мая 1929 г. под эгидой Научного совета Голландской Ост-Индии, который был членом ТНА. Полномочия генерального президента конгресса исполнял д-р Отто де Фрис, директор Опытной станции каучука в Буйтенцорге. Главные темы для обсуждения на IV конгрессе были связаны с океанологией, сельским хозяйством и биологией. В конгрессе приняли участие 189 зарубежных делегатов и 305 местных специалистов, которые презентовали около 270 докладов. В целом были представлены 24 страны мира. Помимо научной программы у участников конгресса большой интерес вызвали экскурсии по Яве и соседним островам. Традиция сочетать участие в конгрессе с научными экскурсиями зародилась на Первой Пан-Тихоокеанской научной конференции и продолжается до сих пор.

Во исполнение резолюций, принятых на III Тихоокеанском научном конгрессе в Токио, на четвертом конгрессе были организованы четыре постоянных комитета и выбраны председатели этих комитетов: по океанографии и коралловым рифам – Т.В. Воан, по вулканическим породам – проф. А. Лакруа, по антропологии – проф. Б.Дж.О. Шриекке (позднее проф. Р.Е. Парк).

Оргкомитет четвертого конгресса получил приглашения от правительств Канады и Индокитая провести пятый конгресс в этих странах. После обсуждения представитель Индокитая д-р Блондел заявил, что не будет настаивать на проведении очередного конгресса в своей стране, так как еще в Токио было предложено провести V Тихоокеанский научный конгресс в Канаде. Однако он выразил пожелание, чтобы шестой конгресс был проведен в Индокитае.

V Тихоокеанский научный конгресс должен был состояться в Канаде в 1932 г., но из-за экономической ситуации в мире Канада попросила Тихоокеанскую научную ассоциацию

перенести конгресс на год в надежде, что за это время сложатся более благоприятные условия для успешного проведения конгресса в этой стране. Были собраны мнения тихоокеанских стран, и научный совет ТНА решил перенести проведение пятого конгресса на 1933 г.

V Тихоокеанский научный конгресс прошел в Ванкувере и Виктории (Британская Колумбия, Канада) 1–4 июня 1933 г. Президентом конгресса стал д-р Х.М. Тори, президент Национального исследовательского совета Канады. В конгрессе приняли участие более 400 делегатов из 17 стран. Ожидалось участие делегатов из 31 страны, в том числе не менее 10 делегатов из СССР.

Перед пятым конгрессом советский Тихоокеанский комитет, возглавляемый академиком В.Л. Комаровым, представил расширенную программу научных исследований по океанографии, геодезии и геофизике, геологии, биологии, ихтиологии, антропологии в Тихоокеанском регионе.

20 октября 1931 г. ученый секретарь Тихоокеанского комитета АН СССР профессор П.Ю. Шмидт сделал доклад на совещании Комитета по заведованию учеными и учебными учреждениями при ЦИК СССР об участии научных учреждений СССР в V Тихоокеанском научном конгрессе. Он заявил о необходимости добиваться предоставления второго места в Тихоокеанском научном совете, стоящем во главе Тихоокеанской научной ассоциации, для представителя научных учреждений РСФСР ввиду того, что другие государства имеют особых представителей от своих доминионов (например, Англия дополнительно имела три места – от Канады, Австралии и Новой Зеландии). В ходе совещания академик В.Л. Комаров отметил, что Тихоокеанский комитет Академии наук СССР исполняет поручение правительства, выдвигая вопрос о получении второго места в совете. Ранее добиться этого не удалось, так как представители СССР не участвовали в IV конгрессе.

Академик В.Л. Комаров назвал задачи, которые советским участникам желательно было реализовать на конгрессе: а) выявить преимущества советской плановой научно-исследовательской работы и показать ее результаты; б) показать мощное развитие сельского хозяйства в СССР; в) познакомить ученых других стран с лесными богатствами и лесным делом на побережье Тихого океана; г) охарактеризовать рыбные богатства и их использование; д) крупные достижения советской сейсмологии увязать с сейсмологической работой на противоположном берегу Тихого океана.

Директор Дальневосточного краевого исследовательского института профессор В.М. Савич (Владивостокская секция Тихоокеанского комитета АН СССР) отметил, что на конгрессе нужно осветить значение тундры и оленеводства для северных территорий, рассказать о деятельности заповедников в СССР и значении Охотского моря для климата Тихого океана. Кроме того, на совещании академик Комаров поднял вопрос о приобретении исследовательского судна для изучения тихоокеанских вод в океанографическом, биологическом и промысловом отношении. Участники совещания обозначили тот факт, что в плане международных исследований Тихого океана, опубликованном американцами, даже не предусмотрено участие СССР. Совещание вынесло постановление о признании участия СССР в V Тихоокеанском научном конгрессе совершенно необходимым и целесообразным как с точки зрения науки, так и с позиций интересов государства. Также признано желательным поднять вопрос перед правительственными органами об организации VII Тихоокеанского научного конгресса в 1938 г. во Владивостоке. Все предложения, высказанные на совещании, были поддержаны на заседании президиума Комитета по заведованию учеными и учебными учреждениями при ЦИК СССР 28 октября 1931 г. Ответственный секретарь комитета А.Б. Дубсон направил 30 октября письмо заведующему отделом агитации и пропаганды ЦК ВКП(б) А.И. Стецкому о рассмотрении вопроса участия СССР в Международном тихоокеанском конгрессе, созываемом в мае 1932 г. в Канаде. На заседании Оргбюро ЦК ВКП(б) 7 июня 1931 г. было принято решение перенести рассмотрение вопроса на Политбюро. Заседание Политбюро, состоявшееся 23 декабря 1931 г., постановило: «Просьбу отклонить».

Как отмечалось выше, на четвертом конгрессе на Яве было получено приглашение провести шестой конгресс в Индокитае, но его губернатор объявил на пятом конгрессе в Канаде, что из-за финансовых затруднений и продолжающейся в мире экономической депрессии Индокитай не сможет выполнить взятые на себя обязательства проведения в 1936 г. конгресса.

Срочно был созван комитет по переизбранию под руководством президента пятого конгресса д-ра Х.М. Тори для поиска места проведения шестого конгресса. Комитет получил рекомендации отдавать предпочтение тихоокеанским островам либо странам азиатского континента, но из-за нестабильной политической обстановки на востоке подходящего места для проведения VI Тихоокеанского научного конгресса найти не удалось. В этих обстоятельствах комитет тихоокеанских исследований Национального исследовательского совета США стал рассматривать возможность проведения конгресса в регионе залива Сан-Франциско в 1939 г. для продолжения практики проведения тихоокеанских научных конгрессов. На этот период намечалось проведение Международной выставки «Золотые ворота». Тема выставки «Тихоокеанский фестиваль» символизировала единство разных культур стран Тихоокеанского бассейна. Это рассматривалось как дополнительное преимущество проведения шестого конгресса в Северной Америке. Изучив представленные возможности, Национальный исследовательский совет направил в комитет по переизбранию приглашение провести шестой конгресс в регионе зал. Сан-Франциско летом 1939 г. Калифорнийский и Стэнфордский университеты были выбраны принимающими организациями. После согласия научных агентств стран Тихоокеанского региона проведение шестого конгресса в США было утверждено.

VI Тихоокеанский научный конгресс прошел в Беркли, Стэнфорде и Сан-Франциско, США, 24 июля – 12 августа 1939 г. и был полностью посвящен проблемам геологии, геодезии и геофизики Тихого океана. Функции президента выполнял д-р Росс Г. Харриссон, председатель Национального исследовательского совета США.

В 1939 г. посещаемость Тихоокеанского научного конгресса выросла до 472 представителей из 28 стран Тихоокеанского региона и граничащих с ним государств. Материалы конгресса в шести томах включали около 700 докладов и других документов. Несмотря на растущую международную напряженность, оргкомитет конгресса объявил о планах проведения следующего конгресса в Маниле в начале 1943 г. Конгресс впоследствии был отменен.

Академия наук СССР принимала участие в деятельности ассоциации до 1941 г. В связи с войной эта деятельность была прекращена, а в 1949 г. академия официально выбыла из Тихоокеанской научной ассоциации по причине неуплаты членских взносов (Арх. АН СССР. Ф. 1983. Оп. 1. Д. 2. Л. 1).

2–22 февраля 1949 г. состоялся VII Тихоокеанский научный конгресс в Окленде и Крайстчерче, Новая Зеландия. Президент Королевского общества Новой Зеландии д-р Р.А. Фалла стал президентом конгресса. Так как конгресс состоялся впервые после окончания Второй мировой войны, его участники обменялись накопленной за 10-летний период между конгрессами информацией по социально-экономическим и естественно-научным проблемам.

Восьмой конгресс, прошедший 16–28 ноября 1953 г. в Кесон-Сити, Филиппины, был посвящен проблемам геологии, океанографии, метеорологии, здравоохранения, антропологии, археологии и охраны природных ресурсов Тихого океана.

После Второй мировой войны советские ученые принимали участие в IX и X Тихоокеанских научных конгрессах, не являясь членами ТНА и не принимая участия в жизни ассоциации.

На IX Тихоокеанском научном конгрессе, состоявшемся 18 ноября – 9 декабря 1957 г. в Бангкоке, Таиланд, делегацию советских ученых возглавлял академик Д.И. Щербаков. Конгресс был посвящен проблемам географии и использования ресурсов Тихого океана.

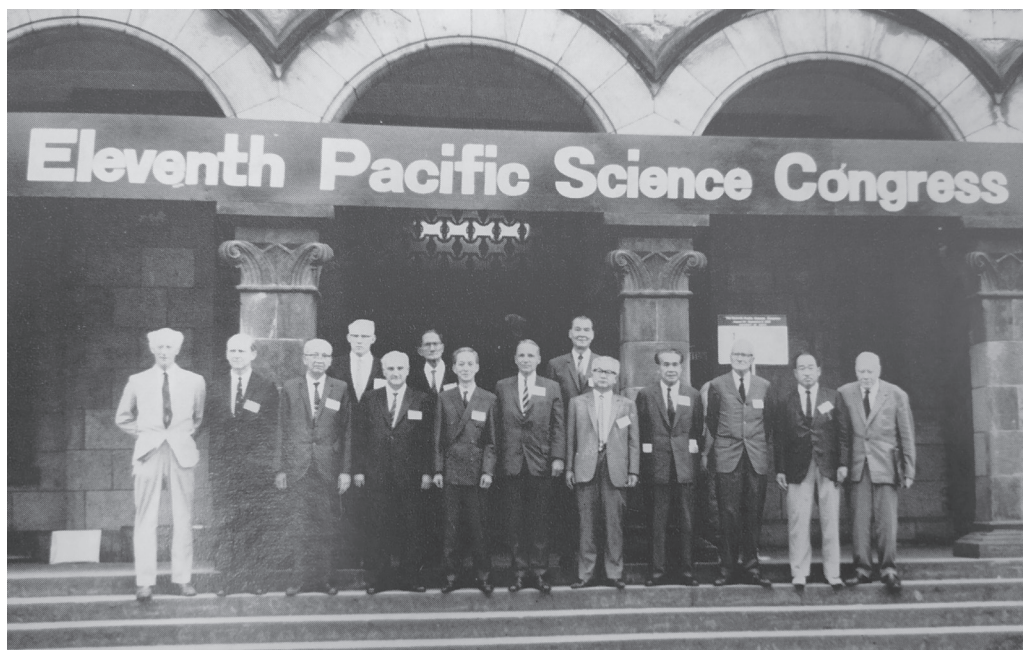


Эмблема ТНА с 1961 по 2007 г. (слева) и эмблема ТНА, принятая на XXI Тихоокеанском научном конгрессе в 2007 г. (справа)

X Тихоокеанский научный конгресс, проходивший в Гонолулу, США, с 21 августа по 6 сентября 1961 г., собрал 2654 участника из 66 стран и территорий. В его работе наши ученые приняли самое активное участие: было сделано 30 докладов. На конгрессе обсуждались вопросы демографии Тихоокеанского региона, проблемы изучения и предотвращения загрязнения воздуха и вод Тихоокеанского бассейна. На 60-й сессии ЮНЕСКО Тихоокеанской научной ассоциации было предложено стать членом этой организации. Благодаря этому перед учеными стран Тихоокеанского региона открылись новые возможности для участия в долгосрочных международных программах.

На X конгрессе Тихоокеанский научный совет одобрил эмблему ассоциации, созданную художником Музея Бишопа Дзозефом Фехером, на которой была изображена двухкорпусная пирога – древнее судно жителей островов Тихого океана.

В период подготовки к десятому конгрессу АН СССР разрешили возобновить членство в Тихоокеанской научной ассоциации, однако официально членство не было оформлено,



Члены Тихоокеанского научного совета у входа в Центральную библиотеку Токийского университета, где проходил XI Тихоокеанский научный конгресс, август–сентябрь 1966 г. Крайний справа – академик А.А. Губер. *Фото из: Congress Records. The Eleventh Pacific Science Congress. Proceedings. Aug. 22 – Sept. 10, 1966, Tokyo, Japan / Science Council of Japan. 1967. Vol. 14*

так как не был создан национальный комитет и академия не внесла членские взносы (Арх. АН СССР. Ф. 1983. Оп. 1. Д. 2. Л. 2).

Постановлением Президиума АН СССР от 28 мая 1965 г. № 301 был создан Советский национальный комитет Тихоокеанской научной ассоциации под председательством академика А.А. Губера. В задачу комитета входила организация и содействие сотрудничеству в изучении проблем, касающихся Тихоокеанского региона, особенно проблем повышения благосостояния народов, населяющих этот регион (Арх. АН СССР. Ф. 1983. Оп. 1. Д. 24. Л. 4). Была официально восстановлена организационная форма участия советских ученых в ассоциации. Советский национальный комитет сразу же развернул активную деятельность по подготовке к очередному, XI Тихоокеанскому научному конгрессу. Он был проведен 22 августа – 8 сентября 1966 г. в Токио, Япония. Президентом конгресса был лауреат Нобелевской премии профессор С. Томонага, президент Научного совета Японии. В конгрессе приняло участие почти 6 тыс. человек, в том числе свыше 2 тыс. гостей из 82 стран. Весьма полно и разносторонне была представлена советская наука: наша делегация включала 172 ученых и специалистов из 45 научных учреждений Академии наук СССР, академий наук союзных республик, министерств и ведомств. Советские делегаты прочитали 85 докладов, привлечших большое внимание участников конгресса. Доклады, как правило, отличались высоким научным уровнем и способствовали укреплению авторитета советской науки.

XI конгресс принял решение увеличить число членов совета ассоциации на три. На одну из созданных вакансий был избран представитель СССР – глава советской делегации на XI конгрессе академик А.А. Губер. В состав научных комитетов ТНА по разным отраслям знаний были введены 8 советских представителей. На заключительном пленарном заседании А.А. Губер выступил с призывом к мирному сотрудничеству ученых всех стран в решении неотложных проблем Тихоокеанской области и использовании достижений науки на благо развития населяющих ее народов.

На конгрессе была достигнута договоренность издавать с участием СВКНИИ ДВНЦ АН СССР и японских университетов международный журнал «Pacific Geology», который публиковался до середины 1970-х годов в Японии. В состав редколлегии входили академик Н.А. Шило, д.г.-м.н. Н.А. Богданов (Геологический институт АН СССР, Москва) и академик В.С. Соболев (ИГиГ СО АН СССР, Новосибирск).

Президиум Академии наук СССР на заседании 30 сентября 1961 г. заслушал отчетный доклад советской делегации о работе на XI Тихоокеанском научном конгрессе и одобрил ее деятельность. В постановлении Президиума отмечается, что широкое представительство дало возможность советским ученым непосредственно ознакомиться с основными направлениями исследований Тихого океана, проводимых учеными разных стран, новыми результатами в области геофизики, геологии, метеорологии, океанологии, географии, биологии, ихтиологии и рыбного хозяйства, сельского хозяйства, питания, здравоохранения и медицины, социологии, этнографии и антропологии. Немаловажными были возможности получения информации о новом исследовательском оборудовании.

5–9 мая 1969 г. в Куала-Лумпуре, Малайзия, было проведено I Межконгрессное научное совещание ТНА. От Советского национального комитета в нем принимали участие академик А.А. Губер, чл.-корр. АН СССР Г.В. Никольский, к.э.н. Я.Н. Гузеватый и д.г.-м.н. Н.А. Богданов (Арх. АН СССР. Ф. 1983. Оп. 1. Д. 14. Л. 1). Советская делегация внесла ряд предложений, касающихся изменений устава ассоциации и программы XII Тихоокеанского научного конгресса. Впервые в истории ассоциации представители СССР стали руководителями постоянных органов ТНА: академик Б.Л. Астауров и чл.-корр. АН СССР М.С. Гиляров были избраны председателями постоянных комитетов по энтомологии и экосистемам островов соответственно (Арх. АН СССР. Ф. 1983. Оп. 1. Д. 14. Л. 2).

В 1970 г. в Париже Тихоокеанская научная ассоциация была утверждена как первый региональный ассоциированный член Международного совета научных союзов – ICSU (ныне Международный совет по науке).



Члены Тихоокеанского научного совета на XIII Тихоокеанском научном конгрессе в Ванкувере, Канада, август 1975 г. В верхнем ряду посередине чл.-корр. АН СССР А.П. Капица. *Фото из: Information Bulletin. PSA. 1975. Vol. 27, N 4-6*

XII Тихоокеанский научный конгресс прошел с 18 августа по 3 сентября 1971 г. в Канберре, Австралия. Этот конгресс был посвящен 50-летию Тихоокеанской научной ассоциации. Советский союз отправил делегацию из 35 ученых во главе с академиком А.В. Пейве. Кроме того, в работе конгресса приняли участие исследователи, прибывшие в порт Сиднея на экспедиционных судах АН СССР «Дмитрий Менделеев» и «Академик Вернадский» (Арх. АН СССР. Ф. 1983. Оп. 1. Д. 31. Л. 1–2). Академик Н.А. Шило выступил с докладом по энергетическим и минеральным ресурсам российского Дальнего Востока.

Незадолго до начала конгресса скоропостижно скончался председатель Советского национального комитета ТНА и представитель Академии наук СССР в совете ассоциации академик А.А. Губер. Академию наук в Канберре представлял член-корреспондент АН СССР А.П. Капица. За год до конгресса он возглавил новый филиал Академии наук СССР – Дальневосточный научный центр.

На заседании исполкома ТНА А.П. Капица был избран в новый состав научного совета ассоциации, а академик Б.Л. Астауров и чл.-корр. АН СССР М.С. Гиляров были переизбраны председателями постоянных комитетов (Арх. АН СССР. Ф. 1983. Оп. 1. Д. 24. Л. 6).

Президиум АН СССР 19 сентября 1972 г. утвердил новый состав Советского национального комитета ТНА. Кроме председателя комитета академика Б.Г. Гафурова и его трех заместителей – чл.-корр. АН СССР А.П. Капицы, д.и.н. К.В. Малаховского из Института востоковедения АН СССР и к.г.н. Е.М. Сузюмова из Отдела морских экспедиционных работ Президиума АН СССР – в состав комитета вошли 50 членов из различных институтов академии и научных организаций страны, в том числе академики М.С. Гиляров, А.А. Воронов, Ю.А. Косыгин, А.П. Окладников, Н.А. Шило, члены-корреспонденты АН СССР Г.Б. Еляков, А.В. Жирмунский, Л.И. Красный, А.И. Крушанов, В.Л. Контримавичус, А.П. Лисицын, Е.А. Радкевич, С.Л. Соловьёв, С.А. Федотов и действительный член АМН СССР В.М. Жданов. Академик Б.Г. Гафуров оставался председателем Советского национального комитета ТНА до 1977 г.

На о-ве Гуам в 1973 г. состоялось Второе межконгрессное совещание по теме «Влияние урбанизации на жизнь народов Тихоокеанского бассейна». Советский Союз отправил

двух делегатов, в том числе одного ученого от АН СССР (Арх. АН СССР. Ф. 1983. Оп. 1. Д. 31. Л. 2).

XIII Тихоокеанский научный конгресс был организован 18–30 августа 1975 г. в Ванкувере, Канада. В делегацию от СССР под руководством чл.-корр. АН СССР А.П. Капицы было включено 13 человек, в том числе 6 человек от АН СССР, 2 – от Министерства рыбного хозяйства, 2 – от Государственного комитета Совета министров СССР по науке и технике, 2 – от Министерства здравоохранения СССР, 1 – от Министерства сельского хозяйства СССР (Арх. АН СССР. Ф. 1983. Оп. 1. Д. 27. Л. 2).

На конгрессе А.П. Капица был избран президентом Тихоокеанской научной ассоциации, председателем Тихоокеанского научного совета и членом исполнительного комитета на срок до 1979 г. Председателями научных комитетов ассоциации стали: по морским наукам – д.ф.-м.н. В.И. Ильичёв, по геологии и геофизике земной поверхности – академик Н.А. Шило. Советская делегация внесла предложение о проведении XIV Тихоокеанского научного конгресса в 1979 г. в Советском Союзе, в Новосибирске. Это предложение было принято конгрессом единогласно (Арх. АН СССР. Ф. 1983. Оп. 1. Д. 31. Л. 3). Позднее постановлением секретариата ЦК КПСС местом проведения XIV конгресса был определен Хабаровск (Арх. ДВНЦ АН СССР. Ф. 17. Оп. 1. Д. 351. Л. 1).

Во время конгресса А.П. Капица дал интервью газете «The New York Times». Материал вышел под заголовком «Советы создали научный центр в Сибири с одним институтом, полностью посвященном исследованиям вулканов». В интервью Капица рассказал об организации в 1970 г. Дальневосточного научного центра АН СССР. К 1975 г. в нем уже действовало 15 институтов, планировалось создание еще одного, экономического, института и компьютерного центра в Хабаровске в дополнение к тем, которые на тот момент уже существовали во Владивостоке, Магадане и на Сахалине. Акцент делается на автоматизацию и искусственный интеллект. А.П. Капица отметил, что с помощью методов системного анализа можно будет развивать регионы, особенно девственные районы советского Дальнего Востока, с минимальным ущербом для окружающей среды. Это развитие будет включать исследование состояния окружающей среды и последствий возможных программ развития, таких как различные виды новой промышленности, горнодобывающей промышленности или лесозаготовки, в формах, пригодных для компьютерного анализа и прогнозирования. В докладе, подготовленном для конгресса, А.П. Капица указывал, что один из самых активных вулканических регионов мира находится там, где друг другу противостоят самый большой океан и самый большой массив суши. Он отмечен поясом вулканов, который простирается от Камчатки через Курильские острова до Японии. В отличие от ряда более консервативных советских ученых-геологов, А.П. Капица принял новую точку зрения, согласно которой земная поверхность образована гигантскими плитами, движение которых относительно друг друга является причиной землетрясений, извержений вулканов и других явлений. Согласно этой концепции, вулканы вдоль западного края Тихого океана поднимаются там, где тихоокеанское дно поддвигается под Евразийскую плиту. Для изучения этих процессов во всех их проявлениях и был создан на Камчатке Институт вулканологии, где к 1975 г. уже работало 500 человек.

С 1977 г. председателем Советского национального комитета стал академик Н.А. Шило, председатель Президиума Дальневосточного научного центра АН СССР. Он возглавлял комитет до 1995 г. Президентом ТНА и председателем Тихоокеанского научного совета с 1979 по 1983 г. был вице-президент АН СССР академик А.В. Сидоренко.

В июле 1977 г. в Индонезии состоялось III Межконгрессное научное совещание по социальным и экономическим проблемам развивающихся стран. В нем приняла участие небольшая группа ученых АН СССР, главной задачей которой было обсуждение и одобрение на Тихоокеанском научном совете проекта программы XIV Тихоокеанского научного конгресса, который должен был пройти в Хабаровске (Арх. АН СССР. Ф. 1983. Оп. 1. Д. 59. Л. 2).

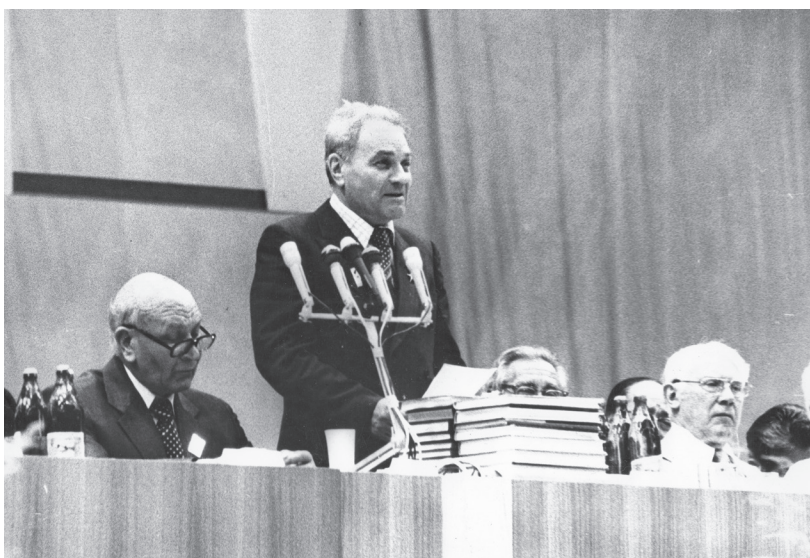
Для подготовки XIV Тихоокеанского научного конгресса Академией наук СССР был образован оргкомитет (распоряжение Президиума АН СССР от 22 сентября 1977 г. № 13000-1565), Хабаровским и Приморским краевыми комитетами партии и крайисполкомами советов народных депутатов были приняты соответствующие постановления, которые определяли мероприятия, обеспечивающие проведение конгресса. Оргкомитет лишь в конце 1977 г. официально объявил о месте созыва конгресса, времени проведения и сроках научных экскурсий. Значительную часть работы по подготовке конгресса взяла на себя Дальневосточный научный центр АН СССР (Арх. ДВНЦ АН СССР. Ф. 17. Оп. 1. Д. 351. Л. 1).

XIV Тихоокеанский научный конгресс проходил под девизом «Природные ресурсы Тихого океана – на благо человечества». Он привлек 1685 делегатов, в том числе 517 иностранных из 46 стран и территорий и около 400 гостей. На нем присутствовали представители не только ТНА, но и ряда других международных организаций, в том числе ЮНЕСКО, ЮНЕП, ВОЗ, Международной метеорологической организации, Международного фонда по народонаселению, Комитета научных союзов. Самая представительная делегация была из Советского Союза: из Академии наук СССР – 477 человек, из других организаций и научных учреждений страны – 961 человек. От Дальневосточного центра в работе конгресса участвовало 126 делегатов, от Сибирского отделения – 25 делегатов. Среди участников конгресса были видные советские ученые: 14 академиков, 35 членов-корреспондентов АН СССР, 92 доктора и 360 кандидатов наук. Зарубежные страны представляли такие выдающиеся деятели мировой науки, как президент Академии наук Канады Р. Фолинсби, президент Академии наук Франции М. Фонтейн, лауреат Нобелевской премии, крупнейший вирусолог мира К. Гайдушек и многие другие.

В рамках 14 научных комитетов конгресса работало 17 секций и 68 симпозиумов. Научным комитетом «Охрана и защита окружающей среды» было организовано 2 секции и 4 симпозиума; комитетом «Твердая оболочка Земли» – 7 секций и 10 симпозиумов;



XIV Тихоокеанский научный конгресс, Хабаровск, август 1979 г. Фото Н. Назарова



Выступление председателя Президиума ДВНЦ АН СССР, председателя Советского национального комитета Тихоокеанской научной ассоциации академика Н.А. Шило на закрытии XIV Тихоокеанского научного конгресса, Хабаровск, август 1979 г. *Фото Н. Назарова*

комитетами «География» и «Экосистемы островов» совместно проведено 7 симпозиумов; комитетами «Коралловые рифы», «Ботаника» – по 2 симпозиума каждым; под эгидой комитета «Лесоводство» организованы пленарные заседания; комитет «Науки о пресной воде» организовал 3 симпозиума; комитет «Энтомология» – 3 симпозиума; комитет «Социальные и гуманитарные науки» – 4 секции и 6 симпозиумов; комитет «Здравоохранение и медицинские науки» – 10 симпозиумов; комитет «Питание» – 6 симпозиумов; комитет «Научные связи и образование» – 2 симпозиума; комитет «Морские науки» – 4 секции и 30 симпозиумов. Кроме того, было проведено 3 специальных симпозиума: «Советско-американский симпозиум по физиологии и биохимии адаптаций морских животных» (г. Находка, до конгресса), «Происхождение, лимнология, флора и фауна озера Байкал» (оз. Байкал, после конгресса), генеральный симпозиум «Научные основы рационального использования и охраны природной среды Тихоокеанского региона» (г. Хабаровск). В ходе конгресса было заслушано 760 докладов, из которых 364 были сделаны советскими и 396 – зарубежными учеными (Арх. ДВНЦ АН СССР. Ф. 17. Оп. 1. Д. 351. Л. 2).

Накануне конгресса состоялись научные экскурсии в Якутию на Алдан по тематике кайнозоя и в низовья р. Колыма по перигляциальному литогенезу, в Магаданскую область на Омолон по проблеме «Граница девона и карбона», в верховья р. Омулёвка по проблеме «Граница ордовика и силура», а также в верховья р. Колыма по петрологической тематике и охране окружающей среды. После конгресса были организованы экскурсии на о-в Сахалин, в Кавалеровский район, Находку, Сихотэ-Алинский заповедник (Приморский край) и на оз. Байкал (Арх. ДВНЦ АН СССР. Ф. 17. Оп. 1. Д. 351. Л. 3).

В соответствии с программой конгресса в Хабаровске функционировал дамский комитет, объединивший более 60 женщин, сопровождавших делегатов конгресса. Этот комитет провел 19 экскурсий в школы, детские сады, музеи, театры и на предприятия Хабаровска. Дальневосточными институтами с помощью выставочного комитета АН СССР была организована выставка достижений дальневосточной науки (Арх. ДВНЦ АН СССР. Ф. 17. Оп. 1. Д. 351. Л. 3–4).

Участники конгресса приняли четыре резолюции: «Советскому правительству от участников XIV Тихоокеанского научного конгресса», «Хабаровскому городскому Совету народных депутатов и жителям города Хабаровска», «За сотрудничество в Тихоокеанском

регионе в использовании природных ресурсов на благо человека» и «Основные направления исследований по комитетам Тихоокеанской научной ассоциации. Резолюции и рекомендации, вытекающие из этих направлений».

В период проведения XIV Тихоокеанского научного конгресса состоялось 5 заседаний совета ТНА. На заключительном заседании были утверждены председатели научных комитетов. Из советских ученых ими стали академик Н.А. Шило (комитет «Твердая оболочка Земли»), чл.-корр. АН СССР В.И. Ильичёв (Морские науки), д.м.н. Д.К. Львов (Здравоохранение и медицина), академик ВАСХНИЛ И.С. Мелихов (Лесоводство). Членом исполкома избран академик Н.А. Шило (Арх. ДВНЦ АН СССР. Ф. 17. Оп. 1. Д. 351. Л. 4). Если в предыдущие годы в составе научных комитетов ТНА было 3–5 советских ученых, на XIV конгрессе в состав комитетов вошли 18 ученых по разным научным направлениям (Арх. АН СССР. Ф. 1983. Оп. 1. Д. 59. Л. 4). Представители канадской делегации вручили академику Шило знак почетного гражданина г. Виннипег.

Учитывая перспективность развития марикультуры у берегов СССР и дальнейшего освоения биологических ресурсов Мирового океана, Президиум АН СССР в постановлении от 13 сентября 1979 г. № 828 обязал научные учреждения АН СССР, принимавшие участие в работе XIV Тихоокеанского научного конгресса, особое внимание обратить на развитие исследований, связанных с этими направлениями народного хозяйства (Арх. АН СССР. Ф. 1983. Оп. 1. Д. 59. Л. 3).

В работе IV Межконгрессного совещания, которое состоялось в Сингапуре 1–5 сентября 1981 г., в качестве официальных делегатов от АН СССР приняли участие пять ученых: академик Н.А. Шило – председатель Советского национального комитета Тихоокеанской научной ассоциации, член исполкома ТНА; чл.-корр. АН СССР В.И. Ильичёв – директор Тихоокеанского океанологического института ДВНЦ АН СССР, председатель комитета по морским наукам ТНА; проф. В.П. Чичканов – директор Института экономических исследований ДВНЦ АН СССР; к.э.н. Б.Н. Славинский – заместитель главного ученого секретаря Президиума ДВНЦ АН СССР; д.и.н. Д.Д. Тумаркин – сотрудник Института этнографии АН СССР. Тема IV Межконгрессного совещания – «Города бассейна Тихого океана в 80-х годах». Позднее академик Н.А. Шило отмечал, что визит делегации АН СССР проходил в сложной политической обстановке. Как раз в эти дни в Сингапуре состоялась встреча Нородома Сианука и других лидеров кампучийской эмиграции, на которой была предпринята попытка создать единый фронт борьбы против законного правительства Кампучии. Эта встреча, организованная властями Сингапура и других стран АСЕАН, имела ярко выраженный антивьетнамский характер и, очевидно, наложила определенный отпечаток на пребывание делегации АН СССР в Сингапуре (Арх. АН СССР. Ф. 1983. Оп. 1. Д. 62. Л. 5).

XV Тихоокеанский научный конгресс проходил с 1 по 11 февраля 1983 г. в новозеландском городе Данидин. В нем приняли участие более 1700 ученых из 51 страны. Советская делегация из 18 ученых во главе с академиком Н.А. Шило активно участвовала в работе основных секций конгресса. В числе участников конгресса были академик В.И. Ильичёв, чл.-корр. АН СССР В.П. Чичканов, профессора Е.В. Краснов и Б.В. Преображенский. Особый резонанс получило выступление академика Шило об актуальных проблемах современной геологии в свете новых представлений о происхождении Солнечной системы. Основные положения доклада В.П. Чичканова о природных ресурсах и перспективах экономического развития советского Дальнего Востока были опубликованы в одной из местных газет. Была достигнута предварительная договоренность с учеными Французской Полинезии о проведении в 1985 г. совместной экспедиции в районы островов Туамоту и Таити.

Большое значение для советской делегации имело пребывание в Данидине НИС «Дмитрий Менделеев». На судне был устроен прием для местных властей, оргкомитета конгресса и членов совета ТНА, для участников конгресса и местных жителей проведены дни открытых дверей. Позднее академик Шило писал, что многие участники конгресса

были обеспокоены обострением международной обстановки, гонкой ракетно-ядерных вооружений. В связи с этим в беседах наши делегаты рассказывали о соотношении ракетных сил в СССР и Европе и пропагандировали инициативы, нацеленные на разрядку международной напряженности.

На XV конгрессе обсуждалось также членство КНР в Тихоокеанской научной ассоциации. Китайская академия наук на Тайване уже была членом ТНА, но в уставе ассоциации говорилось, что ее членами могут быть государства, представленные соответствующими научными организациями. Было предложено внести изменения в эту статью устава, чтобы членами могли быть государства и территории. Так как изменить устав можно было только после обсуждения со всеми странами-членами ТНА, этот вопрос был отложен до следующего заседания исполкома (Арх. ДВНЦ АН СССР. Ф. 17. Оп. 1. Д. 560. Л. 127–128).

Следующее мероприятие ТНА, Пятое межконгрессное совещание, проходило 3–7 февраля 1985 г. в Маниле, Филиппины. В работе этого совещания приняли участие академики Н.А. Шило, В.И. Ильичёв, профессор В.П. Чичканов, д.и.н. Д.Д. Тумаркин и к.э.н. А.В. Корнев, сотрудник Института США и Канады АН СССР. По инициативе нашей делегации Тихоокеанским научным советом была принята резолюция с призывом к правительствам стран Тихоокеанского региона оказывать содействие научно-исследовательским судам, ведущим работы в акваториях региона. На первом пленарном заседании, сразу после церемонии открытия совещания академику Шило в торжественной обстановке был вручен диплом об избрании его пожизненным почетным членом ТНА.

В ходе совещания в Маниле состоялась неофициальная встреча южнокорейской делегации с делегацией АН СССР. Очередной конгресс планировалось провести в Сеуле, и южнокорейские представители хотели ознакомить нашу делегацию с предварительной программой конгресса. Глава южнокорейской делегации профессор Тай-Ван Син заверил, что советским участникам будут обеспечены оптимальные условия для пребывания и работы на конгрессе в Сеуле. Он заявил о желании Южной Кореи развивать взаимовыгодное торгово-экономическое сотрудничество с СССР, покупая у нашей страны уголь, нефть, древесину, рыбные продукты и продавая продукцию машиностроения и электронной промышленности. Так как на тот момент дипломатические отношения между СССР и Республикой Корея не были установлены, советские делегаты не могли дать ответ, смогут ли представители СССР участвовать в работе сеульского конгресса (Арх. АН СССР. Ф. 1983. Оп. 1. Д. 69. Л. 17–25).

В 1987 г. Дальневосточный научный центр АН СССР был реорганизован в Дальневосточное отделение АН СССР и его председателем был избран академик В.И. Ильичёв. Он и сотрудник Института тектоники и геофизики ДВО АН СССР д. г.-м.н. И.К. Туезов стали участниками XVI Тихоокеанского научного конгресса, проходившего 20–30 августа 1987 г. в Сеуле, Республика Корея. Академик Ильичёв на заседании Тихоокеанского научного совета выступил с отчетным докладом «Об основных результатах и перспективах деятельности комитета «Морские науки» ТНА». В ходе заседаний исполкома В.И. Ильичёв был переизбран на пост председателя комитета «Морские науки» (Арх. ДВНЦ АН СССР. Ф. 17. Оп. 1. Д. 781. Л. 88).

На XVII Тихоокеанском научном конгрессе, состоявшемся в Гонолулу в 1991 г., обсуждались проблемы глобального изменения климата, сохранения тропических лесов, сотрудничества с ЮНЕСКО, обсуждались меры по вовлечению женщин и молодых ученых в работу ассоциации. Конгрессом была принята резолюция об участии женщин и молодых ученых в научной деятельности в странах Азиатско-Тихоокеанского региона. В соответствии с этим решением на XVIII конгрессе была сформирована рабочая группа «Человеческие ресурсы для будущего».

XVIII Тихоокеанский научный конгресс проходил в Пекине 5–12 июня 1995 г. Для обсуждения устойчивого развития стран Тихоокеанского региона здесь собралось 1296 участников из 36 стран мира, в том числе из России.



Академик В.И. Ильичёв на приеме у мэра Сеула в честь XVI Тихоокеанского научного конгресса, август 1987 г.
 Фото из Музея академика В.И. Ильичёва ТОИ ДВО РАН

В 1998 г. делегация ДВО РАН приняла участие в Девятом межконгрессном совещании, которое проходило в Тайбэе, Тайвань. Ко времени проведения совещания ТИБОХ ДВО РАН приурочил морскую экспедицию на борту НИС «Академик Опарин». Эта инициатива безоговорочно была поддержана оргкомитетом конгресса и руководством Академии Синика. ДВО РАН представляли 16 ученых из ТИБОХ, ИБМ, ТОИ, ТИГ, БПИ и Ботанического сада-института. Делегацию возглавлял председатель ДВО РАН, вице-президент



Академик Г.Б. Еляков и член исполкома ТНА Нэнси Льюис во время работы IX Межконгрессного научного совещания ТНА, Тайбэй, ноябрь 1998 г.

РАН академик Г.Б. Еляков, который на тот момент был председателем Российского национального комитета и членом исполкома Тихоокеанской научной ассоциации. Участники экспедиции представили 14 устных докладов и 4 стендовых сообщения. В свободное время делегация посетила институты Академии Синика, а тайваньские ученые стали гостями на борту российского научного судна.

На заседании исполкома ТНА, которое прошло в Сиднее в июле 1999 г. во время XIX Тихоокеанского научного конгресса, академика Г.Б. Елякова избрали в состав исполнительного комитета ассоциации.

Академик Г.Б. Еляков как председатель Российского национального комитета и член исполкома Тихоокеанской научной ассоциации был приглашен на XX Тихоокеанский научный конгресс, проходивший 15–22 марта 2003 г. в Бангкоке, Таиланд. На конгрессе состоялись перевыборы президента и руководства ТНА. Академика Г.Б. Елякова переизбрали членом исполкома ТНА на новый срок.

10–11 мая 2005 г. в Ханое, Вьетнам, состоялось внеочередное заседание исполнительного совета ТНА. В его работе от ДВО РАН принимали участие председатель ДВО РАН академик В.И. Сергиенко и начальник отдела международных программ и проектов Президиума ДВО РАН д.ф.-м.н. О.Л. Щека. На заседании академик Сергиенко сообщил о внезапной кончине академика Елякова. Признавая вклад Георгия Борисовича в деятельность ТНА, совет опубликовал некролог в журнале «Pacific Science» за октябрь 2005 г.

В 2007 г. на о-ве Окинава, Япония, делегация ДВО РАН из 6 специалистов во главе с председателем ДВО РАН академиком В.И. Сергиенко участвовала в работе XXI Тихоокеанского научного конгресса. На заседании исполнительного совета академика В.И. Сергиенко избрали в состав исполкома ТНА. В ходе работы совета было предложено изменить эмблему ТНА, которая была разработана в 1961 г. и имела много тонких деталей, которые не всегда хорошо пропечатывались. К тому же оригинальный рисунок был утерян, что затрудняло использование эмблемы в печатных материалах. Членами совета была одобрена новая эмблема, более современная и лаконичная.

На базе Малазийской академии наук в январе 2008 г. в Куала-Лумпуре состоялось внеочередное заседание исполнительного комитета ТНА, в котором принял участие академик В.И. Сергиенко. Члены исполкома обсудили вопросы подготовки к следующему межконгрессному совещанию и приняли решение активизировать распространение информации о деятельности ассоциации в Интернете. По возвращении в Россию академик В.И. Сергиенко дал указание о создании на сайте ДВО РАН раздела о Национальном комитете ТНА.

В 2011 г. российскую науку на XXII Тихоокеанском научном конгрессе в Куала-Лумпуре, Малайзия, представляли академик П.Я. Бакланов и помощник директора по международным связям ТИГ ДВО РАН А.С. Ланкин. Конгресс проходил под девизом «Навстречу вызовам глобальных изменений». В течение четырех дней его участники на 8 пленарных и 32 тематических сессиях обсуждали общие региональные проблемы. Академик П.Я. Бакланов как заместитель председателя Российского национального комитета ТНА участвовал в заседаниях Тихоокеанского научного совета. В ходе заседаний совета были избраны новые члены исполнительного комитета ТНА, при этом академик В.И. Сергиенко был переизбран членом исполкома на новый срок.

XII Межконгрессная конференция ТНА по теме «Наука для безопасности человека и устойчивого развития на островах Тихого океана и в Азиатско-Тихоокеанском регионе» прошла 8–12 июля 2013 г. в г. Сува, Фиджи. Россию представляли академик В.И. Сергиенко и д.ф.-м.н. А.И. Чердниченко, начальник Отдела внешних связей ДВО РАН. Начавшаяся реформа РАН не осталась незамеченной для мировой научной общественности. Во время мероприятий в Суве основные вопросы представителям ДВО РАН задавались о ходе реформ и их возможных последствиях. Ранее, в 2010 г., ТНА объявила о реформировании деятельности рабочих групп с целью повышения эффективности их исследовательских инициатив. На конференции в 2013 г. был сформирован комитет по научной деятельности ТНА, который возглавил Фил Кован, представитель Новой Зеландии.



На открытии XXIII Тихоокеанского научного конгресса, Тайбэй (Тайвань), июнь 2016 г.

3–17 июня 2016 г. в Тайбэе (Тайвань) состоялся XXIII Тихоокеанский научный конгресс, организованный Тихоокеанской научной ассоциацией совместно с Академией Синика. Главная тема конгресса – «Наука, технологии и инновации: построение устойчивого будущего в Азиатско-Тихоокеанском регионе». В рамках конгресса состоялось несколько заседаний исполнительного комитета ТНА и Тихоокеанского научного совета. Академик В.И. Сергиенко был переизбран в члены исполкома.

XXIII конгресс предоставил междисциплинарную платформу по обмену идеями для ученых, занимающихся наиболее важными для Азиатско-Тихоокеанского региона проблемами. Его программа была нацелена на объединение науки, технологий и инноваций. В рамках конгресса работало 8 секций, посвященных проблемам изменения климата и наукам о Земле, вопросам биоразнообразия и природных ресурсов, сельскому хозяйству, водным проблемам и энергетике, здравоохранению, этническому разнообразию и всестороннему развитию стран Азиатско-Тихоокеанского района. Обсуждались возможности снижения рисков природных катастроф, построения «зеленого» общества и создания новых технологий.

На XXIII Тихоокеанском научном конгрессе с устным и стендовыми докладами выступили ученые Тихоокеанского института биоорганической химии им. Г.Б. Елякова



Члены исполнительного комитета Тихоокеанской научной ассоциации на XXIII Тихоокеанском научном конгрессе в Тайбэе, Тайвань, июнь 2016 г. Во втором ряду пятый слева – академик В.И. Сергиенко, третья слева – секретарь Российского национального комитета ТНА М.Б. Штец

ДВО РАН – заведующий отделом молекулярной иммунологии д.х.н., профессор П.А. Лукьянов и заведующий лабораторией химии неинфекционного иммунитета к.б.н. О.В. Черников. Кроме участия в работе конгресса представители ДВО РАН провели ряд рабочих встреч с тайваньскими коллегами. П.А. Лукьянов в тот период работал по совместному проекту с Институтом биологической химии Академии Синика, О.В. Черников вместе с тайваньскими учеными из Иланьского университета занимался разработкой лечебных и пищевых препаратов на основе морских природных соединений.

В январе 2017 г. академик В.И. Сергиенко принял участие в заседании исполнительного комитета ТНА, которое состоялось в Пекине, КНР. На встрече обсуждались возможности внедрения Целей в области устойчивого развития ООН на период до 2030 г. в задачи ТНА и мероприятия региональных партнеров и организаций. Так как на заседании в Осло в октябре 2016 г. было принято решение о слиянии Международного научного совета и Международного совета социальных наук, члены ТНА обсудили возможные изменения в деятельности ассоциации и вопросы участия ТНА в работе объединенного совета. Кроме того, на заседании определялось место проведения XXIV Тихоокеанского научного конгресса в 2020 г.

Следует отметить, что заседание исполкома ТНА в Пекине проходило одновременно с Международным симпозиумом по устойчивому развитию прибрежных экосистем, организованным ТНА, Научным комитетом по проблемам окружающей среды и Исследовательским центром по вопросам экологии и окружающей среды Китайской академии наук. Симпозиум собрал выдающихся ученых и исследователей из разных стран мира, занимающихся проблемами прибрежных экосистем и управления ими для продвижения целей устойчивого развития. Обсуждалось влияние глобального изменения климата на прибрежные экосистемы, а также политика устойчивого развития таких экосистем. С пленарным докладом от ДВО РАН на симпозиуме выступил заместитель директора ТИГ ДВО РАН по науке к.г.н. А.Н. Качур.

В 2017 г. Российский национальный комитет ТНА рассматривал возможность расширения участия ДВО РАН в деятельности ассоциации и проведения на базе отделения межконгрессной конференции. Как результат, в 2018 г. в Биробиджане на базе Института комплексного анализа региональных проблем ДВО РАН был проведен семинар ДВО РАН и Ассоциации академий наук и научных сообществ в Азии при информационной и организационной поддержке ТНА.

XXIV Тихоокеанский научный конгресс было запланировано организовать 15–17 июля 2020 г, но в связи с неблагоприятной эпидемиологической ситуацией в мире конгресс вначале был перенесен на 30 ноября – 4 декабря 2020 г., а затем на 28 июня – 3 июля 2021 г. Местом его проведения выбран Университет Шанью, провинция Гуандун (КНР). Главная тема конгресса – «Формулируя концепции устойчивого развития в Азиатско-Тихоокеанском регионе». Конгресс должен охватить широкий круг проблем в области климата и систем Земли, биоразнообразия и экосистем, продуктов питания, воды, энергии, здоровья и благополучия, будущего науки и техники, науки для общества и здоровья океана.

Сегодня ТНА – это региональная неправительственная научная организация, продвигающая науку и технологии в целях устойчивого развития Азиатско-Тихоокеанского региона и объединяющая десятки тихоокеанских стран и территорий. Основная задача ассоциации – способствовать сотрудничеству в решении научных проблем, связанных с Тихоокеанским регионом, особенно касающихся благосостояния его населения и укрепления мира и дружбы между его народами. Работой Тихоокеанской научной ассоциации руководит исполнительный комитет ассоциации, секретариат ТНА находится в Гонолулу, исполнительным секретарем с 2004 г. является Бёрк Бурне.

Членами ассоциации в настоящее время являются научные организации, представляющие страны Тихоокеанского бассейна или примыкающие к нему географические области: Форум национальных академий Австралии, Китайская научно-техническая ассоциация, Университет Гонконга (КНР), Академия Синика (Тайвань), Академия наук



Члены исполнительного комитета ТНА, Пекин, 2017 г. Слева направо: член исполкома В.И. Сергиенко, вице-президент Сан-Дай Пак, президент Юн Лун Лу, исполнительный секретарь Бёрк Бурне, бывший президент Нэнси Льюис, член исполкома Шу-Мин Хуан

Франции, Университет Гуама, Индонезийский институт науки, Научный совет Японии, Национальная академия наук Республики Корея, Министерство науки, технологий и инноваций Малайзии, Королевское общество Новой Зеландии, Университет Рюкю (Окинава, Япония), Национальный исследовательский совет Филиппин, Российская академия наук, Национальная академия наук Сингапура, Южнотихоокеанский университет (Фиджи), Национальный исследовательский совет Таиланда, Национальная академия наук США, Вьетнамская академия наук и технологий. Ассоциация поддерживает связь с Академией наук Малайзии, Региональным отделением Азиатско-Тихоокеанского региона Международного научного совета.

Ассоциация ежеквартально выпускает международный научный журнал «Pacific Science», где публикуются оригинальные исследования и обзорные статьи, посвященные изучению биологических, физических и социальных проблем Тихоокеанского региона.

В настоящее время исполнительный совет ТНА состоит из девяти членов: Юн Лун Лу (КНР) – президент, Сан-Дай Пак (Республика Корея) – вице-президент, Кевин Джонсон (США) – генеральный секретарь, Макото Цутия (Япония) – казначей, Нэнси Льюис (США) – бывший президент, члены исполнительного комитета Эрик Клуа (Франция), Исао Накадзима (Япония), Валентин Сергиенко (Россия), Шу-Мин Хуан (Китайский Тайбэй).

В Тихоокеанский научный совет входят представители от национальных комитетов – членов ТНА. С 2016 г. в Тихоокеанском научном совете, который является высшим органом управления ТНА, Россию представляют академик В.И. Сергиенко и М.Б. Штец. Заседания совета проходят каждые два года во время проведения научных конгрессов и межконгрессных конференций.

Российскую академию наук и научное сообщество Российской Федерации в ассоциации представляет Национальный комитет. Он создан для координации участия российских научных организаций и отдельных ученых и специалистов в мероприятиях, проводимых Тихоокеанской научной ассоциацией согласно ее уставным целям и задачам, для содействия развитию научного сотрудничества и укреплению международных связей с

научной общественностью стран Тихоокеанского региона. Председателем Национального комитета является вице-президент РАН, председатель Дальневосточного отделения РАН академик РАН В.И. Сергиенко, его заместителем – академик РАН П.Я. Бакланов. Состав Национального комитета и положение о его деятельности были утверждены постановлением РАН от 25 июня 2019 г. № 128.

За 100 лет ассоциацией проведено 23 конгресса и 12 межконгрессных конференций. Наибольшее число участников собрал конгресс, проведенный в Токио в 1966 г., а самым многочисленным межконгрессным совещанием стала встреча на Таити в 2009 г. За время существования ассоциации тихоокеанские научные конгрессы превратились в междисциплинарную площадку, предоставляющую ученым возможность для обмена мнениями и установления новых коллабораций для решения проблем Тихоокеанского региона. ТНА способствует междисциплинарным и международным исследованиям и сотрудничеству в Пацифике с акцентом на ключевые вопросы и проблемы региона. Ассоциация стремится задействовать науку для улучшения качества жизни народов региона и окружающей природы. Необходимо отметить, что ассоциация обеспечивает ученым эффективное общение практически вне политического контекста. Одним из успешных примеров этого можно назвать визит делегации ДВО АН СССР на XVI Тихоокеанский научный конгресс в Сеуле в августе 1987 г. Дипломатические связи России и Республики Корея были установлены только в 1990 г., а российские ученые за несколько лет до этого уже наладили научные связи с южнокорейскими коллегами. Это еще раз доказывает, что наука не имеет границ. Участие российских ученых в работе конгрессов ТНА способствует установлению академических связей, обмену научной информацией, а в долгосрочной перспективе – достижению целей устойчивого развития, обеспечению интеграции, стабильности и процветания в Тихоокеанском регионе.

Авторы выражают благодарность Архиву РАН, Архиву ДВО РАН, ЦНБ ДВО РАН, Музею академика В.И. Ильичёва ТОИ ДВО РАН, Музею академика Г.Б. Елякова ТИБОХ ДВО РАН за предоставленные материалы в ходе подготовки данной публикации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бакланов П.Я., Ланкин А.С. О XXII конгрессе Тихоокеанской научной ассоциации (14–18 июня 2011 г., Куала-Лумпур, Малайзия) // Вестн. ДВО РАН. 2011. № 6 (160). – www.cyberleninka.ru/article/n/o-xxii-kongresse-tihookeanskoj-nauchnoj-assotsiatsii-14-18-iyunya-2011-g-kuala-lumpur-malayziya (дата обращения: 07.09.2020).
2. Богатов В.В., Урмина И.А. Академик Комаров и его время (к 150-летию со дня рождения академика В.Л. Комарова). Владивосток: Дальнаука, 2020. 464 с.
3. Виттенбург Е.П. Судьба ученого и Академия наук в 1920-е гг. СПб.: Нестор-История, 2014. 100 с.
4. Гельман М.Л., Акинин В.В., Бяков А.С., Глушкова О.Ю., Горячев Н.А., Ложкин А.В., Минюк П.С. Проблемы геологии и металлогении Северной Пацифики: СВКНИИ ДВО РАН в международном научном сотрудничестве (1960–2010 гг.) // Вестн. ОНЗ РАН. 2010. Т. 2. С. 2–3.
5. Информационные сообщения Советского Тихоокеанского Национального комитета АН СССР. М., 1977. № 4 (39), июль. С. 37–41.
6. Коба Д.В. Становление гуманитарного сотрудничества России и Японии в 1920–1930-е гг.: развитие молодежных, научных, туристических связей // Гуманитарные, социально-экономические и общественные науки. 2014. № 12-1. – www.cyberleninka.ru/article/n/stanovlenie-gumanitarnogo-sotrudnichestva-rossii-i-yaponii-v-1920-1930-e-gg-razvitie-molodezhnyh-nauchnyh-turisticheskikh-svyazey (дата обращения: 07.09.2020).
7. Савина Г.А. Опыт социальной истории в лицах: В.Л. Комаров – президент АН СССР // Нестор: Ежеквартальный журнал истории и культуры России и Восточной Европы. 2005. Вып. 3 (9). С. 165–205.
8. Сузюмов Е.М. Проблемы Тихоокеанской области и международное сотрудничество ученых // Вестн. АН СССР. 1967. № 1.
9. Сузюмов Е.М. 50-летие Тихоокеанской научной ассоциации // Вестн. АН СССР. 1970. № 8. – www.bse.sci-lib.com/article110876.html.
10. Чепурковский Е.М. Третий Всетихоокеанский научный конгресс в Токио и его значение для Северной Маньчжурии // Вестн. Маньчжурии. 1927. № 2. С. 8–16.
11. Шило Н.А. Итоги XIV конгресса Тихоокеанской научной ассоциации // Дальневост. ученый. 1979. № 52 (312). С. 1–2.

12. Шило Н.А. О Тихоокеанской научной ассоциации и XIV Тихоокеанском научном конгрессе // Дальневост. ученый. 1978. № 45 (253). С. 1–2.
13. Akami T. Beyond Empires' Science: Inter-Imperial Pacific Science Networks in the 1920s // *Networking the International System* / ed. M. Herren. Springer Intern. Publ. Switzerland, 2014. (Transcultural Research – Heidelberg Studies on Asia and Europe in a Global Context). DOI: 10.1007/978-3-319-04211-4_8.
14. Annual Report of the Pacific Science Board Administration. 1961. Dec. 31 (NAS Archives: Pacific Science Board Series).
15. Congress Records. The Eleventh Pacific Science Congress. Proceedings. Aug. 22 – Sept. 10, 1966, Tokyo, Japan / Science Council of Japan. 1967. Vol. 14.
16. Gregory H.E. The Pacific Science Congress // *The Scientific Monthly*. 1924. Vol. 19, N 3. P. 271–280. – www.jstor.org/stable/7324 (дата обращения: 09.09.2020).
17. Harvey E.M. The Fourth Pacific Science Congress // *Plant Physiology*. 1930. Vol. 5, N 1. P. 167–174. – www.jstor.org/stable/40008351 (дата обращения: 22.09.2020).
18. Informational Bulletin / Pacific Science Association. 1975. Vol. 27. N 4–6. August–December 1975. P. 1–14.
19. MacLeod R., Rehbock P.F. Developing a sense of the Pacific: the 1923 Pan-Pacific Science Congress in Australia // *Pac. Sci.* 2000. Vol. 54 (3). P. 209–225.
20. National Academy of Sciences (US): The First Hundred Years 1863–1963. Wash. (DC): Nat. Acad. Press, 1978. Ch. 15. The Years Between the Wars. – www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK217878.
21. Proceedings of the First Pan-Pacific Scientific Conference. Honolulu, Hawaii, Aug. 2 to 20, 1920 // Bernice P. Bishop Mus. Spec. Publ. 1921. Vol. 7.
22. Proceedings of the Fourth Pacific Science Congress, Java, May–June, 1929. Vol. 1 / Pacific Science Association. Batavia: Bandoeng, 1930.
23. Proceedings of the Sixth Pacific Science Congress of the Pacific Science Association: Held at the University of California, Berkeley, Stanford University, and San Francisco, July 24th to August 12th, 1939. Berkeley: Univ. of California Press, 1940.
24. Rehbock P.F. Organizing pacific science: local and international origins of the Pacific Science Association // *Pac. Sci.* 1991. Vol. 45 (2). P. 107–122.
25. Report of the National Academy of Sciences. 1942/43. U.S. Government Printing Office. 1944. P. 33–34.
26. Sullivan W. Soviet Creates a Science Center in Siberia, With One Institute Devoted Entirely to Research on Volcanoes // *The New York Times*. 1975. Aug. 27. – www.nytimes.com/1975/08/27/archives/soviet-creates-a-science-center-in-siberia-with-one-institute.html.
27. The Pan-Pacific Science Congress // *Science*. 1927. Vol. 65, is. 1672. P. 30. DOI: 10.1126/science.65.1672.30.
28. Vaughan T.W. The Fourth Pacific Science Congress // *Science*. 1930. Vol. 70. P. 361–364.

Авторский указатель статей, опубликованных в 2020 году

- АНДРЕЕВ А.Г. Влияние стока реки Амур и прибрежного апвеллинга на циркуляцию вод в Татарском проливе (Японское море). № 1, с. 120.
- АПАНАСЕВИЧ В.И. См. Шевченко О.В.
- АРЕФЬЕВА О.Д., Сединкина Е.С., Земнухова Л.А., Смицких К.К. Эколого-экономическая оценка комплексной схемы переработки рисовой шелухи. № 6, с. 91.
- АСЕЕВА Т.А., Зенкина К.В., Ломакина И.В., Рубан З.С. Технологические и хлебопекарные свойства зерна яровой мягкой пшеницы. № 4, с. 14. Она же. См. Зенкина К.В.
- БАБИНЕЦ Л.Е. См. Тимошинов Р.В.
- БАДРЕДИНОВ З.Г. См. Гореликова Н.В.
- БАКУНИНА М.С., Пономарева А.Л., Дубовчук С.С., Еськова А.И., Шакиров Р.Б., Обжиров А.И. Особенности психрофильных и термофильных метанотрофных микроорганизмов. № 5, с. 43. Она же. См. Дубовчук С.С.
- БАРСУКОВА Е.Н., Клыков А.Г., Фисенко П.В., Боровая С.А., Чайкина Е.Л. Использование методов биотехнологии в селекции гречихи на Дальнем Востоке. № 4, с. 58.
- БАСАЙ З.В. См. Мороховец В.Н.
- БЕЗРУК М.Н., Ромашко Р.В., Кульчин Ю.Н. Детектирование слабых акустических полей с помощью волоконно-оптической измерительной системы для задач неразрушающей диагностики. № 3, с. 68.
- БЕЛОБЕЛЕЦКАЯ М.В., Стеблевская Н.И., Медков М.А. Комплексообразование РЗЭ с полидентатными органическими лигандами. № 6, с. 7.
- БЕЛОВ Е.А. См. Машталяр Д.В.
- БЕЛОЦИЦЕНКО Е.С. См. Кветкина А.Н.
- БЕЛЯЕВА Г.Н. См. Фокина Е.М.
- БЕРДНИКОВ Н.В. См. Штарев Д.С.
- БЕРЕЖНАЯ В.В. См. Быковская А.Н.
- БОВСУН М.А. См. Легкодимов А.А. Она же. См. Шакиров Р.Б.
- БОГАТОВ В.В. Из истории становления Дальневосточного научного центра АН СССР. № 5, с. 5.
- БОЙЧЕНКО Т.В. См. Христофорова Н.К.
- БОРИСОВ П.Б. См. Голубина О.А.
- БОРОВАЯ С.А. См. Барсукова Е.Н.
- БУДЯНСКИЙ М.В. См. Файман П.А.
- БУЗЬКО А.Н. См. Шукюрова Е.Б.
- БУЛГАКОВ В.П. См. Кульчин Ю.Н.
- БУРДУКОВСКИЙ М.Л., Перепелкина П.А., Голов В.И. Изменение агрофизических свойств залежных буроподзолистых почв Приморского края. № 1, с. 60. Он же. См. Голов В.И.
- БЫКОВ В.Г., Шестаков Н.В., Герасименко М.Д., Сорокин А.А., Коновалов А.В., Прытков А.С., Василенко Н.Ф., Сафонов Д.А., Коломиец А.Г., Серов М.А., Пупатенко В.В., Королев С.П., Верхотуров А.Л., Жижерин В.С., Рябинкин К.С. Единая сеть геодинамических наблюдений ДВО РАН: становление, десять лет развития, основные достижения. № 3, с. 5.
- БЫКОВСКАЯ А.Н., Сидоренко М.Л., Слепцова Н.А., Клыков А.Г., Бережная В.В., Колесникова Д.А. Применение агрономически ценных бактерий для повышения

- почвенного плодородия и урожайности ярового ячменя (*Hordeum vulgare* L.). № 1, с. 75.
- ВАЛИТОВ М.Г. См. Шакиров Р.Б.
- ВАСИЛЕНКО Н.Ф. См. Быков В.Г.
- ВАСИНА М.В., Жуковина М.Г. Пётр Фёдорович Бровка – путешественник, ученый, педагог. № 1, с. 153.
- ВЕРХОТУРОВ А.Л. См. Быков В.Г.
- ВОЙТ Е.И. См. Диденко Н.А.
- ВОСТРИКОВА С.С. См. Мороховец В.Н.
- ВЫСОЦКИЙ В.Л. См. Файман П.А.
- ВЯЛЫЙ И.Е. См. Филонина В.С.
- ГАЙНАТУЛИНА В.В., Хасбиуллина О.И. Эффективность применения биопрепаратов и фунгицидов в борьбе с ризоктониозом картофеля. № 4, с. 93.
- ГЕРАСИМЕНКО М.Д. См. Быков В.Г.
- ГНЕДЕНКОВ А.С., Синебрюхов С.Л., Филонина В.С., Машталяр Д.В., Егоркин В.С., Гнеденков С.В. Коррозионная деградация биорезорбируемого сплава Mg–0,8Ca в среде культивирования клеток млекопитающих. № 6, с. 41. ГНЕДЕНКОВ А.С. См. Филонина В.С.
- ГНЕДЕНКОВ С.В., Опра Д.П., Курявый В.Г., Синебрюхов С.Л., Соколов А.А., Неумоин А.И., Минаев А.Н., Сергиенко В.И. Анодные материалы на основе сульфата и оксисульфата свинца для литий-ионных аккумуляторов. № 3, с. 73. Он же. См. Гнеденков А.С. Он же. См. Машталяр Д.В. Он же. См. Филонина В.С.
- ГОЛОВ В.И., Бурдуковский М.Л., Иваненко Н.В., Попова Ю.А. Экологическое состояние пахотных почв Дальнего Востока и ближайшие перспективы их использования. № 1, с. 66. Он же. См. Бурдуковский М.Л.
- ГОЛУБИНА О.А., Передерина И.А., Тверякова Е.Н., Мирошниченко Ю.Ю., Курцевич Е.А., Борисов П.Б. Содержание биогенных микро- и макроэлементов (Zn, Co, Cr, Na, Ca, Fe) в эвтрофной торфяной залежи. № 3, с. 84.
- ГОЛЬЦОВА Д.О. См. Кульчин Ю.Н.
- ГОНЧАРУК В.К. См. Марченко Ю.В.
- ГОРБАТЕНКО Л.В. Состояние водопользования и качество водной среды в бассейне озера Ханка. № 3, с. 47.
- ГОРДЕЙЧУК Т.Н. См. Захарков С.П.
- ГОРЕЛИКОВА Н.В., Бадрединов З.Г., Максимов С.О., Попова Ю.В. Владимир Константинович Попов: увлеченный исследователь, талантливый педагог, замечательный человек. № 5, с. 142.
- ГРИГОРОВ Р.А. См. Христофорова Н.К.
- ГРИГОРЬЕВА Н.И. Исследование фенодат начала нереста и оседания приморского гребешка (*Mizuhorecten yessoensis* Jay, 1857) в бухте Миносок (залив Посьета, залив Петра Великого, Японское море). № 5, с. 138.
- ГУДИМЕНКО А.И. См. Журавлёв Ю.Н.
- ГУЗЕВ М.А. См. Журавлёв Ю.Н.
- ГУЛЬБИНА А.А., Кепель А.А. Дальневосточный морской заповедник: со дня основания до наших дней. № 2, с. 5. Она же. Морские охраняемые акватории Дальнего Востока: страницы истории. № 2, с. 53.
- ДАУТОВА Т.Н. Морские биологические исследования ННЦМБ ДВО РАН и ВАНТ: долговременное сотрудничество и новые перспективы. № 2, с. 19.
- ДАЯНОВА Г.И., Егорова И.К., Протопопова Л.Д., Никитина Н.Н., Крылова А.Н. Государственная поддержка воспроизводственных процессов в сельском хозяйстве Республики Саха (Якутия). № 4, с. 141.
- ДИДЕНКО Н.А., Войт Е.И., Саянкина К.А. Переход $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O$ в $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$ и характер структурных превращений. № 6, с. 61.

- ДОКУЧАЕВ Н.Е. См. Докучаева В.Б.
- ДОКУЧАЕВА В.Б., Докучаев Н.Е. Обнаружение ржавчинного гриба *Chrysomyxa woronini* Tranzsche в искусственных посадках елей на территории Магаданской области. № 3, с. 134.
- ДОЛГОРУК В.М. См. Кабанов В.В.
- ДУБКОВ А.А. См. Тимошинов Р.В.
- ДУБОВЧУК С.С., Пономарева А.Л., Бакунина М.С., Еськова А.И., Шакиров Р.Б., Обжиров А.И., Полоник Н.С. Биогеохимическая роль анаэробного окисления метана в морских донных отложениях и перспективы исследований бактериального фильтра в Южном океане. № 5, с. 32. Она же. См. Бакунина М.С.
- ЕГОРКИН В.С. См. Гнеденков А.С. Он же. См. Филонина В.С.
- ЕГОРОВА И.К. См. Даянова Г.И.
- ЕРМОЛЕНКО А.В., Попов А.Ф., Загней Е.В., Хомичук Т.Ф., Захарова Г.А., Нестерова Ю.В. Возбудители гельминтозов людей в Приморском крае. № 1, с. 97.
- ЕСЬКОВА А.И. См. Бакунина М.С. Она же. См. Дубовчук С.С. Она же. См. Шакиров Р.Б.
- ЖАДЬКО Е.А. См. Чусовитина С.В.
- ЖИЖЕРИН В.С. См. Быков В.Г.
- ЖУКОВИНА М.Г. См. Васина М.В.
- ЖУРАВЛЁВ Ю.Н., Гузев М.А., Гудименко А.И. Роль конверсии в становлении действительности. № 1, с. 46.
- ЗАГНЕЙ Е.В. См. Ермоленко А.В.
- ЗАХАРКОВ С.П., Лепская Е.В., Тепнин О.Б., Штрайхерт Е.А., Гордейчук Т.Н. Первичная продукция Авачинской бухты летом 2017 г. № 1, с. 83.
- ЗАХАРОВ Ю.Д. См. Худик В.Д.
- ЗАХАРОВА Г.А. См. Ермоленко А.В.
- ЗВОЛИМБОВСКАЯ М.П. См. Шепель О.Л.
- ЗЕМНУХОВА Л.А. См. Арефьева О.Д.
- ЗЕНКИНА К.В., Асеева Т.А. Яровое тритикале – перспективная культура для Дальнего Востока. № 4, с. 8. Она же. См. Асеева Т.А.
- ЗИАТДИНОВ А.М. Спектроскопия комбинационного рассеяния наноразмерных сотовидных углеродных структур. № 6, с. 27.
- ЗИАТДИНОВ А.М. См. Саенко Н.С.
- ИВАНЕНКО Н.В. См. Голов В.И.
- ИВАНОВ М.В. См. Легкодимов А.А. Он же. См. Шакиров Р.Б.
- ИВАНОВ Р.В. См. Пак М.Н.
- ИВАШОВ П.В. А.С. Хоментовский – выдающийся ученый и организатор академической науки на Дальнем Востоке России. № 1, с. 146.
- ИГНАТЬЕВА Л.Н. См. Марченко Ю.В.
- ИЗОСОВ Л.А., Кульков Н.П. Геология раннего–среднего палеозоя Япономорской зоны перехода континент–океан (обзор). Ч. 2. № 3, с. 31.
- ИМШИНЕЦКИЙ И.М. См. Филонина В.С.
- КАБАНОВ В.В., Руднев В.С., Недозоров П.М., Пивоваров Д.С., Федосевич Н.И., Долгоруков В.М. Композиционный способ наплавки. Оборудование, технология, примеры внедрения. № 1, с. 32.
- КАЛГИН В.Ю. См. Шакиров Р.Б.
- КАРПЕНКО М.А. См. Колзунова Л.Г.
- КАРПЕЦ О.В., Юрченко Е.С. Анализ подходов к развитию высокоскоростного железнодорожного сообщения в развивающихся странах (на примере Индии). № 1, с. 127.
- КАРТАВЦЕВ Ю.Ф. Становление и развитие генетики в Институте биологии моря ДВО РАН и на Дальнем Востоке России. № 2, с. 28.
- КАРТАВЦЕВА И.В. См. Маслова И.В.

- КАЧУР А.Н. Морские охраняемые районы Северо-Западной Пацифики: современное состояние, планы управления и стратегии развития. № 4, с. 151.
- КВЕТКИНА А.Н., Савельев П.А., Майорова А.С., Мордухович В.В., Питрук Д.Л., Шелехов В.А., Белощиценко Е.С., Скрипцова А.В., Шилов В.А., Климович А.А., Колесникова С.А., Юрченко А.Н. Экспедиция № 56 в Охотское море и северо-западную часть Тихого океана на НИС «Академик Опарин» (июнь–август 2019 г.). № 2, с. 130.
- КЕПЕЛЬ А.А. См. Гульбина А.А.
- КИСЕЛЬ А.А. См. Цыбульская О.Н.
- КИЩЕНКО В.Н. См. Кузьмицкая Г.А.
- КЛИМОВИЧ А.А. См. Кветкина А.Н.
- КЛЫКОВ А.Г. См. Барсукова Е.Н. Он же. См. Быковская А.Н. Он же. См. Тимошинов Р.В.
- КЛЮЧНИКОВ М.Т. См. Ключникова Н.Ф.
- КЛЮЧНИКОВА Н.Ф. Дальневосточный научно-исследовательский институт сельского хозяйства: основные достижения. № 4, с. 5. Она же, Ключников М.Т. Профилактика скрытого эндометрита коров на молочных фермах Хабаровского края. № 4, с. 41.
- КОБЗАРЬ А.Д. См. Христофорова Н.К.
- КОДИРОВА Г.А. См. Низкий С.Е.
- КОЛЕСНИКОВА Д.А. См. Быковская А.Н.
- КОЛЕСНИКОВА С.А. См. Кветкина А.Н.
- КОЛЗУНОВА Л.Г., Щитовская Е.В., Карпенко М.А., Родзик И.Г. Потенциостатическое формирование композита полимер/наночастицы серебра. № 1, с. 26.
- КОЛОМИЕЦ А.Г. См. Быков В.Г.
- КОМОЛЫХ В.О. См. Шепель О.Л.
- КОНОВАЛОВ А.В. См. Быков В.Г.
- КОРДАБОВСКИЙ В.Ю. Сорт картофеля нового поколения Зоя. № 4, с. 121.
- КОРОЛЕВ С.П. См. Быков В.Г.
- КОСТЮК А.В. См. Лукачева Н.Г.
- КОЧНЕВА М.Б. Продуктивный потенциал и питательная ценность сортов клевера лугового в условиях Камчатского края. № 4, с. 116.
- КРУЧИНКИНА Т.В. Влияние продолжительности скармливания йодсодержащего препарата глубокостельным коровам на иммунобиохимический статус новорожденных телят. № 4, с. 136.
- КРЫЛОВА А.Н. См. Даянова Г.И.
- КРЫЛОВА Н.В. См. Мищенко Н.П.
- КСЕНИК Т.В. См. Цыбульская О.Н.
- КУБАНКОВА Г.В. См. Низкий С.Е.
- КУЗЬМИН Ю.Д., Сахно В.Г. Происхождение воды и ее роль в эволюции Земли. № 2, с. 115.
- КУЗЬМИЦКАЯ Г.А., Шестопалова Г.Е. Влияние гидротермических факторов на фенотипический состав сортопопуляции огурца Наследник. № 4, с. 28. Она же, Кищенко В.Н., Свядкова Р.У. Сравнительная оценка новых генотипов картофеля из коллекции генетических ресурсов ВИР в условиях муссонного климата Приамурья. № 4, с. 34.
- КУЛИКОВА Н.Е., Чернобровина А.Г., Роева Н.Н., Попова О.Ю. Исследования конформационных изменений в молекуле фермента под действием тепловой обработки в присутствии ионов некоторых металлов. № 5, с. 133.
- КУЛЬКОВ Н.П. См. Изосов Л.А.
- КУЛЬЧИН Ю.Н., Булгаков В.П., Гольцова Д.О., Субботин Е.П. Оптогенетика растений – светорегуляция генетического и эпигенетического механизмов управления онтогенезом. № 1, с. 5. Он же. См. Безрук М.Н.

- КУРЦЕВИЧ Е.А. См. Голубина О.А.
- КУРЯВЫЙ В.Г. См. Гнеденков С.В.
- КУШАЕВА Е.Ж. См. Тимошинов Р.В.
- ЛЕ ДЫК АНЬ. См. Шакиров Р.Б.
- ЛЕБЕДЕВ Е.Б. См. Раевская Е.Г.
- ЛЕВЕНЕЦ И.Р. См. Нестерова С.В. Она же. См. Раевская Е.Г.
- ЛЕГКОДИМОВ А.А., Бовсун М.А., Швалов Д.А., Мишукова Г.И., Иванов М.В., Липинская Н.А., Шаповалова М.В., Шиянов А.Г. Предварительные результаты комплексных океанографических и геофизических наблюдений на профиле залив Петра Великого–Цусимский пролив (Японское море, октябрь 2019 г.). № 3, с. 59. Он же. См. Шакиров Р.Б.
- ЛЕПСКАЯ Е.В. См. Захаров С.П.
- ЛИ Н.С. См. Шакиров Р.Б.
- ЛИПИНСКАЯ Н.А. См. Легкодимов А.А. Она же. См. Шакиров Р.Б.
- ЛОБАНОВ В.Б. См. Трусенкова О.О.
- ЛОБКИНА В.А. См. Михалев М.В.
- ЛОМАКИНА И.В. См. Асеева Т.А.
- ЛОСЕВ О.В. Содержание тяжелых металлов и нефтепродуктов в донных отложениях залива Углового (залив Петра Великого, Японское море). № 5, с. 104.
- ЛУКАЧЕВА Н.Г., Костюк А.В. Устойчивость ежовников к гербициду Цитадель в посевах риса в Приморском крае. № 4, с. 100.
- ЛУКАШИНА А.А. См. Наумова Л.И. Она же. См. Шукюрова Е.Б.
- ЛУКЪЯНОВ П.А. См. Шевченко О.В.
- ЛЫСЕНКО Е.В. См. Чернова Е.Н.
- МАЙОРОВА А.С. См. Кветкина А.Н.
- МАКСЕЕВ Д.С. См. Шакиров Р.Б.
- МАКСИМОВ С.О. См. Гореликова Н.В.
- МАЛИНОВСКИЙ А.И. Палеозойские и раннемезозойские терригенные отложения юго-западного Приморья: вещественный состав и происхождение. № 5, с. 51.
- МАНЬКО Ю.И. Хабаровский съезд лесных чинов – важный этап в развитии самобытного дальневосточного лесоведения. № 2, с. 150.
- МАРКИНА Ж.В. Рост и физиологическое состояние морских зеленых микроводорослей *Chlorella minutissima* и *Tetraselmis striata* в условиях загрязнения среды обитания медью. № 1, с. 90.
- МАРЧЕНКО Ю.В., Игнатьева Л.Н., Масленникова И.Г., Гончарук В.К. Формирование стекол и стеклокерамик в системе $\text{TeO}_2\text{--BaZrF}_6\text{--NaPO}_3$. № 6, с. 50.
- МАСЛЕННИКОВА И.Г. См. Марченко Ю.В.
- МАСЛОВА И.В., Картавцева И.В. Уточнения по видовому составу герпетофауны Дальневосточного морского заповедника. № 2, с. 80.
- МАШТАЛЯР Д.В., Надараи К.В., Белов Е.А., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Изменение свойств композиционных покрытий в ходе климатических испытаний в камере соляного тумана. № 6, с. 84. Он же. См. Гнеденков А.С. Он же. См. Филонина В.С.
- МЕДКОВ М.А. См. Белобелецкая М.В. Он же. См. Шевченко О.В.
- МЕЛЬНИКОВА Т.В. См. Рафальский С.В.
- МИНАЕВ А.Н. См. Гнеденков С.В.
- МИРОШНИЧЕНКО Ю.Ю. См. Голубина О.А.
- МИХАЛЕВ М.В., Лобкина В.А. Учет стратиграфии снежного покрова при анализе пространственного распределения загрязнителей, аккумулированных в снеге (Южно-Сахалинск). № 5, с. 95.
- МИШУКОВА Г.И. См. Легкодимов А.А.

- МИЩЕНКО Н.П., Федореев С.А., Крылова Н.В., Стоник В.А. Молекулярно-биологические и биомедицинские исследования в ДВО РАН. Новые результаты и дальнейшие перспективы изучения морских природных соединений. № 6, с. 109.
- МОРДУХОВИЧ В.В. См. Кветкина А.Н.
- МОРОХОВЕЦ В.Н., Штерболова Т.В., Мороховец Т.В., Вострикова С.С., Басай З.В., Скорик Н.С. Эффективность последовательного применения гербицида Флекс с граминицидами в посевах сои. № 4, с. 106.
- МОРОХОВЕЦ Т.В. См. Мороховец В.Н.
- НАДАРАИЯ К.В. См. Машталяр Д.В. Он же. См. Филонова В.С.
- НАУМОВА Л.И., Лукашина А.А. Влияние нетрадиционной кормовой добавки на продуктивные качества кур-несушек. № 4, с. 53.
- НГУЕН ЧУН ТХАНЬ. См. Шакиров Р.Б.
- НЕДОЗОРОВ П.М. См. Кабанов В.В.
- НЕСТЕРОВА С.В., Левенец И.Р., Раевская Е.Г. Новые находки сосудистых растений на супралиторали острова Попова (залив Петра Великого, Японское море). № 3, с. 126.
- НЕСТЕРОВА Ю.В. См. Ермоленко А.В.
- НЕУМОИН А.И. См. Гнеденков С.В.
- НЕХАЙЧЕНКО Д.В. Модульная структура соцветий гортензии (*Hydrangea* L.): особенности цветения и качества пыльцы. № 2, с. 108.
- НИЗКИЙ С.Е., Кодирова Г.А., Кубанкова Г.В. Особенности калибровочных уравнений для ИК-сканеров при определении аминокислотного состава белков сои. № 4, с. 131.
- НИКИТИНА Н.Н. См. Даянова Г.И.
- НИКИШИН В.П. Конференция «Школа по теоретической и морской паразитологии». № 2, с. 147.
- ОБЖИРОВ А.И. См. Бакунина М.С. Он же. См. Дубовчук С.С. Он же. См. Шакиров Р.Б.
- ОДИНЦОВА Н.А. См. Хайтлина С.Ю.
- ОКУЛОВ А.К. См. Шакиров Р.Б.
- ОПРА Д.П. См. Гнеденков С.В.
- ОСТАПЕНКО Д.С. Определение рения в углеродистых породах и породах с органической матрицей методом ИСП-МС. № 1, с. 115.
- ПАВЛОВ В.Ф. См. Цыбульская О.Н.
- ПАВЛОВА Г.Ю. См. Семкин П.Ю.
- ПАК М.Н., Иванов Р.В., Хомподоева У.В. Оценка жирокислотного состава кормовых трав тебеневочных пастбищ Центральной и Северо-Восточной Якутии. № 4, с. 125.
- ПАНКРАТОВ Н.Р. См. Шевченко О.В.
- ПЕРЕДЕРИНА И.А. См. Голубина О.А.
- ПЕРЕПЕЛКИНА П.А. См. Бурдуковский М.Л.
- ПЕРФИЛЬЕВ А.В. См. Цыбульская О.Н.
- ПИВОВАРОВ Д.С. См. Кабанов В.В.
- ПИТРУК Д.Л. См. Кветкина А.Н.
- ПОЛОНИК Н.С. См. Дубовчук С.С.
- ПОЛЯКОВА Н.В. См. Чусовитина С.В.
- ПОНОМАРЕВА А.Л. См. Бакунина М.С. Она же. См. Дубовчук С.С.
- ПОПОВ А.Ф. См. Ермоленко А.В.
- ПОПОВА О.Ю. См. Куликова Н.Е.
- ПОПОВА Ю.А. См. Голов В.И.
- ПОПОВА Ю.В. См. Гореликова Н.В.
- ПРАНЦ С.В. См. Файман П.А.
- ПРИПАЧКИН Д.А. См. Файман П.А.
- ПРОТОПОПОВА Л.Д. См. Даянова Г.И.

- ПРОШКИНА З.Н. См. Шакиров Р.Б.
- ПРЫТКОВ А.С. См. Быков В.Г.
- ПУПАТЕНКО В.В. См. Быков В.Г.
- ПШЕНИЧНИКОВ Б.Ф., Пшеничникова Н.Ф., Якшина А.С. Влияние пирогенного фактора на содержание тяжелых металлов в буроземах побережья юго-востока Приморья. № 3, с. 93.
- ПШЕНИЧНИКОВА Н.Ф. См. Пшеничников Б.Ф.
- РАЕВСКАЯ Е.Г., Левенец И.Р., Лебедев Е.Б. История изучения бентосной флоры и фауны Дальневосточного морского заповедника (залив Петра Великого Японского моря). № 2, с. 59. Она же. См. Нестерова С.В.
- РАЗАНЦВЕЙ Д.Р. См. Фокина Е.М.
- РАФАЛЬСКАЯ О.М. См. Рафальский С.В.
- РАФАЛЬСКИЙ С.В., Рафальская О.М., Мельникова Т.В. Результаты сравнительной оценки сортов картофеля по урожайности и параметрам адаптивности в условиях Приамурья. № 4, с. 81.
- РОДЗИК И.Г. См. Колзунова Л.Г.
- РОЕВА Н.Н. См. Куликова Н.Е.
- РОМАШКО Р.В. См. Безрук М.Н.
- РУБАН З.С. См. Асеева Т.А.
- РУДНЕВ В.С. См. Кабанов В.В.
- РЯБИНКИН К.С. См. Быков В.Г.
- САВЕЛЬЕВ П.А. См. Кветкина А.Н.
- САГАЛАЕВ С.Г. См. Семкин П.Ю.
- САЕНКО Н.С., Зиатдинов А.М. Аппроксимация профилей рентгеновской дифракции термически восстановленных наноструктурированных производных оксида графена. № 6, с. 17.
- САЛДИН В.И., Суховой В.В. Термодинамические свойства додекагидро-клозо-додекабората 2,4,6-триамино-1,3,5-триазина. № 6, с. 56.
- САМУТЕНКО Л.В. Зависимость продуктивности однолетних кормовых культур от степени интенсивности системы удобрения и уровня плодородия лугово-дерновой почвы острова Сахалин. № 4, с. 74.
- САФОНОВ Д.А. См. Быков В.Г.
- САХНО В.Г. См. Кузьмин Ю.Д.
- САЯНКИНА К.А. См. Диденко Н.А.
- СВАДКОВА Р.У. См. Кузьмицкая Г.А.
- СЕДИНКИНА Е.С. См. Арефьева О.Д.
- СЕМКИН П.Ю., Тищенко П.П., Тищенко П.Я., Павлова Г.Ю., Сагалаев С.Г., Ходоренко Н.Д., Шкирникова Е.М., Швецова М.Г. Характеристика продукционно-деструкционных процессов в эстуариях рек Уда и Усалин (Охотское море) в период летнего паводка. № 2, с. 88.
- СЕРГИЕНКО В.И., Штец М.Б. 100 лет Тихоокеанской научной ассоциации. № 6, с. 124. Он же. См. Гнеденков С.В.
- СЕРОВ М.А. См. Быков В.Г.
- СИДОРЕНКО М.Л. См. Быковская А.Н.
- СИНЕБРЮХОВ С.Л. См. Гнеденков А.С. Он же. См. Гнеденков С.В. Он же. См. Машталяр Д.В. Он же. См. Филонина В.С.
- СКОРИК Н.С. См. Мороховец В.Н.
- СКРИПЦОВА А.В. См. Кветкина А.Н.
- СЛЕПЦОВА Н.А. См. Быковская А.Н.
- СМИЦКИХ К.К. См. Арефьева О.Д.
- СОКОЛ-КУТЫЛОВСКИЙ О.Л., Тягунов Д.С. Регистрация вариаций геомагнитного поля магнитомодуляционным датчиком. № 3, с. 25.

- СОКОЛОВ А.А. См. Гнеденков С.В.
СОРОКИН А.А. См. Быков В.Г.
СТЕБЛЕВСКАЯ Н.И. См. Чусовитина С.В. Она же. См. Белобелецкая М.В.
СТОНИК В.А. См. Мищенко Н.П.
СТОРОЖЕНКО А.В. См. Шакиров Р.Б.
СУББОТИН Е.П. См. Кульчин Ю.Н.
СУХОВЕЙ В.В. См. Салдин В.И.
СУЧКОВ С.Н. Влияние электроточковых характеристик процесса формирования на свойства ПЭО-покрытий, получаемых на магниевом сплаве МА8 в потенциодинамическом режиме. № 6, с. 116.
СЪЕДИН В.Т. См. Шакиров Р.Б.
ТАНАНАЕВ И.Г. См. Шевченко О.В.
ТВЕРЯКОВА Е.Н. См. Голубина О.А.
ТЕЛЕГИН Ю.А. См. Шакиров Р.Б.
ТЕПНИН О.Б. См. Захарков С.П.
ТИМОШИНОВ Р.В., Бабинец Л.Е., Кушаева Е.Ж., Дубков А.А., Клыкков А.Г. Влияние агротехнических приемов и плодородия почвы на урожайность сои сорта Муссон в условиях Приморского края. № 4, с. 67.
ТИЩЕНКО П.П. См. Семкин П.Ю.
ТРУСЕНКОВА О.О., Лобанов В.Б. 26-я Международная конференция Тихоокеанского конгресса морских наук и технологий (РАСОН-2019). № 2, с. 138.
ТЯГУНОВ Д.С. См. Сокол-Кутыловский О.Л.
УЛЕЙСКИЙ М.Ю. См. Файман П.А.
ФАЙМАН П.А., Будянский М.В., Улейский М.Ю., Пранц С.В., Высоцкий В.Л., Припачкин Д.А. Моделирование распространения радиоактивного загрязнения в Уссурийском заливе в первые сутки после ядерной аварии в бухте Чажба в августе 1985 г. № 5, с. 18.
ФЕДОРЕЕВ С.А. См. Мищенко Н.П.
ФЕДОСЕВИЧ Н.И. См. Кабанов В.В.
ФИЛОНИНА В.С., Надараи К.В., Гнеденков А.С., Имшинецкий И.М., Машталар Д.В., Вялый И.Е., Егоркин В.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Ускоренные климатические испытания композиционных покрытий на сплаве алюминия АМг3 в условиях соляного тумана. № 6, с. 78. Она же. См. Гнеденков А.С.
ФИЛЬШТЕЙН А.П. См. Шевченко О.В.
ФИСЕНКО П.В. См. Барсукова Е.Н.
ФОКИНА Е.М., Беляева Г.Н., Разанцев Д.Р. Признаковая коллекция сои как основа для создания сортов нового поколения. № 4, с. 86.
ХАЙТЛИНА С.Ю., Одинцова Н.А. Развитие клеточных технологий в Институте биологии моря ДВО РАН. № 2, с. 47.
ХАМАГАНОВА Т.Н. Получение и свойства поликристаллов CdV_4O_{11} , легированных ионами Cr^{3+} . № 3, с. 79.
ХАСБИУЛЛИНА О.И. См. Гайнатулина В.В.
ХИСАМУТДИНОВ А.А. Геолог Эдуард Анерт: «держаться возможно ближе к истине». № 3, с. 153.
ХОДОРЕНКО Н.Д. См. Семкин П.Ю.
ХОМИЧУК Т.Ф. См. Ермоленко А.В.
ХОМПОДОЕВА У.В. См. Пак М.Н.
ХРИСТОФОРОВА Н.К., Бойченко Т.В., Кобзарь А.Д. Гидрохимическая и микробиологическая оценка современного состояния вод залива Восток. № 2, с. 64. Она же, Кобзарь А.Д., Григоров Р.А. Уссурийский залив: загрязнение прибрежных вод тяжелыми металлами и его оценка с использованием бурных водорослей. № 3, с. 116.

- ХУДИК В.Д., Захаров Ю.Д. Анализ и ревизия миоценовых бореальных фаун двустворчатых моллюсков Южного Сахалина. № 5, с. 68.
- ЦЫБУЛЬСКАЯ О.Н., Ксеник Т.В., Кисель А.А., Юдаков А.А., Перфильев А.В. Доработка технологических узлов опытно-промышленной установки для обезвреживания опасных отходов производства. № 1, с. 38. Она же, Ксеник Т.В., Юдаков А.А., Кисель А.А., Павлов В.Ф. Экспериментальное получение олеофильных материалов на основе отходов рудного сырья. № 6, с. 99.
- ЧАЙКИНА Е.Л. См. Барсукова Е.Н.
- ЧЕРНОБРОВИНА А.Г. См. Куликова Н.Е.
- ЧЕРНОВА Е.Н., Лысенко Е.В. Биомониторинг тяжелых металлов на южном участке Дальневосточного морского заповедника. № 2, с. 73.
- ЧЕРНЫШЕВ А.В. «Биота российских вод Японского моря»: история издательского проекта (2004–2014 гг.). № 2, с. 37.
- ЧУСОВИТИНА С.В., Стеблевская Н.И., Полякова Н.В., Жадько Е.А. Распределение микроэлементов в органах и тканях трех видов камбал залива Петра Великого (Японское море). № 6, с. 70.
- ШАКИРОВ Р.Б., Ли Н.С., Обжиров А.И., Валитов М.Г., Съедин В.Т., Телегин Ю.А., Прошкина З.Н., Окулов А.К., Стороженко А.В., Иванов М.В., Швалов Д.А., Легкодимов А.А., Еськова А.И., Липинская Н.А., Бовсун М.А., Максеев Д.С., Калгин В.Ю., Якимов Т.С., Нгуен Чун Тхань, Ле Дык Ань. Комплексная российско-вьетнамская геолого-геофизическая и океанографическая экспедиция в Южно-Китайское море (НИС «Академик М.А. Лаврентьев», рейс 88, 2019 г.). № 3, с. 138. Он же. См. Бакунина М.С. Он же. См. Дубовчук С.С.
- ШАПОВАЛОВА М.В. См. Легкодимов А.А.
- ШВАЛОВ Д.А. См. Легкодимов А.А. Он же. См. Шакиров Р.Б.
- ШВЕЦОВА М.Г. См. Семкин П.Ю.
- ШЕВЧЕНКО О.В., Медков М.А., Апанасевич В.И., Лукьянов П.А. Обзор по контрастным гибридным наноразмерным препаратам на основе тантала, висмута и железа для диагностики и терапии рака. № 2, с. 97. Он же, Панкратов Н.Р., Фильштейн А.П., Медков М.А., Апанасевич В.И., Тананаев И.Г., Лукьянов П.А. Молекулярные комплексы хлорина Е6 и европия для радиофотодинамической терапии. № 2, с. 103.
- ШЕЕНКО П.С. Влияние катастрофического наводнения 2013 г. на флору амурской поймы в окрестностях г. Комсомольск-на-Амуре. № 5, с. 116.
- ШЕЛЕХОВ В.А. См. Кветкина А.Н.
- ШЕПЕЛЬ О.Л., Комолых В.О., Зволимбовская М.П. Характерные особенности сортов сои хабаровской селекции. № 4, с. 20.
- ШЕСТАКОВ Н.В. См. Быков В.Г.
- ШЕСТОПАЛОВА Г.Е. См. Кузьмицкая Г.А.
- ШИЛОВ В.А. См. Кветкина А.Н.
- ШИХОВА Н.С. Анализ функциональной эффективности зеленых насаждений в структуре городского озеленения Владивостока. № 3, с. 103.
- ШИЯНОВ А.Г. См. Легкодимов А.А.
- ШКИРНИКОВА Е.М. См. Семкин П.Ю.
- ШТАРЕВ Д.С., Штарева А.В., Бердников Н.В. О перспективах фотокаталитического восстановления металлов из природных и техногенных растворов. № 5, с. 125.
- ШТАРЕВА А.В. См. Штарев Д.С.
- ШТЕРБОЛОВА Т.В. См. Мороховец В.Н.
- ШТЕЦ М.Б. См. Сергиенко В.И.
- ШТРАЙХЕРТ Е.А. См. Захаров С.П.
- ШУКЮРОВА Е.Б., Лукашина А.А., Бузько А.Н. Генетическая характеристика голштинского крупного рогатого скота по ДНК-микросателлитам. № 4, с. 47.

ШУЛЬКИН В.М. Влияние межгодовой изменчивости речного стока на донные отложения эстуария р. Раздольная (Приморский край). № 5, с. 81.
ЩИТОВСКАЯ Е.В. См. Колзунова Л.Г.
ЮДАКОВ А.А. См. Цыбульская О.Н.
ЮРЧЕНКО А.Н. См. Кветкина А.Н.
ЮРЧЕНКО Е.С. См. Карпец О.В.
ЯКИМОВ Т.С. См. Шакиров Р.Б.
ЯКШИНА А.С. См. Пшеничников Б.Ф.
ЯРОЩУК Е.И. Рудные корки возвышенности Шевалдина и горы Петра Великого (Центральная котловина Японского моря). № 1, с. 138.

Авторский указатель статей, опубликованных в 2020 году. № 6, с. 147.

[От главного редактора]. № 6, с. 5.

Правила для авторов. № 1, с. 157.

*Подписка на журнал «Вестник Дальневосточного отделения РАН»
принимается всеми отделениями «Роспечати» с любого номера.
Индекс 70193.*

*Полнотекстовые варианты статей можно найти в Интернете:
<http://elibrary.ru/issues.asp?id=2774>*

Ответственные за номер В.И. Сергиенко, С.Ю. Братская
Номер подготовили к печати В.С. Жердев,
С.А. Машкин, Л.А. Русова, В.Е. Старовойтова, Т.А. Третьякова
Компьютерный набор Г.А. Веренцовой
Компьютерная верстка И.В. Миромановой
Корректор Л.И. Горбулина
Переводчик Е.В. Фёдорова

Адрес редакции:
690091 Владивосток,
ул. Светланская, 50, к. 51,
тел. (423)222-25-88
E-mail: vestnikdvo@hq.febras.ru
<http://www.vestnikdvo.ru>

Издатели:

ФГБУ Дальневосточное отделение РАН
690091 Владивосток, ул. Светланская, 50.
Тел. +7(423)222-25-28

ФГБУНО Центральная научная библиотека ДВО РАН
690022 Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159.
Тел. +7(423)231-78-38

ИП Сердюк Оксана Александровна
690065 Владивосток, ул. Стрельникова, 12-87.
Тел. +79147102232. E-mail: oksanaserdiuk62@gmail.com

Отпечатано в ООО «ПСИ95»
Владивосток, ул. Русская, 65, корпус 10

Выход в свет 24.12.2020 г.
Формат 70 × 108/16
Печать офсетная
Усл. печ. л. 13,7
Уч.-изд. л. 12,42
Тираж 300 экз. Заказ ИВ 000000
Цена свободная

Свидетельство Роскомнадзора о регистрации ПИ № ФС77-75560 от 12.04.2019 г.