

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

1 (227). 2023

СОДЕРЖАНИЕ

Ю.Н. Кульчин – главный редактор журнала «Вестник ДВО РАН»	5
Науки о Земле и окружающей среде	
В.А. СТЕПАНОВ, А.В. МЕЛЬНИКОВ. Перспективы Соловьевского золоторудного центра Приамурской золотоносной провинции	6
Д.С. ТЯГУНОВ. Методика оцифровки данных магнитотеллурического зондирования с бумажного фотоносителя	21
З.А. АТАЕВ. Энергетическое пространство Сахалинской области	30
В.Д. ХУДИК. Двустворчатые моллюски курабийской свиты юго-западного Сахалина	44
Е.Н. МАЛЫШЕВА, Т.А. ПУНИНА. Новые находки сфинктозоа в Южном Приморье (гора Фланговая, Артемовский район)	59
Химические науки	
Р.Л. ДАВИДОВИЧ. Структурная деполимеризация фторида титана(IV) – основа образования комплексных фторидов титана(IV)	66
И.М. ИМШИНЕЦКИЙ, К.В. НАДАРАИЯ, Д.В. МАШТАЛЯР, В.В. КАШЕПА, М.А. ПЯТКОВА, А.И. ПЛЕШКОВА, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, С.В. ГНЕДЕНКОВ. Электрохимические и механические свойства ПЭО-покрытий, содержащих нанотрубки галлуазита	78
Т.Н. ХАМАГАНОВА. Бораты LiMBO_3 ($M = \text{Cd}, \text{Zn}$): синтез, строение и перспективы применения	93
И.С. ЧЕМАКИНА, Н.А. ДЕВЛЕШОВА, Е.В. АНДРУСЕНКО. Получение альтернативного вида топлива на нефтегазоконденсатных месторождениях: водород	112
Сельскохозяйственные науки	
С.С. ДИКУНИНА, Т.В. МИЛЛЕР. Антибактериальная активность настойки куркумы и йодопирона	122
А.А. ЖДАНОВА, М.Б. КОЧНЕВА. Адаптивность кормовых культур в условиях Камчатского края	129
Точка зрения	
Т.Р. КИЛЬМАТОВ. Освоение острова Русский (Японское море) и необходимость возведения искусственно-го канала бухта Новик – Уссурийский залив	139
Ученые Дальнего Востока	
В.И. РОСЛИКОВА. «В упорных поисках природы скрытой сути...»: памяти заслуженного деятеля науки РСФСР Ю.А. Ливеровского	145
Юбилей	
Академику РАН Ю.Н. Кульчину – 70 лет. <i>Р.В. РОМАШКО, О.Т. КАМЕНЕВ, О.Б. ВИТРИК</i>	153
Правила для авторов	158

Главный редактор вице-президент РАН академик РАН Ю.Н. КУЛЬЧИН

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 |
| 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 | – директор 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 Н.А. ГОРЯЧЕВ | – директор Северо-Восточного комплексного научно-исследовательского института им. Н.А. Шило ДВО РАН, Магадан |
| акад. РАН М.А. ГУЗЕВ | – директор Института прикладной математики ДВО РАН, Владивосток |
| акад. РАН Г.И. ДОЛГИХ | – директор 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 | – научный руководитель 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 |
| акад. РАН А.Г. КЛЫКОВ | – зав. отделом Федерального научного центра агробιοтехнологий Дальнего Востока им. А.К. Чайки, Усурийск |
| акад. РАН Н.Н. КРАДИН | – директор Института истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока ДВО РАН, Владивосток |
| чл.-корр. РАН П.В. КРЕСТОВ | – директор Ботанического сада-института ДВО РАН, Владивосток |
| чл.-корр. РАН С.П. КРЫЖАНОВСКИЙ | – заместитель председателя 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 |
| чл.-корр. РАН 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 |
| чл.-корр. РАН С.В. ПРАНЦ | – зав. отделом Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичёва ДВО РАН, Владивосток |
| акад. РАН В.И. СЕРГИЕНКО | – советник 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 | – научный руководитель 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

1 (227). 2023

CONTENTS

Yu.N. Kulchin – chief Editor of «Vestnik of the Far East Branch of the Russian Academy of Sciences»	5
Earth and environmental sciences	
V.A. STEPANOV, A.V. MELNIKOV. Prospects of the Solovyev gold mining center of the Amur gold-bearing province	6
D.S. TYAGUNOV. Method of digitization of magnetotelluric sounding data from a paper photocarrier	21
Z.A. ATAEV. Energy space of the Sakhalin Region	30
V.D. KHUDIK. Bivalve mollusks from the Kurasiyskaya Formation in the Southwest Sakhalin	44
E.N. MALYSHEVA, T.A. PUNINA. New finds of sphinctozoans in South Primorye (Mount Flangovaya, Artemovskiy district)	59
Chemical sciences	
R.L. DAVIDOVICH. Structural depolymerization of titanium(IV) fluoride – the basis of formation fluoride complexes of titanium(IV)	66
I.M. IMSHINETSKIY, K.V. NADARAIA, D.V. MASHTALYAR, V.V. KASHEPA, M.A. PIATKOVA, A.I. PLESHKOVA, S.L. SINEBRYUKHOV, S.V. GNEDENKOV. Electrochemical and mechanical properties of the PEO coatings containing halloysite nanotubes	78
T.N. KHAMAGANOVA. Borates LiMBO ₃ (M = Cd, Zn): synthesis, structure and prospects for applications	93
I.S. CHEMAKINA, N.A. DEVLESHOVA, E.V. ANDRUSENKO. Extraction of an alternative type of fuel at the oil/gas-condense field: hydrogen	112
Agricultural sciences	
S.S. DIKUNINA, T.V. MILLER. Antibacterial activity of Turmeric and Iodopyrone tincture	122
A.A. ZHDANOVA, M.B. KOCHNEVA. Adaptability of forage crops in the conditions of the Kamchatka Territory	129
Point of view	
T.R. KILMATOV. Russky Island (Sea of Japan) urbanization and the necessity to build an artificial chanel between Novik and Ussuri Bays	139
Scientists of the Far East	
V.I. ROSLIKOVA. “In persistent search for the nature of the hidden essence...”: in memory of Honored Scientist of the RSFSR Yu.A. Liverovskiy	145
Anniversaries	
Academician of RAS Yu.N. Kulchin has reached the age of 70. R.V. ROMASHKO, O.T. KAMENEV, O.B. VITRIK	153
Rules for the authors	158

Chief Editor Yu.N. KULCHIN, Academician of RAS, 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 |
| 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 | – Director, 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 | – Research Supervisor, 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 | – Director, 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 |
| N.A. GORYACHEV, Academician of RAS | – Director, N.A. Shilo North-East Interdisciplinary Scientific Research Institute FEB RAS, Magadan |
| 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 |
| A.G. KLYKOV, Academician of RAS | – Head of the Department, Federal Scientific Center of Agrobiotechnology in the Far East named after A.K. Chaika, Ussuriysk |
| N.N. KRADIN, Academician of RAS | – Director, Institute of History, Archaeology and Ethnography of the Peoples of the Far East, FEB RAS, Vladivostok |
| P.V. KRESTOV, Corresponding Member of RAS | – Director, Botanical Garden-Institute, FEB RAS, Vladivostok |
| S.P. KRYZHANOVSKIY, Corresponding Member of RAS | – Deputy Chairman of 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, Corresponding Member of RAS | – 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, Corresponding Member of RAS | – Head of the Department, V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, Vladivostok |
| V.I. SERGIENKO, Academician of RAS | – Advisor of 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 | – Research Supervisor, Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity, FEB RAS, Vladivostok |

Ю.Н. Кульчин – главный редактор журнала «Вестник ДВО РАН»



Постановлением президиума ДВО РАН № 52 от 10 ноября 2022 г. главным редактором журнала «Вестник ДВО РАН» назначен вице-президент РАН, председатель ДВО РАН академик РАН Юрий Николаевич Кульчин, сменивший на этом посту академика РАН Валентина Ивановича Сергиенко, который руководил журналом в течение 20 лет.

Юрий Николаевич Кульчин – выдающийся физик и организатор науки, крупный специалист в области фотоники нано- и микроструктур и нанотехнологий, лазерной физики, оптической обработки информации и оптических измерений. Он является председателем двух докторских диссертационных советов и членом девяти редакционных коллегий отечественных и зарубежных научных журналов.

Имеет звания «Заслуженный деятель науки Российской Федерации», «Почетный работник высшего профессионального образования». Его научная и научно-организационная деятельность отмечена медалями ордена «За заслуги перед Отечеством» II и I степени.

С научной биографией Ю.Н. Кульчина можно ознакомиться на с. 153–157.

Редколлегия и редакция журнала желают Юрию Николаевичу дальнейших творческих успехов в его многогранной деятельности на благо науки.

Научная статья

УДК 553.411 (571.61)

DOI: 10.37102/0869-7698_2023_227_01_1

EDN: AFWEKT

Перспективы Соловьевского золоторудного центра Приамурской золотоносной провинции

В.А. Степанов✉, А.В. Мельников

Виталий Алексеевич Степанов

доктор геолого-минералогических наук, профессор, главный научный сотрудник
Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН, Петропавловск-
Камчатский, Россия
vitstepanov@yandex.ru
<http://orcid.org/0000-0002-7028-3662>

Антон Владимирович Мельников

кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник
Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия
melnikov_anton1972@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0001-9102-653X>

Аннотация. Приведено описание Соловьевского золоторудного центра Приамурской золотоносной провинции. В состав центра входят рудно-россыпные узлы Янканской и Желтулакской металлогенических зон провинции. С начала золотодобычи в конце XIX в. здесь добыто около 53 т рудного золота. Соотношение добычи рудного и россыпного золота, равное 1:6, свидетельствует о значительных перспективах выявления новых золоторудных месторождений. Перспективы Соловьевского золоторудного центра заключаются в доизучении выявленных проявлений золото кварцевой, золотосульфидно-кварцевой, золото-полиметаллической, а также золоторудной (карлинский тип) формаций.

Ключевые слова: золоторудный центр, провинция, металлогеническая зона, месторождение, проявление

Для цитирования: Степанов В.А., Мельников А.В. Перспективы Соловьевского золоторудного центра Приамурской золотоносной провинции // Вестн. ДВО РАН. 2023. № 1. С. 6–20.
http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_1.

Prospects of the Solovyev gold mining center of the Amur gold-bearing province

V.A. Stepanov, A.V. Melnikov

Vitaly A. Stepanov

Doctor of Sciences in Geology and Mineralogy, Professor, Chief Researcher
Scientific and Research Geotechnological Center, FEB RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky,
Russia

vitstepanov@yandex.ru

<http://orcid.org/0000-0002-7028-3662>

Anton V. Melnikov

Candidate of Sciences in Geology and Mineralogy, Leading Researcher
Institute of Geology and Nature Management, FEB RAS, Blagoveshchensk, Russia

melnikov_anton1972@mail.ru

<http://orcid.org/0000-0001-9102-653X>

Abstract. The description of the Solovyev gold mining center of the Amur gold-bearing province is given. The center includes ore-placer nodes of the Yankan and Jeltulak metallogenic zones of the province. Since the beginning of gold mining at the end of the XIX century, about 53 tons of ore gold have been mined here. The ratio of ore and placer gold production, equal to 1:6, indicates significant prospects for the identification of new gold deposits. The prospects of the Solovyev gold mining center are the additional study of the identified manifestations of gold-quartz, gold-sulfide-quartz, gold-polymetallic, as well as gold-mercury (Karlin type) formations.

Keywords: gold ore center, province, metallogenic zone, deposit, manifestation

For citation: Stepanov V.A., Melnikov A.V. Prospects of the Solovyev gold mining center of the Amur gold-bearing province. *Vestnik of the FEB RAS*. 2023;(1):6-20. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_1.

Введение

Приамурская золотоносная провинция, в пределах которой начиная с 1867 г. извлечено около 1300 т рудного и россыпного золота, является одной из крупнейших в России [1]. До начала XXI в. в ней превалировала добыча россыпного золота, количество которого в целом в два-три раза превышало запасы рудного. Но затем вследствие истощения россыпей, с одной стороны, и начала эксплуатации крупных месторождений (Покровское, Пионер и др.) – с другой, в балансе золотодобычи начала преобладать доля рудного золота. Чтобы сохранить эту тенденцию, необходимо наращивать сырьевую базу золоторудных месторождений провинции, которая в настоящее время невелика.

Наиболее продуктивные золоторудные месторождения, расположенные главным образом в центральной, приядерной части провинции, образуют три исторически сложившихся центра рудной золотодобычи – Соловьевский (Западный), Гонжинский (Юго-западный) и Токурский (Восточный) [2]. Эти центры близки к определению промышленно-сырьевых узлов [3] в пределах Приамурской золотоносной провинции, которая в этом случае выступает в качестве минерально-сырьевого золотоносного центра. Среди них выделяется

Соловьевский центр. В его пределах впервые в провинции началась добыча россыпного золота (1867 г.), а в 1884 г. было открыто первое золоторудное Джалиндинское (Кировское) месторождение. Высокое отношение добычи россыпного золота к рудному (6:1) свидетельствует о значительных перспективах выявления новых золоторудных месторождений в центре.

Цель работы – определение перспектив золотого оруденения Соловьевского золоторудного центра в ближайшем будущем. Основные задачи – обобщение и анализ закономерностей размещения и условий формирования золоторудных месторождений, а также выявление продуктивных, в том числе новых, типов золотого оруденения.

Геолого-структурное положение Соловьевского центра

В административном плане Соловьевский золоторудный центр относится к Сквородинскому и Тындинскому районам западной части Амурской области. Его площадь составляет ~16 000 км². В состав центра входят рудно-россыпные узлы Янканской и большей части Джелтулакской металлогенических зон Приамурской золотоносной провинции. В геолого-структурном плане Соловьевский центр приурочен к сочленению сближенной системы Северо-Тукурингского и Южно-Тукурингского региональных разломов, разделяющих основные геоблоки Приамурья – Алдано-Становой, Монголо-Охотский и Амурский с зоной Джелтулакского разлома. Последний разделяет Алдано-Становой геоблок на Селенгино-Становую и Джугджуро-Становую части (рис. 1).

Янканская зона, в которой находятся (с запада на восток) Уркинский, Березитовый и Соловьевский рудно-россыпные узлы (РРУ), занимает юго-западную часть Соловьевского центра. Она приурочена к зонам почти параллельных сближенных региональных разломов – Северо-Тукурингского и Южно-Тукурингского. В северной части зоны между Северо-Тукурингским и Джелтулакским разломами располагается Селенгино-Становая часть Алдано-Станового геоблока, сложенная гнейсами и кристаллосланцами преимущественно архейского возраста, прорванными гранитоидными интрузиями широкого возрастного диапазона – от архея и протерозоя до мезозоя. Южнее, между Северо-Тукурингским и Южно-Тукурингским разломами, узкой полосой протягивается Монголо-Охотский геоблок, выполненный вулканогенно-осадочными и терригенными породами, метаморфизованными в фации зеленых сланцев. Их возраст меняется от рифея до раннего палеозоя. К югу от Южно-Тукурингского разлома располагается Амурский геоблок. Он сложен главным образом терригенно-карбонатными осадками раннего и среднего палеозоя, прорванными интрузиями и дайками раннего мела. Вдоль Южно-Тукурингского разлома располагаются впадины с терригенными осадками юрского возраста.

Джелтулакская металлогеническая зона, вмещающая Уркиминский, Хорогочинский, Джелтулакский, Талгинский, Успенковский и Золотогорский РРУ, расположена в северо-восточной части Соловьевского центра. Зона вытянута в северо-западном субширотном направлении на 390 км при ширине порядка 80–90 км. В геолого-структурном отношении она приурочена к шовной зоне Джелтулакского и сопряженного с ним Пригиллоуского разломов. С востока металлогеническая зона ограничена Унахинским разломом северо-западной ориентировки, западный фланг зоны выклинивается в районе ветвления Джелтулакского разлома на Бурпалинский и Тугурчанский. Рудоконтролирующий зону Джелтулакский разлом разделяет Селенгино-Становой и Джугджуро-Становой геоблоки Становой складчато-глыбовой области [4]. Зона разлома имеет древнее, раннедокембрийское заложение. В конце раннего протерозоя в ней в условиях растяжения заложилась рифтогенные прогибы, выполненные осадочными и вулканогенно-осадочными породами желтулакской и удоканской серий. Разлом характеризуется длительным развитием, проявленным в протерозое (магматизм, коллизия, рифтогенез), палеозое (магматизм) и мезозое (магматизм, поперечные и продольные сдвиги) и представляет собой систему разломов общей мощностью 10–20 км сдвигового, сбросо-сдвигового и надвигового типов.

Золотоносность центра

В составе Соловьевского центра находятся 7 эксплуатировавшихся в разное время золоторудных месторождений – Березитовое, Одолго, Кировское, Соловьевское, Шахта Мосина, Успенское и Золотая Гора, а также сравнительно недавно разведанное небольшое месторождение Снежинка (см. таблицу). По уровню золотодобычи среди них выделяется среднее по добыче золота Березитовое месторождение, остальные – мелкие. Всего из них извлечено 52,8 т золота. Добыча золота в этом центре началась в 1890 г. (месторождение Кировское) и продолжается в настоящее время (месторождения Березитовое, Соловьевское). Гораздо больше золота извлечено из россыпей РРУ Соловьевского центра, т: Березитовый – 47,5, Уркиминский – 30,1, Соловьевский – 200,0, Успенский – 24,4 и Золотогорский – 18,4, всего 320,4 т [5], поэтому Соловьевский золоторудный центр является существенно россыпным. Отношение добычи россыпного золота к рудному равно 6:1, что свидетельствует о значительных перспективах центра по выявлению новых золоторудных месторождений.

Золоторудные месторождения Соловьевского центра

Но-мер*	Месторожде-ние	Годы открытия (освоения)	Кол-во добы-того золота, т	Золоторудная формация	Тип рудных тел	Среднее содер-жание золота, г/т
1	Березитовое	1932 (2007–2021)	34,3	Золото-полиметаллическая	Зоны прожилково-вкрапленной минерализации	3,0
2	Одолго	1959 (2007–2009)	0,5	Золотокварцевая	Залежь метасоматитов	6,3
3	Кировское	1884 (1890–1917, 1932–1962)	9,7	Золотосульфидно-кварцевая	Жильная система	8,5
4	Соловьевское	2014 (2015–2021)	5,2	«-»	Зоны прожилково-вкрапленной минерализации	3,7
5	Шахта Мосина	1912 (1912)	0,1	«-»	То же	85
6	Успенское	1916 (1917–1931)	1,0	Золотокварцевая	«-»	12,0
7	Золотая Гора	1917 (1917–1922)	2,0	«-»	Жильная система	7,1
8	Снежинка	1969	–	Золотосульфидно-кварцевая	Зоны прожилковой минерализации	3,5

*См. рис. 2.

Примечание. Прочерк – нет добычи золота.

Как следует из таблицы, в Соловьевском золоторудном центре присутствуют месторождения трех формаций: золотосульфидно-кварцевой (4 месторождения), золотокварцевой (3) и золотополиметаллической (1). По запасам и уровню золотодобычи выделяются Березитовое месторождение золотополиметаллической, Кировское – золотосульфидно-кварцевой и Золотая Гора – золотокварцевой формаций. Они могут быть эталонными в пределах Соловьевского золоторудного центра при проведении дальнейших прогнозных и поисковых работ. Ниже приведено краткое описание месторождений.

Березитовое золотополиметаллическое месторождение одноименного РРУ расположено в нижнем течении р. Хайкта, крупного правого притока р. Большой Ольдой. Оно представлено крупной крутонаклонной зоной рудоносных метасоматитов в

позднепалеозойских порфировидных гранодиоритах Хайктинско-Орогжанского массива. В плане зона имеет сложную линзовидную форму, субмеридиональное простирание и крутое падение ($70-75^\circ$) в юго-западном направлении (рис. 2), ее длина достигает 950 м. Мощность зоны меняется от 110 м в центральной части до 10–15 м – в северной. Зона объединяет два крутонаклонных уплощенных воронкообразных тела – Центральное и Северное, сопряженных вблизи поверхности, но выклинивающихся с глубиной. Осевые части тел приурочены к узлам пересечения субмеридиональной зоны с разрывными нарушениями субширотного направления.

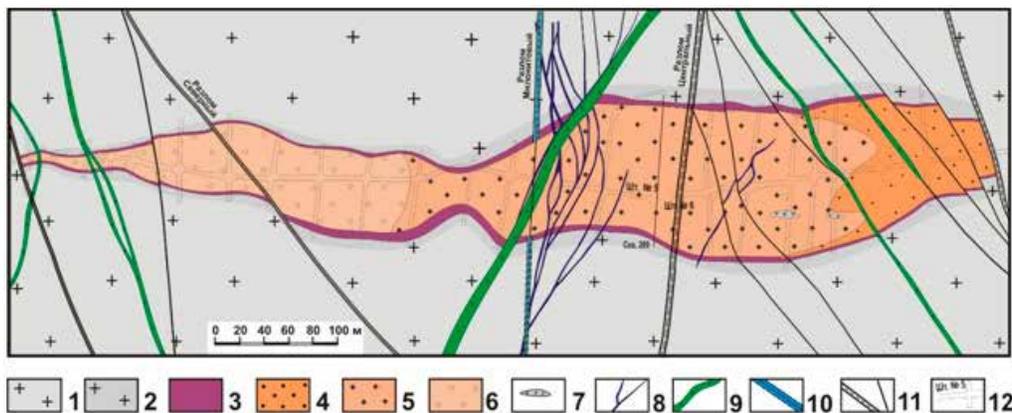


Рис. 2. Геологический план рудной зоны Березитового месторождения на горизонте +676 м (по материалам геологической службы ПГО «Дальгеология»).

1 – позднепалеозойские порфировидные гранодиориты и граниты; 2 – метасоматически измененные порфировидные гранодиориты и граниты; 3–6 – метасоматиты: гранат–ортоклаз–биотит–плагиоклаз–мусковит–кварцевые (3), турмалин–гранат–ортоклаз–мусковит–кварцевые (4), турмалин–гранат–мусковит–кварцевые (5); турмалин–гранат–кварц–мусковитовые (6); 7 – реликты гранодиоритов; 8 – дайки метапорфиритов; 9 – пострудные дайки спессаритов и диоритовых порфиритов; 10 – зона катаклазированных и милонитизованных гранитов с сульфидной минерализацией; 11 – тектонические нарушения: а – зоны дробления пород, б – разломы; 12 – подземные разведочные горные выработки

Рудовмещающие породы представлены мусковит-кварцевыми метасоматитами с существенными (до 6 %) количествами граната и турмалина. Эти минералы находятся в метасоматитах в виде неравномерно рассеянной порфиробластической вкрапленности. Реже в составе метасоматитов встречаются ортоклаз, хлорит, Zn-хлорит, биотит, анортит, цинковая шпинель (железистый ганит), титанит, циркон, эпидот, алланит, монацит-(Ce), пренит, фторапатит, флюорит, графит, гротит, червандонит-(Ce) [6].

Промышленное золотоносное рудное тело не имеет четких геологических границ. К нему отнесена обогащенная полиметаллической минерализацией основная часть метасоматической зоны, где, по данным разведочного опробования, содержания золота достигают установленных кондиций. На поверхности рудное тело оконтурено в виде единой полосы субмеридионального простирания, приуроченной к осевой части зоны метасоматитов.

К основным рудным минералам на месторождении относятся галенит, сфалерит, пирит, пирротин и магнетит. Второстепенные и редкие минералы руд представлены марказитом, халькопиритом, арсенопиритом, ильменитом, мышьяксодержащим пиритом, леллингитом, самородным золотом, самородным висмутом, аргентитом, шеелитом, молибденитом, маложелезистым сфалеритом, теллуридами Au, Ag и Pb (петцит, калаверит, гессит, алтаит) и др. Из вторичных минералов отмечаются ярозит, лимонит, гидрогетит, малахит, мелантерит, ковеллин, халькантил, англезит, церуссит и смитсонит [7]. Мощность зоны окисления на месторождении незначительная, не превышает 5–7 м.

Полезными компонентами руд Березитового месторождения являются золото, серебро, свинец, цинк и кадмий. Средние содержания этих компонентов в рудах месторождения составляют: Au – 3 г/т, Ag – 14,3 г/т, Pb – 0,57 %, Zn – 0,93 %. В отдельных участках рудного тела максимальные содержания достигают: Au – 365 г/т, серебра – 231 г/т, цинка – 10 %, свинца – 9 %.

На месторождении проявлено два типа золотосодержащих руд, существенно различающихся по структурной позиции, минеральному составу и степени золотоносности [7]. Они выделены в самостоятельные минеральные комплексы – золотополиметаллический и золоторудный. Образования золотополиметаллического комплекса представлены золотосодержащими полиметаллическими рудами центральной и северной частей зоны (со средними содержаниями Au от 1 до 4 г/т), которые локализованы в метасоматитах в виде рудного штокверка. Руды сложены крупнозернистыми гранобластовыми агрегатами сфалерита и галенита с неравномерно распределенной более мелкозернистой массой пирита, пирротина и халькопирита. К образованиям золоторудного комплекса отнесены жильные и прожилковые типы рудсульфидного, турмалинового, турмалин-кварцевого, кварц-сульфидного, кварц-гранатового и кварц-гранат-сульфидного состава, которые занимают секущее положение по отношению к рудам золотополиметаллического комплекса. Они развиты на месторождении весьма незначительно, однако с ними на месторождении связаны аномально высокие концентрации Au – от десятков до первых сотен граммов на тонну.

В рудах обоих золотоносных комплексов месторождения отмечается наличие нескольких генераций самородного золота [8]. По морфологическим особенностям выделяются три группы. Первая, наиболее распространенная, разновидность самородного золота представлена ксеноморфными, зернистыми, каплевидными и комковидными зернами, часто со сложной бугристой неровной поверхностью, а также уплощенно вытянутыми агрегатами, вторая – весьма мелкими каплевидными и тонкопластинчатыми выделениями размером менее 50 мкм. Третья, наиболее редкая, разновидность самородного золота характеризуется сложными ажурными выделениями, монокристаллами с четкими гранями, дендритоидами.

По данным 244 определений, проведенных методом атомной абсорбции для отдельных золотинок, выделенных из различных типов руд, средняя проба золота месторождения равна 861 при интервале колебаний 666–999. Широкий интервал изменчивости пробы золота, обусловленный наличием низко- и высокопробных индивидов, сохраняется на уровне минеральных комплексов, минеральных ассоциаций и даже в пределах одного образца руд, в котором интервал колебаний пробы золота иногда составляет более 300 единиц. По данным спектрального анализа, в самородном золоте месторождения установлены следующие элементы-примеси (в мас. %): Cu – 0,001–0,04, Sb – 0,007–0,1, Fe – 0,03–0,6, Sn – 0,001–0,3, Hg – 0,001–0,08.

По данным микрорентгеноспектрального анализа, интервал колебаний пробы золота Березитового месторождения более значителен и оценивается в пределах 345–1000 ‰, средняя проба – 781 ‰. Выделяются три основные разновидности золота. Первая представлена агрегатами электрума (400–600 ‰), вторая – относительно низкопробного золота (600–800 ‰), третья – преимущественно высокопробного и весьма высокопробного золота (800–1000 ‰). Последняя разновидность золота преобладает в рудах, причем основной интервал значений пробы находится в промежутке 900–950 ‰.

Изотопное $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ датирование двух образцов рудоносных метасоматитов Березитового месторождения было произведено в Институте геологии и минералогии СО РАН [9]. Получены следующие датировки: гранат-кварц-мусковит-серицит-калишпатовые метасоматиты – $129,7 \pm 3,2$ – $127,3 \pm 4,4$ млн лет, мусковит-кварц-серицитовые метасоматиты – $132 \pm 2,9$ – $131,3 \pm 2,3$ млн лет. Таким образом, установлен раннемеловой готерив-барремский изотопный возраст раннего золотополиметаллического комплекса месторождения. Верхней возрастной границей считается изотопный возраст пострудных даек спессартинов, определенный К-г методом в 107 ± 4 млн лет.

Кировское (Джалиндинское) золотосульфидно-кварцевое месторождение Соловьевского РРУ находится в верховьях р. Джалинда. Оно было открыто старателями в 1884 г. при отработке россыпи в долине р. Джалинда. В дореволюционное время месторождение частично эксплуатировалось, но сведений об общем количестве добытого металла за этот период не сохранилось. В 1930–1931 гг. была произведена разведка Джалиндинского месторождения, после чего началась добыча золота Соловьевским приисковым управлением треста Амурзолото. В 1934 г. было закончено строительство фабрики для извлечения рудного золота. В 1935 г. руднику присвоили имя С.М. Кирова, а месторождение переименовали в Кировское. С 1934 по 1961 г. из него добыто 9,4 т золота при среднем его содержании в руде 8,5 г/т. После этого месторождение было законсервировано. Государственным балансом на 1.01.2009 г. учтены запасы золота категории C_1 – 409 кг, категории C_2 – 2323 кг, забалансовые запасы в количестве 821 кг. Прогнозные ресурсы золота категории P_1 составляют 10 т при среднем содержании 7 г/т.

В геолого-структурном плане Кировское месторождение приурочено к эндо- и экзоконтакту Джалиндинской интрузии гранитов и гранодиоритов верхнеамурского раннемелового комплекса, прорывающей терригенные толщи Стрелкинской приразломной впадины (рис. 3). Оруденение представлено золотоносными кварцевыми и сульфидно-кварцевыми жилами и жильно-прожилковыми зонами. Большинство исследователей формирование Кировского месторождения генетически связывает с внедрением Джалиндинской интрузии. Но рудоносная система состоит из двух рудно-магматических пучков, состоящих из даек различного состава и парагенетически сопряженных с ними золотоносных кварцевых и сульфидно-кварцевых жил субширотного и северо-восточного направления, совпадающих с простиранием главных разрывных нарушений. Эпицентр рудно-магматической системы находится в истоках руч. Правая Джалинда, на южной окраине Джалиндинской интрузии [8].

На месторождении известно, по разным источникам, от 310 до 500 золоторудных жил, из которых разведана 71, эксплуатировалась на золото 31 жила (А.В. Зуев и др., 1996 г.). Наиболее богатые рудные тела располагаются на пересечении разломов северо-восточной и субширотной ориентировки. Выделены два типа рудных тел: золотосульфидно-кварцевые жилы и жильно-прожилковые зоны субширотного простирания; малосульфидные золотокварцевые жилы северо-восточной ориентировки. Золотосульфидно-кварцевые жилы и жильно-прожилковые зоны находятся преимущественно в южной части месторождения. Они сложены кварцем, карбонатами, серицитом и сульфидами, количество которых нередко достигает 10–15 %. Среди них преобладают сфалерит, галенит и халькопирит. Золото мелкое и тонкое, его проба составляет 850–864 ‰. Околорудные изменения представлены березитизацией и аргиллизацией. Во вторую группу входят основные рудные тела – протяженные (400–650 м), прослеженные на глубину до 350 м кварцевые жилы мощностью от 0,1–0,3 до 3–4 м. Вмещающие породы березитизированы. Из жильных минералов преобладает кварц, менее развиты карбонаты, полевой шпат и серицит. Среди рудных минералов, количество которых не превышает 3–5 %, преобладают пирит, арсенопирит, висмутин, халькопирит и золото. Реже встречаются сфалерит, галенит, блеклые руды, магнетит, буланжерит, молибденит, шеелит и самородный висмут. Золото свободное, крупных размеров, нередко наблюдаются самородки массой до 10–15 г; проба его высокая – 924–953 ‰ [10].

Более поздними исследованиями выявлена трехстадийная модель последовательности формирования золотосодержащих минеральных ассоциаций в рудах Кировского месторождения. В первую стадию отлагались шеелит-сульфидно-кварцевые руды, среди которых выделены молибденит-шеелит-кварцевая и шеелит-халькопирит-кварцевая ассоциации. Во вторую стадию формировались сульфидно-кварцевые руды, представленные пирит-арсенопирит-кварцевой, халькопирит-карбонатно-кварцевой и золото-висмутин-кварцевой ассоциациями. В третью стадию образовались жилы и микропрожилки с $Cu-Ni$ - и $Sb-Co$ -минерализацией, пространственно ассоциирующие с дайками долеритов.

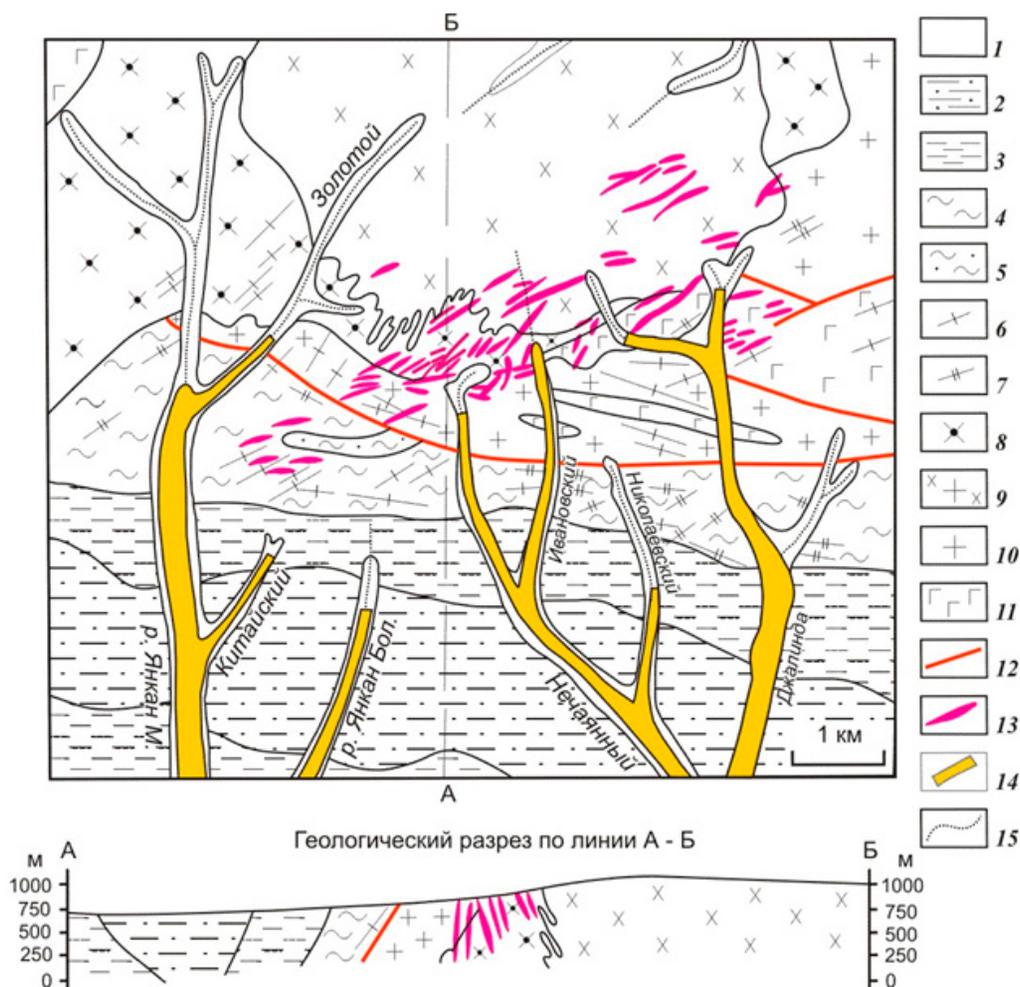


Рис. 3. Кировское золоторудное месторождение [11].

1 – аллювиальные пески, галечники, гравий голоцена; 2–3 – стрелкинская толща: 2 – верхняя пачка (конгломераты и гравелиты с прослоями песчаников и алевролитов), 3 – нижняя пачка (песчаники с прослоями углистых алевролитов); 4–5 – долохитская толща: 4 – верхняя пачка (песчаники и алевролиты с прослоями туфогенных конгломератов, гравелитов и туфов риодацитов), 5 – нижняя пачка (песчаники и углистые алевролиты), 6–7 – дайки нижнего мела: 6 – диоритовые порфириды, 7 – гранодиорит-порфиры; 8–9 – верхнеамурский комплекс нижнего мела: 8 – гранодиориты второй фазы, 9 – кварцевые монзониты и кварцевые диориты первой фазы; 10 – граниты и гранодиориты верхнего архея; 11 – габбро, габбро-анортозиты, анортозиты нижнего архея; 12 – разломы; 13 – золоторудные жилы; 14 – россыпи золота; 15 – водотоки

Они сложены пентландит-халькопирит-кварцевой и арсенопирит-глаукоdot-кварцевой ассоциациями. Самородное золото представлено тремя генерациями. Первая, высокопробная генерация самородного золота (проба более 900 ‰) наиболее распространена в рудах месторождения и пространственно ассоциирует с ранней висмут-теллуридной минерализацией. Вторая генерация золота (проба от 750 до 850 ‰) связана с халькопирит-блеклорудной минерализацией. Третья, низкопробная (менее 700 ‰) генерация самородного золота установлена только в рудах, где проявлена сложная полиметалльная Co-Ni-Cu-Ag-Sb-минерализация [12].

Изотопный возраст золотого оруденения определен Rb/Sr-методом по рудосопровождающим минералам (серицит, кальцит) продуктивных стадий минерализации в лаборатории изотопной геологии Всероссийского научно-исследовательского геологического института им. А.П. Карпинского (ВСЕГЕИ) на масс-спектрометре МИ-1201Т. Образцы

для исследования были отобраны по жилам № 232, Немецкой и Толстой. Изохроны рудосопровождающих минералов укладываются в интервал 131–126 млн лет. Средний их возраст равен 128,3 млн лет, что отвечает готеривскому ярусу раннего мела [13]. Этот возраст практически совпадает с изотопным возрастом пород Джалиндинского гранитного интрузива, определенным U-Pb методом по цирконам в $125,44 \pm 0,69$ млн лет [14].

Месторождение Золотая Гора золотокварцевой формации Золотогорского РРУ расположено на хр. Тукурингра, в истоках р. Хугдер. Месторождение открыто старателями в 1917 г. при отработке россыпи левой вершины руч. Тальцовый. Оно представлено серией золотоносных кварцевых, карбонатно-кварцевых и кварц-полевошпатовых жил. Золотое оруденение локализуется среди толщи биотитовых, двуслюдяных гнейсов и амфиболитов, приурочено к зоне диафтореза и окварцевания северо-западного простирания. Длина зоны 3 км, мощность 200 м. Гнейсы и золотоносные кварцевые жилы прорваны позднемезозойскими дайками микродиоритов, фельзит-порфиров и сиенит-порфиров (рис. 4). В лежачем боку зона вмещает 6 согласных и секущих кварцевых, карбонатно-кварцевых и кварц-полевошпатовых жил мощностью 0,3–0,6 м. Жилы состоят из стекловидного кварца, полевого шпата, содержат прожилки и линзы кальцита, включения обломков вмещающих пород. Вмещающие породы в контактах с жилами серицитизированы, окварцованы и сульфидизированы. Среди рудных минералов в жилах преобладает пирит (5–15 %), реже встречаются пирротин, халькопирит, галенит, молибденит и золото.

Золото в кварце мелкой и средней крупности, иногда встречались небольшие самородки разнообразной формы с округлыми очертаниями и блестящей, как бы оплавленной поверхностью. В сланцах и диафоритах золото находится в виде тонких листочков и скорлупок. Результаты изучения размеров и форм выделений самородного золота в рудах месторождения изложены в публикации [15]. Установлено, что золото месторождения – от весьма мелкого (0,1–0,25 мм) до мелкого (0,25–1 мм), средней крупности (1–2 мм) и крупного (>2 мм). Преобладает золото

средней крупности (44,21 %) и крупное (34,76 %). Золотины изометричной, удлиненной и уплощенной форм, среди кристаллических форм встречаются ромбододекаэдры, кубооктаэдры и сочетания кубооктаэдра и ромбододекаэдра. Проба высокая (900–950) и весьма высокая (951–998). Среди примесей выявлены медь, железо и марганец. В другой публикации [16] отмечается высокая проба золота месторождения – 964,3 ‰. Среди примесей установлены (в г/т): Cu – 740, Te – 360, Fe – 150 и Mn – 11.

Верхняя часть месторождения до глубины 25–40 м расположена в зоне интенсивного окисления. Продукты окисления с богатым золотом накапливались в полостях, образуя линзы и карманы. Охристая сыпучка зоны окисления являлась основным объектом добычи. Из охристых гнезд добывались крупные зерна золота и небольшие (до 1,5 г) самородки. Кроме того, отрабатывались наиболее богатые участки кварцевых и карбонатно-кварцевых жил с видимым золотом, местами вмещающие окварцованные диафориты.

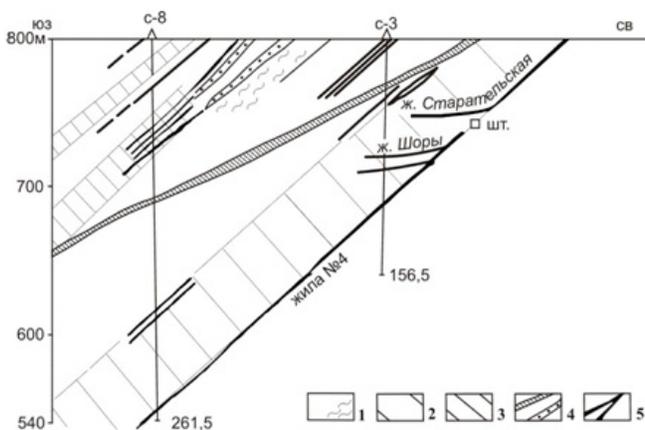


Рис. 4. Разрез месторождения Золотая Гора (по: Г.К. Цивелев, 1960 г.). 1 – биотитовые и двуслюдяные гнейсы с зонами диафоритов, 2 – пакчи переслаивания гнейсов и амфиболитов, 3 – биотит-амфиболовые гнейсы и амфиболиты, 4 – дайки микродиоритов (а), фельзитов и сиенит-порфиров (б), 5 – золоторудные жилы

Повышенные содержания золота приурочены к участкам жил на контактах с амфиболитами и графитсодержащими гнейсами. Содержание золота в окисленных рудах достигало 20 и даже 60 кг/т. Среднее содержание золота в первичных рудах 7,1 г/т (жила Шоры).

Изотопный возраст золотого оруденения определен Rb-Sr-методом в лаборатории изотопной геологии ВСЕГЕИ на приборе МИ-1201Т. Анализ подвергались полевые шпаты из золотоносных жил. В результате получена изохрона возрастом 155 ± 7 млн лет, что соответствует границе киммериджского и оксфордского веков верхнеюрской эпохи [17].

Перспективы Соловьевского центра на рудное золото

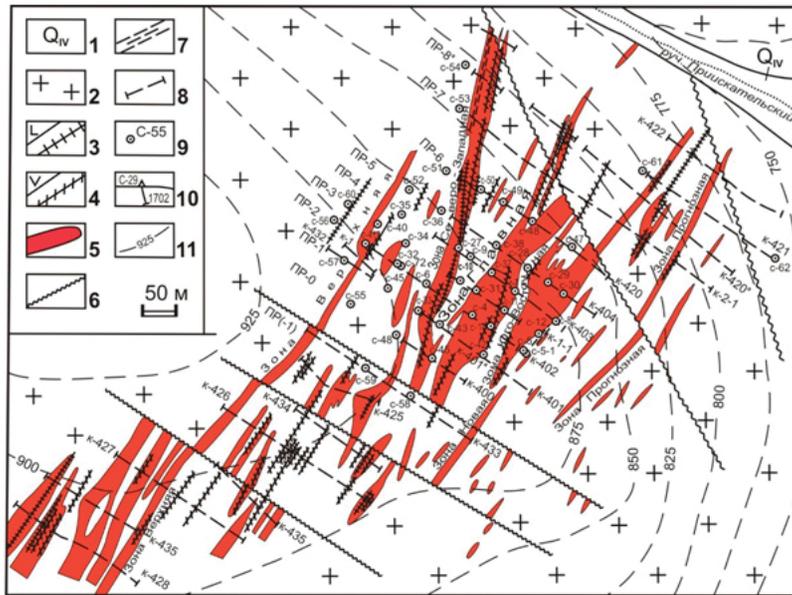
В пределах Соловьевского центра находятся в эксплуатации месторождения Березитовое золотополиметаллической и Соловьевское золотосульфидно-кварцевой формаций. Небольшим резервом с запасами около 2 т золота является месторождение Снежинка. Дальнейшие перспективы центра связаны с выявлением новых месторождений, доизучением и переоценкой известных в пределах центра разнообразных проявлений золота, в том числе карлинского типа золотортутной формации.

Месторождение Снежинка расположено в бассейне р. Урка (правый приток р. Амур), в 32 км севернее железнодорожной станции Ерофей Павлович Транссибирской магистрали. Основную часть площади месторождения занимают лейкократовые граниты и граносиениты, которые на западе прорывают биотит-роговообманковые граниты и гранодиориты, а на юге – диориты и габбро-диориты юрского возраста. Юрские гранитоиды внедрены в вулканогенно-осадочные породы, представленные покровными порфирами, туфолавами, туффитами и туфоосадочными породами. В зоне контакта гранитов и вулканитов находятся рудоносные субвулканические сиенит-порфиры и граносиенит-порфиры. Они повсеместно окварцованы, хлоритизированы, серицитизированы, гидрослюдизированы, сульфидизированы и березитизированы. С березитами связано золотое оруденение (рис. 5).

Рудными телами являются зоны прожилкового окварцевания и минерализованные линейные зоны динамометаморфизма, иногда карбонатно-кварцевые жилы. Руды на 98–99 % состоят из кварца, слюдисто-гидрослюдистых образований, полевых шпатов и карбонатов. Количество рудных минералов не превышает 2,1 %. Среди них отмечаются пирит, халькопирит, арсенопирит, галенит и сфалерит. Золото от тонкого и мелкого до крупного. Золотины имеют изометричную, неправильную, уплощенно-удлиненную с ветвистыми отростками и компактную форму. Проба меняется от 682–772 до 849 %.

Перспективы выявления новых месторождений связаны в первую очередь с доизучением и переоценкой 128 известных в пределах центра проявлений золота. Из них 58 проявлений являются представителями золотокварцевой формации, 22 – золотосульфидно-кварцевой и 8 – золотополиметаллической. Проявления других формаций единичны: золотосульфидная – 4, золотортутная – 4, золоторедкометалльная – 2, золотосеребряная – 1, золотосурьмяная – 1, золото-медно-молибден-порфиновая – 1. Сравнительный анализ проявлений и эталонных месторождений Соловьевского золоторудного центра позволил выделить наиболее перспективные.

Из проявлений золотополиметаллической формации наибольший интерес представляют Аэродромное, Иншуты и Кварцитовое Березитового, Багдыглия Джелтулакского, Курбатовское и Фарт Талгинского, Эврика Успеновского и Махтинское Золотогорского рудно-россыпных узлов. К перспективным проявлениям золотосульфидно-кварцевой формации отнесены Светлое Уркинского, Береговое, Фланговое, Иличинское и Монго Березитового, Кашинское Соловьевского, Кипучее и Иличинское Джелтулакского, Софийское и Островное Талгинского рудно-россыпных узлов. Проявления золотокварцевой формации преобладают на площади Соловьевского центра. В большинстве случаев они представлены отдельными слабо изученными кварцевыми жилами и не имеют большого промышленного значения ввиду малых параметров рудных тел. Но некоторые из них могут быть



Геологический разрез по профилю № 3

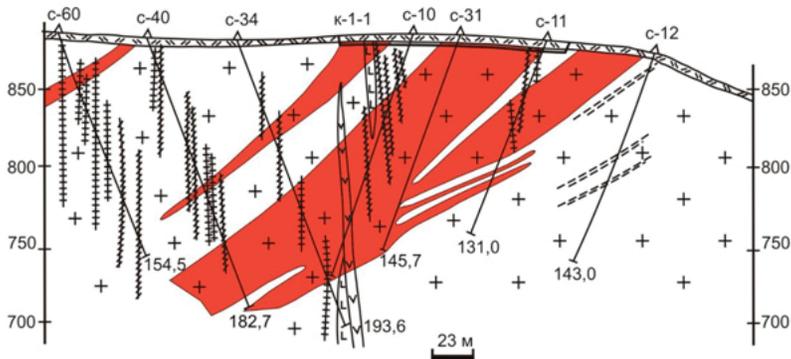


Рис. 5. Месторождение Снежинка (И.Ю. Емельянов и др., 2017 г.).

1 – аллювиальные отложения четвертичного периода (Q_{IV}), 2 – граниты, граносиениты (J_3), 3 – дайки диоритовых порфиров (K_2), 4 – дайки диоритов, микродиоритов, спессартитов (K_2), 5 – рудные зоны, представленные березитами, 6 – разломы, 7 – зоны интенсивной трещиноватости, 8 – канавы и их номера, 9 – скважины на схеме и их номера, 10 – скважины на разрезе, их номера и глубина, м, 11 – изолинии высот, м

индикаторами наличия крупнообъемных прожилково-вкрапленных зон или зон окварцованных метасоматитов с промышленными содержаниями золота. К ним отнесены следующие: Улягир Уркинского, Орогжан Березитового, Бальдежак Малый Соловьевского, Осеннее и Анамжак Уркиминского, Иличи Джелтулакские и Гульде Джелтулакского, Заветное и Могоктак Талгинского, Миллионное Успенковского, а также Перевальное, Новая Аляска и Вершининское Золоторгского рудно-россыпных узлов. Детальное описание проявлений приведено нами ранее [5].

Кроме того, в Соловьевском РРУ центра имеются перспективы выявления крупных месторождений карлинского типа золоторгунной формации. Они прогнозируются под погребенной Нагиминской и карстово-аллювиальной Джалиндинской россыпями Нагиминского прогнозируемого рудного поля (Р.Н. Ахметов, 2001 г.). Здесь наблюдаются следующие признаки наличия месторождений типа карлин: зоны континентальных рифтов, карбонатные углеродсодержащие толщи, надвиги и взбросы, процессы окремнения,

карбонатизации и сульфидизации известняков, присутствие вторичных кварцитов и аргиллизитов, ореолы золота и киновари, высокая проба золота (900–950 ‰), наличие золота рудного облика. Обе погребенные россыпи приурочены к разлому субширотного направления и находятся на расстоянии 7–8 км друг от друга (рис. 6).

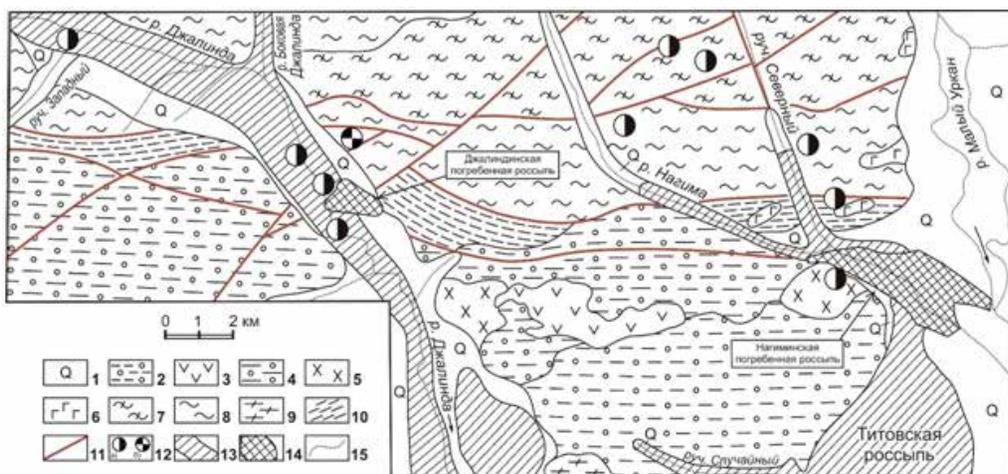


Рис. 6. Схема геологического строения Нагиминского прогнозируемого золоторудного поля (Р.Н. Ахметов, 2001 г.).

1 – четвертичные аллювиальные отложения: галечники, пески, щебень, глыбы, суглинки, илы, глины, супеси; 2 – палеоценовые отложения кивдинской свиты: глины каолиновые, алевролиты с бурым углем, прослой кварцевых песчаников; 3 – раннемеловые андезиты, их туфы; 4 – позднеюрско-раннемеловые конгломераты, гравелиты, песчаники, алевролиты; 5 – позднепалеозойские интрузии диоритов; 6 – позднепалеозойские интрузии габбро; 7 – среднепалеозойские отложения преобразеновской свиты: песчаники, зелёные сланцы; 8 – среднепалеозойские отложения крестовской свиты: филлитизированные алевролиты, филлиты, алевро-песчаники, известковистые песчаники и сланцы, известняки, зеленые сланцы, кремнистые породы; 9 – позднеархейские гнейсы биотитовые и двуслюдяные; 10 – зоны расланцевания пород; 11 – разломы; 12 – рудопоявления: а) золота, б) сурьмы; 13 – верхнеплейстоцен-голоценовые россыпи золота; 14 – олигоцен-миоценовые погребенные «россыпи»; 15 – водотоки

На основании изучения отвалов отработки Нагиминской россыпи Р.Н. Ахметов предполагает, что золотосодержащие вмещающие россыпь породы являются не стратиграфическими осадочными отложениями аллювиально-пролювиального генезиса, а аргиллизированными туфобрекчиями олигоцен-миоценового возраста (Р.Н. Ахметов, 2001 г.). Ниже «погребенной россыпи» установлена зона мощностью более 26 м золотоносных аргиллизированных позднемеловых конгломератов с тонкодисперсным золотом с содержанием до 3,4 г/т, среднее на 26 м – 0,8 г/т. Выполненные измерения паров ртути в почвенном воздухе по южному борту карьера в районе буровых линий 45–49 показали, что золотоносные аргиллизированные конгломераты характеризуются повышенными их значениями (до 47×10^{-9} мг/л), превышающими фоновые в 2–2,5 раза. Поэтому в Нагиминском рудном поле можно ожидать выявление золоторудных тел в аргиллизированных палеозойских карбонатных породах. Вероятно, Нагиминская и Джалиндинская погребенные россыпи расположены непосредственно над рудными телами оруденения карлинского типа. Ресурсы золота Нагиминского рудного поля оцениваются Р.Н. Ахметовым в 400–500 т золота.

Заключение

В Приамурской золотоносной провинции исторически сложились три центра рудной золотодобычи – Соловьевский, Гонжинский и Токурский. Добыча золота в Соловьевском золоторудном центре началась в конце XIX в. с эксплуатации богатых

сульфидно-кварцевых жил Джалиндинского (Кировского) месторождения и продолжается в настоящее время на месторождениях Березитовое и Соловьевское. Всего к настоящему времени добыто около 53 т рудного золота. Продолжается эксплуатация Березитового и Соловьевского месторождений. Небольшим резервом служит недавно разведанное месторождение Снежинка. Дальнейшие перспективы Соловьевского центра связаны с выявлением новых золоторудных месторождений при доизучении большого количества имеющихся в пределах центра проявлений золотополиметаллической, золотосульфидно-кварцевой и золотокварцевой формаций. Наиболее перспективные из них выбраны на основе сравнительного анализа с эталонными месторождениями центра. Особое внимание следует уделить прогнозу выявления в Соловьевском РПУ месторождений карлинского типа золоторудной формации.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Степанов В.А. Перспективы Приамурья на рудное золото // Региональная геология и металлогения. 2019. № 77. С. 98–109.
2. Мельников А.В., Степанов В.А. История рудного золота Приамурья. Благовещенск: АмГУ, 2021. 160 с.
3. Алексеев Я.В., Заскинд Е.С., Конкина О.М. К вопросу выделения минерально-сырьевых центров твердых полезных ископаемых // Отечественная геология. 2021. № 3. С. 19–27.
4. Геологическая карта Приамурья и сопредельных территорий. Объяснительная записка. СПб: Благовещенск; Харбин: ВСЕГЕИ, 1999. 135 с.
5. Мельников А.В., Степанов В.А. Рудно-россыпные узлы Приамурской золотоносной провинции. Ч. 2. Центральная часть провинции. Благовещенск: АмГУ, 2014. 300 с.
6. Вах А.С., Авченко О.В., Карабцов А.А. Червандонит-(СЕ) в рудах Березитового месторождения – вторая находка в мире // Тихоокеан. геология. 2010. № 3. С. 14–23.
7. Вах А.С. Золотая минерализация и особенности генезиса Березитового полиметаллического месторождения (Верхнее Приамурье): автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. Владивосток: ДВГИ ДВО АН СССР, 1989. 23 с.
8. Месторождения рудного золота Приамурской провинции / под ред. В.А. Степанова. Благовещенск: АмГУ, 2017. 150 с.
9. Мельников А.В., Сорокин А.А., Пономарчук В.А., Травин А.В., Сорокин А.П. Золотополиметаллическое месторождение Березитовое: основные минерагенические особенности, возраст и связь с магматизмом // Геология и геофизика. 2009. № 3. С. 258–265.
10. Гуров Л.П. Минеральные ассоциации Кировского золоторудного месторождения (Верхнее Приамурье) // Золотая минерализация Верхнего и Среднего Приамурья. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1978. С. 11–86.
11. Минерально-сырьевая база Амурской области на рубеже веков / под ред. И.А. Васильева. Благовещенск: КИПР Амурской области, 2000. 168 с.
12. Гвоздев В.И., Горячев Н.А., Вах А.С. и др. Минеральный состав и типоморфные особенности минералов золоторудных жил Кировского месторождения (Верхнее Приамурье) // Тихоокеан. геология. 2013. Т. 32, № 6. С. 40–51.
13. Моисеенко В.Г., Степанов В.А., Шергина Ю.П. Возраст формирования Кировского золоторудного месторождения // ДАН. 1999. Т. 369, № 3. С. 354–356.
14. Вах А.С., Авченко О.В., Горячев Н.А. Новые изотопные U-Pb-данные о возрасте метаморфических и магматических пород восточной оконечности Селенгино-Станового орогенного пояса // ДАН. 2013. Т. 450, № 4. С. 432–439.
15. Мельников Н.В., Мельникова О.И. Самородное золото месторождения Золотая Гора // Геология и минеральные ресурсы Амурской области. Благовещенск: Амургеолком, 1995. С. 128–133.
16. Неронский Г.И. Типоморфизм золота месторождений Приамурья. Благовещенск: АмурНЦ ДВО РАН, 1998. 286 с.
17. Степанов В.А. Этапы формирования и генезис золоторудных месторождений Приамурья // ДАН. 2005. Т. 403, № 1. С. 83–87.

REFERENCES

1. Stepanov V.A. Perspektivy Priamur'ya na rudnoye zoloto. *Regional'naya geologiya i metallogeniya*. 2019;(77): 98-109. (In Russ.).
2. Mel'nikov A.V., Stepanov V.A. Istoriya rudnogo zolota Priamur'ya. Blagoveshchensk: AmGU; 2021. 160 p. (In Russ.).

3. Alekseev Ya.V., Zaskind E.S., Konkina O.M. K voprosu vydeleniya mineral'no-syr'evykh centrov tvyordykh poleznykh iskopaemykh. *Otechestvennaya geologiya*. 2021;(3):19-27. (In Russ.).
4. Geologicheskaya karta Priamur'ya i sopredel'nykh territorij. Ob"yasnitel'naya zapiska. SPb; Blagoveshchensk; Harbin: VSEGEI; 1999. 135 p. (In Russ.).
5. Mel'nikov A.V., Stepanov V.A. Rudno-rossypnye uzly Priamurskoj zolotonosnoj provincii. CHast' 2. Central'naya chast' provincii. Blagoveshchensk: AmGU; 2014. 300 p. (In Russ.).
6. Vah A.S., Avchenko O.V., Karabcov A.A. CHervandonit-(CE) v rudah Berezitovogo mestorozhdeniya – vtoraya nahodka v mire. *Tihookeanskaya geologiya*. 2010;(3):14-23. (In Russ.).
7. Vah A.S. Zolotaya mineralizaciya i osobennosti genezisa Berezitovogo polimetallicheskogo mestorozhdeniya (Verhnee Priamur'e). Avtoreferat dissertacii kandidata geologo-mineralogicheskikh nauk. Vladivostok; 1989. 23 p. (In Russ.).
8. Stepanov V.A. (ed.). Mestorozhdeniya rudnogo zolota Priamurskoj provincii . Blagoveshchensk: AmGU. 2017. 150 p. (In Russ.).
9. Mel'nikov A.V., Sorokin A.A., Ponomarchuk V.A., Travin A.V., Sorokin A.P. Zolotopolimetallicheskoe mestorozhdenie Berezitovoe: osnovnye mineragenicheskie osobennosti, vozrast i svyaz' s magmatizmom. *Geologiya i geofizika*. 2009;(3):258-265. (In Russ.).
10. Gurov L.P. Mineral'nye associacii Kirovskogo zolotorudnogo mestorozhdeniya (Verhnee Priamur'e). In: *Zolotaya mineralizaciya Verhnego i Srednego Priamur'ya*. Vladivostok: DVNC; 1978. P. 11-86. (In Russ.).
11. Vasil'ev I.A. (ed.). Mineral'no-syr'evaya baza Amurskoj oblasti na rubezhe vekov / Blagoveshchensk: KPR Amurskoj oblasti; 2000. 168 p. (In Russ.).
12. Gvozdev V.I., Goryachev N.A., Vah A.S. i dr. Mineral'nyj sostav i tipomorfnye osobennosti mineralov zolotorudnykh zhil Kirovskogo mestorozhdeniya (Verhnee Priamur'e). *Tihookeanskaya geologiya*. 2013;32(6):40-51. (In Russ.).
13. Moiseenko V.G., Stepanov V.A., Shergina Yu.P. Vozrast formirovaniya Kirovskogo zolotorudnogo mestorozhdeniya. *DAN*. 1999;369(3):354-356. (In Russ.).
14. Vah A.S., Avchenko O.V., Goryachev N.A. Novye izotopnye U-Pb-dannye o vozraste metamorficheskikh i magmatischeskikh porod vostochnoj okonechnosti Selengino-Stanovogo orogennogo poyasa. *DAN*. 2013;450(4):432-439. (In Russ.).
15. Mel'nikov N.V., Mel'nikova O.I. Samorodnoe zoloto mestorozhdeniya Zolotaya Gora. In: *Geologiya i mineral'nye resursy Amurskoj oblasti*. Blagoveshchensk: Amurgeolkom; 1995. P. 128-133. (In Russ.).
16. Neronskij G.I. Tipomorfizm zolota mestorozhdenij Priamur'ya. Blagoveshchensk: AmurNC DVO RAN; 1998. 286 p. (In Russ.).
17. Stepanov V.A. Etapy formirovaniya i genezis zolotorudnykh mestorozhdenij Priamur'ya. *DAN*. 2005;403(1): 83-87. (In Russ.).

Научная статья
УДК 550.837
DOI: 10.37102/0869-7698_2023_227_01_2
EDN: CYRLIK

Методика оцифровки данных магнитотеллурического зондирования с бумажного фотоносителя

Д.С. Тягунов

Дмитрий Сергеевич Тягунов
кандидат технических наук, научный сотрудник
Институт геофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия
tds-07@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0002-8729-7518>

Аннотация. Описана методика подготовки и обработки данных записи вариаций геомагнитного поля, полученных при помощи магнитотеллурической лаборатории МТЛ-71, путем перевода их с бумажного фотоносителя в цифровой вид. Представлен расчет поправочных коэффициентов для приведения оцифрованных данных к соответствующим единицам измерения. Указано программное обеспечение, используемое при обработке данных вариаций геомагнитного поля. Для оценки корректности приведенной методики сравнили данные, оцифрованные с бумажного фотоносителя, с получаемыми современной цифровой аппаратурой. Также, на основании приведенного в статье расчета кажущегося сопротивления, сделан вывод, что предложенный метод оцифровки не искажает полученную реальную запись вариаций геомагнитного поля и при соответствующих расчетах позволяет строить кривую кажущегося сопротивления, характеризующую послонное распределение параметров геоэлектрического разреза.

Ключевые слова: вариации геомагнитного поля, магнитотеллурическое зондирование, магнитная индукция, напряженность электрического поля

Для цитирования: Тягунов Д.С. Методика оцифровки данных магнитотеллурического зондирования с бумажного фотоносителя // Вестн. ДВО РАН. 2023. № 1. С. 21–29. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_2.

Method of digitization of magnetotelluric sounding data from a paper photocarrier

D.S. Tyagunov

Dmitriy S. Tyagunov

Candidate of Sciences in Engineering, Researcher
Institute of Geophysics, UB RAS, Yekaterinburg, Russia
tds-07@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0002-8729-7518>

Abstract. The article describes a technique for preparing and processing data for recording variations of the geomagnetic field from a paper photocarrier into a digital form obtained using the MTL-71 magnetotelluric laboratory. The calculation of correction coefficients for bringing digitized data to the appropriate units of measurement is presented. The software used in processing the data of variations of the geomagnetic field is described. To assess the correctness of the above methodology, a comparison of digitized data from a paper photocarrier with data obtained by modern digital equipment is shown. Also, based on the calculation of apparent resistance given in the article, it is concluded that the proposed digitization method does not distort the obtained real record of geomagnetic field variations and, with appropriate calculations, allows you to build an apparent resistance curve characterizing the layered distribution of geoelectric section parameters.

Keywords: geomagnetic field variations, magneto telluric sounding, magnetic induction, electric field strength

For citation: Tyagunov D.S. Method of digitization of magnetotelluric sounding data from a paper photocarrier. *Vestnik of the FEB RAS.* 2023;(1):21-29. (In Russ.). http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_2.

Введение

За последние 40 лет Институтом геофизики УрО РАН накоплен большой материал по изучению Уральского региона методом магнитотеллурического зондирования (МТЗ). Метод МТЗ представляет собой разновидность частотного электромагнитного зондирования, в котором регистрируют вариации теллурического и магнитного полей с периодом от сотых долей секунды до нескольких минут. В результате наблюдений строят кривую кажущегося сопротивления, характеризующую послойное распределение параметров геоэлектрического разреза. Кривую кажущегося сопротивления можно интерпретировать путем сравнения с теоретическими кривыми, рассчитанными для известных разрезов, или при помощи приближенных формул. При благоприятных условиях МТЗ дает сведения о мощности надпорной толщи [1, 2].

На сегодняшний день при решении геолого-геофизических задач методом МТЗ используется современная аппаратура, как правило Metronix и Phoenix,

позволяющая получить результаты исследований в цифровом виде¹ [3, 4]. Но на пороге развития самого метода МТЗ (1960-е годы) такой аппаратуры не было, использовались станции магнитотеллурической лаборатории (МТЛ-68, МТЛ-71) разработки Всесоюзного научно-исследовательского института геофизических методов разведки. Данные станции осуществляли запись вариаций геомагнитного поля не в цифровом виде, а на бумажный носитель (фотобумагу). Если оператору приходилось проводить наблюдения на одной точке несколько суток, то длина лент могла достигать 100 м. Соответственно это обуславливало некоторые неудобства, большие временные затраты и кропотливую рутинную работу по обработке этих лент. С появлением современной цифровой техники и программного обеспечения появилась возможность минимизировать трудозатраты и повысить точность по обработке записей вариаций геомагнитного поля с бумажного фотоносителя.

В связи с вышеизложенным целью работы было разработать методику оцифровки записей вариаций геомагнитного поля, перевода их с фотобумаги в цифровой вид и приведения оцифрованных данных к соответствующим единицам измерения.

Применяемая аппаратура

Измерения вариаций геомагнитного поля, записанные на бумажный фотоноситель, были выполнены с использованием станции МТЛ-71, предназначенной для проведения геофизических исследований методами МТЗ, магнитотеллурического профилирования и теллурических токов.

В станции МТЛ-71 имеется два канала для регистрации вариаций электрических (E_x , E_y) и три канала для регистрации вариаций магнитных (H_x , H_y , H_z) компонент геомагнитного поля. Все три магнитометра идентичны и могут быть использованы для регистрации вариаций любой компоненты поля. Способ регистрации осциллографический с записью гальванометром на светочувствительной бумаге. Длительность регистрируемых процессов определяется по маркерам времени. Период регистрируемых вариаций 1–10 000 с [5].

Программы, используемые для обработки данных МТЗ

На сегодняшний день на рынке программного обеспечения встречаются программные продукты, производители которых предоставляют возможность платного, условно платного и бесплатного их использования. Для решения поставленной в работе цели применялись программы – Corel XARA2.0 и Golden Software Grapher 7.1, которые находятся в свободном доступе и распространяются бесплатно, и условно платная программа Get Data Graph Digitizer 2.26.0.20 (работа в тестовом режиме 21 день, далее ее необходимо зарегистрировать). Все типы лицензий имеют неограниченный срок действия и дают право на бесплатное обновление до следующих версий. В зависимости от типа лицензии ее стоимость может быть от 30 до 200 долл. США. Выбор на данные программы пал из-за их

¹ Metronix. – <https://manuals.geo-metronix.de> (дата обращения: 24.02.2022); Phoenix. – <https://www.phoenix-geophysics.com/products/sensors/> (дата обращения: 24.02.2022).

свободного доступа в сети Интернет, простоты и надежности работы, минимальных требований к персональному компьютеру, адаптации под современные операционные системы.

Corel XARA 2.0 – векторный редактор, предназначенный для создания и редактирования высокосложной векторной графики, анимационных GIF-изображений, прозрачных изображений, web-графики².

Get Data Graph Digitizer 2.26.0.20 – программа, предназначенная для оцифровки графиков и диаграмм, позволяющая оцифровать их, расставляя точки прямо поверх изображения и сохраняя результат в текстовый файл³.

Возможности программы:

поддержка графических форматов TIFF, JPEG, BMP, PCX;

два алгоритма для автоматической оцифровки: «Автотрассировка линий» – метод подходит для оцифровки сплошных линий, при котором, выбрав начальную точку, программа поставит точки вдоль линии до ее конца; «Оцифровка области» – метод работает для всех типов линий, включая пунктирные, при этом можно менять расстояние между линиями сетки, передвигать и вращать сетку;

ручная оцифровка;

изменение порядка точек в линии;

экспорт в форматы TXT, XLS, XML, DXF, EPS.

Golden Software Grapher 7.1 – графический пакет, позволяющий строить двухмерные и трехмерные графики. Программа содержит 4 типа двухмерных графиков: линейные, столбчатые, полярные, специальные. Если требуется отразить дополнительную переменную, программа позволяет воспользоваться графиками 3D XYZ, контурными картами или картами поверхности. Кроме того, можно настраивать любую часть графика или создавать свои собственные графики, наилучшим образом описывающие данные⁴.

В качестве альтернативы описанным, при наличии среднего современного персонального компьютера, можно воспользоваться графическими программами Paint.net, Pix Builder Studio, Photoscape, Photoshop, CorelDraw и программами для оцифровки графиков и диаграмм Plot Digitizer, DigitizeIt, WebPlotDigitizer, LanlPlotDigitizer.

Кроме приведенных стандартных пакетов программ для выделения спектрального состава из цифровой записи вариаций геомагнитного поля использовался цифровой фильтр, построенный на основе быстрого преобразования Фурье.

Методика оцифровки данных МТЗ

Подготовка данных для сканирования

Перед началом сканирования данных с фотобумажного носителя необходимо разбить его на равные участки, соответствующие области сканирования сканера. В нашем случае длина каждого участка фотоленты составила ~40 см.

² Xara. – <http://old-dos.ru/index.php?page=files&mode=files&do=show&id=100916> (дата обращения: 05.07.2022).

³ Getdata. – <https://www.getdata-graph-digitizer.com/ru/index.php> (дата обращения: 05.07.2022).

⁴ Grapher. – <https://www.manshet.org/2230-golden-software-grapher-152311.html> (дата обращения: 05.07.2022).

Это требуется для того, чтобы в дальнейшем оцифрованные участки состыковать между собой в одном файле и чтобы запись вариаций геомагнитного поля в цифровом виде была идентична записи на фотоленте. После этого каждый участок фотоленты сканируется. На рис. 1 представлен типичный фрагмент отсканированного участка фотоленты.

Разделение пересекающихся компонент

При записи вариаций геомагнитного поля станцией МТЛ-71 магнитные и электрические каналы, как правило, пересекаются между собой (рис. 1). Для оцифровки такие пересечения недопустимы. Отделить их друг от друга возможно при помощи инструментов векторного редактора Corel XARA.

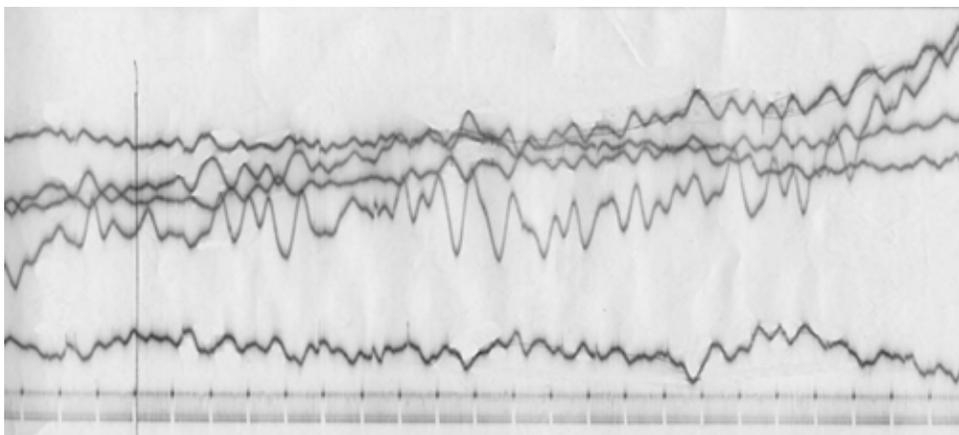


Рис. 1. Фрагмент фотоленты записей вариаций геомагнитного поля

На рис. 2 представлены компоненты вариаций геомагнитного поля после обработки. Магнитные и электрические компоненты приведены для примера. Поскольку редактор Corel XARA позволяет работать с изображениями по слоям, то каждая компонента обрабатывалась в своем слое, а для удобства оцифровки сохранялась в отдельный файл.

Оцифровка данных

Оцифровка каждой компоненты осуществлялась при помощи программы Get Data Graph Digitizer, предназначенной для оцифровки графиков. Режим оцифровки был выбран автоматический с использованием алгоритма «Оцифровка области».

На рис. 3 представлен пример оцифровки

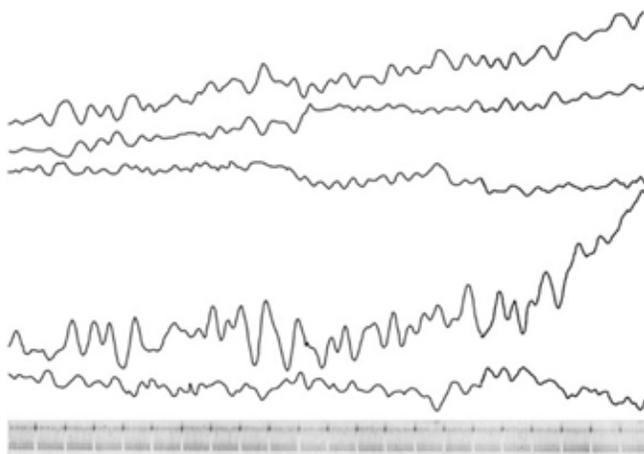


Рис. 2. Магнитные и электрические компоненты геомагнитного поля со шкалой времени после их обработки в векторном редакторе Corel XARA

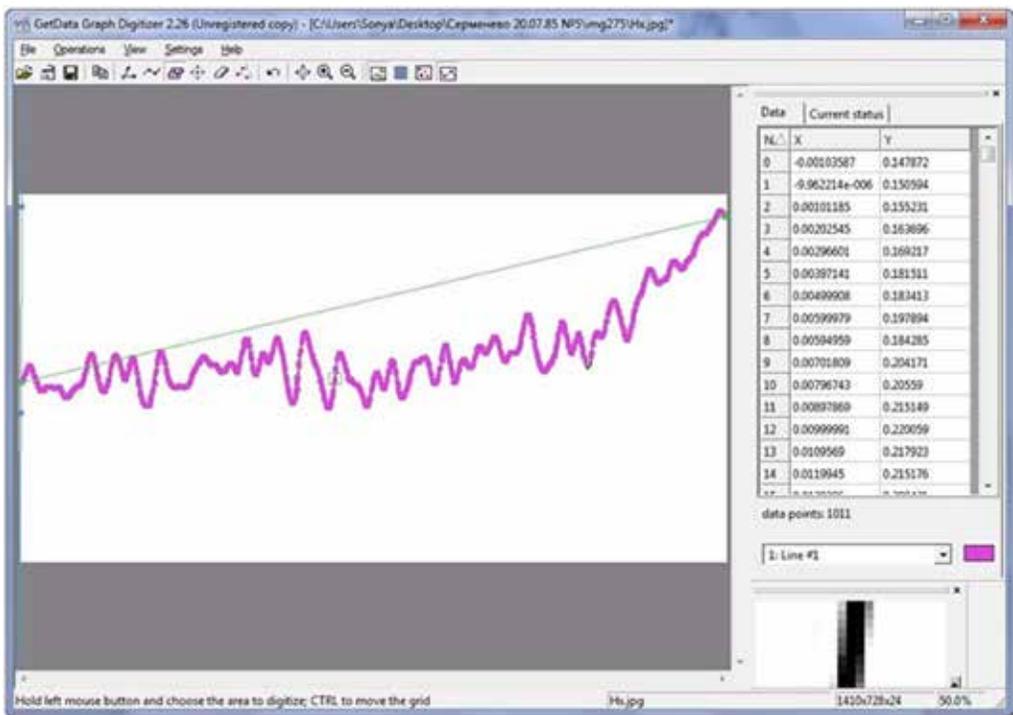


Рис. 3. Окно программы Get Data GraphDigitizer

компоненты магнитной индукции H_x . В центре окна расположена сама запись вариации геомагнитного поля, а справа – ее цифровые отсчеты времени и наборы дискретных выборок.

После оцифровки значения обоих столбцов копируются в программу для построения графиков Grapher, в которой при помощи поправочных коэффициентов их необходимо привести к соответствующим единицам измерения.

Определение поправочных коэффициентов

Для нахождения поправочного коэффициента для столбца времени воспользуемся отсканированным фрагментом фотоленты, в нижней части которой расположена шкала времени записи (рис. 1), и учтем количество строк цифровых отсчетов этого столбца. Зная, сколько секунд составляет запись на фотоленте и количество отсчетов, находим поправочный коэффициент. В нашем случае он составил $\sim 1,305$ с, т.е. один цифровой отсчет соответствует этому значению. В столбце времени учитываем эту поправку и получаем истинные значения времени цифровой записи.

Для нахождения поправочного коэффициента для компоненты магнитной индукции H_x необходимо определить, чему соответствует амплитуда вариаций магнитного поля на фотоленте (выраженная в нТл) и на оцифрованной записи. Для этого на фотоленте линейкой измеряем амплитуду вариации от ее начала до пика. Эту величину (в мм) умножаем на коэффициент (в нТл/мм), соответствующий 1 мм записи фотоленты. Данный коэффициент определяется при градуировке аппаратуры МТЛ-71 после ее включения. Таким образом, мы получаем амплитуду вариации в нТл. Затем на оцифрованной записи вычисляем количество отсчетов

амплитуды той же вариации, которую измеряли на фотоленте. Операцией деления полученную амплитуду вариации в нТл на фотоленте делим на количество отсчетов амплитуды вариации оцифрованной записи и получаем поправочный коэффициент для цифровой записи. В столбце набора дискретных выборок компоненты H_x учитываем рассчитанный коэффициент и получаем истинные значения для H_x . Поскольку в аппаратуре МТЛ-71 градуировка каждого канала своя, то таким же образом находим поправочные коэффициенты для остальных магнитных и электрических компонент геомагнитного поля.

Результаты и их обсуждение

На рис. 4 представлен фрагмент часовой записи магнитной и электрической составляющих геомагнитного поля после их конечной обработки. Для сравнения на рис. 5 представлен фрагмент часовой записи магнитной составляющей геомагнитного поля, зарегистрированный аппаратурой, способной осуществлять запись в цифровом формате [4]. Представленные на рис. 4, 5 записи получены в разное время и в разных пунктах измерений, но в одинаковых условиях (отсутствие техногенных источников, расстояние 5–6 км до малонаселенного пункта). Сравнивая магнитные составляющие B_x записей вариаций геомагнитного поля (рис. 4, 5), можно сказать, что они имеют подобный вид и близкие значения амплитуд, т.е. имеют типичную сходимость, присущую геомагнитным вариациям.

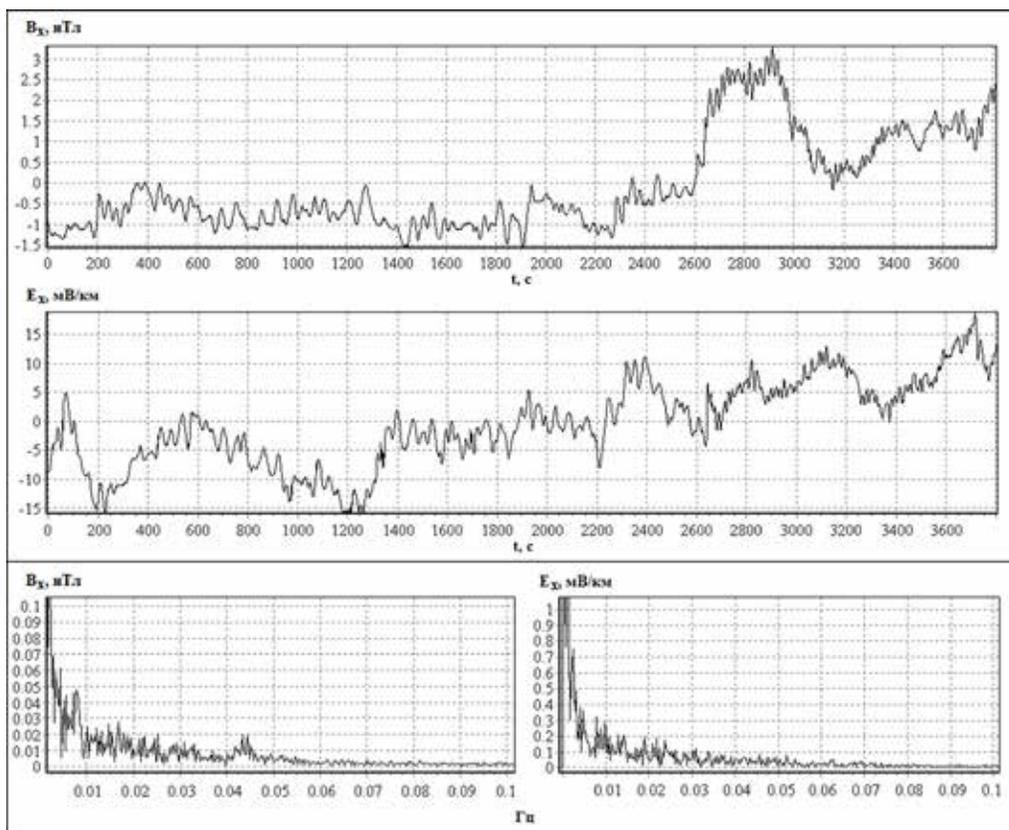


Рис. 4. Пример записи составляющих геомагнитного поля с соответствующими им спектрами: слева – для верхней записи, справа – для нижней. Башкирская АССР, 1985 г.

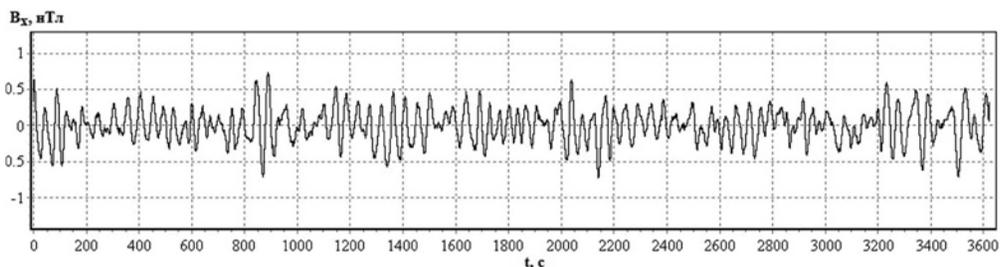


Рис. 5. Пример записи составляющей геомагнитного поля. Свердловская область, 2019 г.

Кроме этого, на рис. 4 приведен спектральный состав для составляющих E_x и H_x записи вариаций геомагнитного поля, полученный при помощи быстрого преобразования Фурье, на котором четко выделяются частоты: 0,01, 0,015, 0,025 и 0,03 Гц. В качестве примера рассчитаем для выделенных частот кажущееся сопротивление горизонтально-однородной слоистой среды, воспользовавшись формулой (1) [2]:

$$\rho_T = 0,127T|Z_n|^2, \quad (1)$$

где T – период колебаний, $|Z_n|$ – модуль входного импеданса, равный отношению вещественных амплитуд E_x/H_y или E_y/H_x :

$$|Z_n| = |E_x|/|H_y| = |E_y|/|H_x|. \quad (2)$$

Таблица 1
Рассчитанное кажущееся сопротивление,
мВ/км × нТл

Частота, Гц	E_x/H_y	E_y/H_x
0,01	450	32
0,015	91	22
0,025	339	14
0,03	71	0,5

Таблица 2
Данные кажущегося сопротивления
из рабочего журнала, мВ/км × нТл

Частота, Гц	E_x/H_y	E_y/H_x
0,01	450	32
0,015	90,68	22,34
0,025	339,21	14,2
0,03	70,67	0,51

Значения кажущегося сопротивления см. в табл. 1. Отметим, что при ручной обработке вариаций геомагнитного поля с бумажного фотоносителя весь получаемый материал заносился оператором в рабочий журнал (табл. 2).

Как видим, данные табл. 1 и 2 подобны.

Приведенные примеры доказывают, что описанный метод перевода данных с бумажного фотоносителя в цифровой вид применен корректно и не искажает реальную запись вариаций геомагнитного поля. Кроме этого, оцифровка данных позволяет экономить время при больших количествах точек измерения на профилях и дальнейшей обработке полученных значений, необходимых для построения кривых кажущегося сопротивления. Также, имея массив данных в

цифровом виде, с ним легче обращаться (интерпретировать). Например, используя программы быстрого преобразования Фурье, из него можно выделить сразу все частоты, чего нельзя сделать при ручной обработке. В случае возникновения спорных или сомнительных моментов данные в цифровом виде перепроверить проще и быстрее.

Выводы

В статье описана методика оцифровки записей вариаций геомагнитного поля с бумажного фотоносителя в цифровой вид и приведения оцифрованных данных к соответствующим единицам измерения.

При помощи быстрого преобразования Фурье для составляющих E_x , E_y , H_x , H_y оцифрованной записи вариаций геомагнитного поля выделены частоты, для которых рассчитано кажущееся сопротивление горизонтально-однородной слоистой среды.

Показано, что предложенный метод оцифровки не искажает полученную реальную запись вариаций геомагнитного поля и при соответствующих расчетах позволяет строить кривую кажущегося сопротивления, характеризующую по-слойное распределение параметров геоэлектрического разреза.

При больших количествах точек измерений оцифровка данных экономит время при дальнейшей их обработке и расчетах.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Тархов А.Г. Электроразведка: Справочник геофизика. Т. 3. М.: Гостоптехиздат, 1963. 582 с.
2. Хмелевский В.К., Бондаренко В.М. Электроразведка: Справочник геофизика. Кн. 1. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Недра, 1989. 438 с.
3. Poliakov S.V., Reznikov B.I., Shchennikov A.V., Kopytenko E.A., Samsonov B.V. The range of induction-coil magnetic field sensors for geophysical explorations // *Seismic Instruments*. 2017. Vol. 53, N 1. P. 1–18.
4. Тягунов Д.С. Измерения вариаций геомагнитного поля в диапазоне низких частот // *Вестн. КРАУНЦ. Науки о Земле*. 2019. № 3. С. 99–108.
5. Алексеев А.М., Ланцов А.Е., Никитский В.В. Наставление по эксплуатации магнитотеллурической лаборатории МТЛ-71. М.: ВНИИ Геофизика, 1972. 102 с.

REFERENCES

1. Tarhov A.G. *Elektrozvedka: Spravochnik geofizika* = [Electrical exploration: Geophysics reference]. Vol. 3. Moscow: Gostoptekhizdat; 1963. 582 p. (In Russ.).
2. Hmelevskii V.K., Bondarenko V.M. *Elektrozvedka: Spravochnik geofizika* = [Electrical exploration: Geophysics reference]. Vol. 1. 2nd ed. Moscow: Nedra; 1989. 438 p. (In Russ.).
3. Poliakov S.V., Reznikov B.I., Shchennikov A.V., Kopytenko E.A., Samsonov B.V. The range of induction-coil magnetic field sensors for geophysical explorations. *Seismic instruments*. 2017;53(1):1-18.
4. Tyagunov D.S. *Izmereniya variatsii geomagnitnogo polya v diapazone nizkih chastot* = [Measurements of geomagnetic field variations in the low frequency range]. *Vestnik KRAUNC. Nauki o Zemle*. 2019;(3):99-108. (In Russ.).
5. Alekseev A.M., Lantsov A.E., Nikitskii V.V. *Nastavlenie po ekspluatatsii magnitotelluricheskoi laboratorii MTL-71* = [Manual for operation of the MTL-71 magnetotelluric laboratory]. Moscow: VNI Geofizika; 1972. 102. (In Russ.).

Научная статья

УДК 911.3:33

DOI: 10.37102/0869-7698_2023_227_01_3

EDN: GMQRXQ

Энергетическое пространство Сахалинской области

З.А. Атаев

Заирбег Авукавович Атаев

доктор географических наук, доцент, профессор кафедры экономики и финансов,
руководитель научно-исследовательского центра «Возобновляемые источники энергии
и энергетика»

Рязанский государственный университет им. С.А. Есенина, Рязань, Россия

ataev-rzn@yandex.ru

<https://orcid.org/0000-0003-3975-8890>

Аннотация. Рассмотрена специфика изолированной энергосистемы Сахалинской области. На основе теории графов проведено зонирование энергетического пространства. Первая зона централизованного электроснабжения морфологически представлена циклическими и ациклическими сетями, это остов энергосистемы Сахалина и каркас территориальной организации общества (30 % площади). Определены уязвимые энергоузлы и меры их укрепления. Вторая зона децентрализованного электроснабжения Сахалина представлена автономными энергосистемами локального масштаба (70 % площади). Возможности централизации электроснабжения минимальны. Третья зона – суперизоляция – характерна для Курильских островов. Их энергосистема представлена объектами автономной генерации, сегментарными компонентами сети и изолированными энергоузлами. В силу сочетания экономических и технологических причин развитие централизованного электроснабжения здесь нецелесообразно даже в перспективе.

Ключевые слова: Сахалинская область, изолированная энергосистема, локальная энергосистема, централизованное электроснабжение

Для цитирования: Атаев З.А. Энергетическое пространство Сахалинской области // Вестн. ДВО РАН. 2023. № 1. С. 30–43. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_3.

Energy space of the Sakhalin Region

Z.A. Ataev

Zairbeg A. Ataev

Doctor of Sciences in Geography, Associate Professor,
Professor of the Department of Economics and Finance,
Head of the Research Center “Renewable Energy Sources and Power Engineering”
Ryazan State University named after S.A. Yesenin, Ryazan, Russia
ataev-rzn@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3975-8890>

Abstract. The paper considers the specifics of the isolated energy system of the Sakhalin Region. On the basis of graph theory, the zoning of the energy space is carried out. The first zone of centralized power supply, morphologically represented by cyclic networks, is the backbone of the Sakhalin energy system and the framework of the territorial organization of society (30 % of the area). Vulnerable energy nodes and measures to strengthen them have been identified. The second zone of decentralized energy supply of Sakhalin is represented by autonomous energy systems of local scale (70 % of the area). The possibilities of centralization of power supply are minimal. The third zone of super-isolation is typical for the Kuril Islands. Their power system is represented by autonomous generation facilities, segmental network components and isolated power nodes. Due to a combination of economic and technological reasons, the development of centralized electricity supply is not advisable even in the future.

Keywords: Sakhalin Region, isolated power system, local power system, centralized power supply

For citation: Ataev Z.A. Energy space of the Sakhalin Region. *Vestnik of the FEB RAS*. 2023;(1):30-43. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_3.

Введение

Сегодня надежность электроснабжения выступает основой социально-экономического развития любой страны (региона). Опыт введения рыночных механизмов конкуренции в электроэнергетике свидетельствует о полярных последствиях: рост отраслевой эффективности и одновременно снижение надежности энергосистем. Последнее – производное ряда причин: снижения расходов на резервирование мощностей и развитие сети; конфликта интересов получения прибыли и увеличения затрат на поддержание надежности; усложнения функционирования системы в условиях рыночной неопределенности и др. [1; 2, с. 168–201]. Поэтому всегда будет актуальна проблема надежности энергосистем (способности в любое время гарантированно обеспечивать потребителей).

В теории больших систем энергетики надежность определяется через способность объекта выполнять заданные функции в заданном объеме при определенных условиях функционирования [3]. Для укрепления надежности энергосистем востребованы капиталоемкие технико-экономические меры: обеспечение энергоресурсами, резервирование мощностей, наращивание сети. Но проблема зависима не только от технологических параметров энергосистемы, но и от ее

конфигурации (топоморфологии). Более простой и менее затратный способ – ее пространственная оптимизация. Рациональное построение структуры и конфигурации энергосистемы определяет оптимум размещения электростанций и сети [2, с. 22]. Поэтому практикой востребован синтез технико-экономических подходов и потенциала конструктивной географии, что позволяет выявить оптимум пространственной организации сложных систем.

Отсюда основная идея настоящей работы: «территория является субстратом не только возникновения проблемы, но и поиска путей ее решения по принципу: хозяйствование есть постоянное пространственное моделирование» [4, с. 22].

В Единой энергосистеме России по признаку отсутствия межсистемной связи выделена зона технологически изолированных энергосистем^{1,2}. Критерий отсутствия сетевой связности отражает уровень качественных взаимосвязей и априори потенциальную ненадежность энергосистемы. В зоне изоляции находится ряд энергосистем Дальневосточного федерального округа: Камчатский край (плюс Чукотский АО), Магаданская и Сахалинская области. Особенно специфична энергосистема Сахалинской области (островной регион), что и определяет объект исследования – энергетическое пространство Сахалинской области (специфика, томорфология, надежность).

Публикации по объекту исследования представляют обзор региональной энергосистемы, фиксируется комплекс ее проблем, а их решение увязано с традиционными механизмами (обеспечение энергоресурсами, рост мощности генерации, развитие централизованной сети) [5, 6]. Проведен анализ отдельных аспектов развития региональной энергосистемы, оценены перспективы торговли топливно-энергетическими ресурсами со странами Азиатско-Тихоокеанского региона [7].

Обзору энергосистемы и энергетических ресурсов Сахалинской области посвящена часть монографии [8, с. 46–55], где проблему укрепления надежности энергосистемы предлагается решать за счет кардинальной модернизации отраслевого потенциала. Ресурсному потенциалу и перспективам использования возобновляемых источников энергии в Сахалинской области посвящена монография [9].

В ходе работы не выявлены исследования по дифференцированной оценке надежности энергетического пространства Сахалинской области³, поэтому автор опирается на фактический материал Единой энергосистемы России и ее филиалов^{4,5}.

¹ Единая энергетическая система России / Системный оператор ЕЭС России (СО ЕЭС России). – <https://www.so-ups.ru/functioning/ees/ups2021/> (дата обращения 10.05.2022).

² ГОСТ Р 57114-2016. Национальный стандарт Российской Федерации «Единая энергетическая система и изолированно работающие энергосистемы». – <https://docs.cntd.ru/document/1200139922> (дата обращения: 13.05.2022).

³ Энергетическое пространство подразумевает морфологические, структурные, функциональные особенности и свойства энергосистемы, формирующие (наряду с другими звеньями инфраструктуры, расселения, частично производства) каркас социально-экономических систем разного масштаба и ранга [15, с. 11].

⁴ Единая энергетическая система России...

⁵ Схема и программа развития электроэнергетики Сахалинской области на 2022–2026 годы. – <https://minenergo.sakhalin.gov.ru/elektroenergetika/shema-i-programma/2022-2026/> (дата обращения: 03.05.2022).

Целью данной работы является дифференцированная оценка надежности энергетического пространства Сахалинской области. Отсюда вытекают связанные задачи: провести зонирование энергетического пространства региона по признаку централизации электроснабжения; выделить таксоны по доминированию морфологического типа управления энергосистемы (по надежности электроснабжения); разработать основные направления (схемы), позволяющие усилить надежность энергосистемы региона.

Методика исследования

Качественная оценка надежности энергосистемы базируется на математической теории графов О. Оре [10]. Использование положений теории графов и их приложений к задачам управления энергосистемами рассматривалось в работах Н.Ф. Ильинского, В.К. Цаценкина, Л.А. Мелентьева, В.А. Семенова, С.А. Савалова и др. [11–13]. С.А. Тархов разработал методику описания топологического строения сухопутных транспортных сетей и их морфологического расчленения на циклические ярусы [14]. На основе теории графов и геосетевого анализа проведена оценка надежности региональных энергосистем Центрального экономического района России [15].

Изолированная от ЕЭС России энергосистема Сахалинской области мозаична по степени изоляции и надежности электроснабжения, необходимо провести обзор этапов и используемых методов настоящего исследования по хронологии задач.

Задача 1. Зонирование энергетического пространства по признаку централизации электроснабжения⁶. Предварительно выделены ареалы (отвечают на вопрос «есть – нет»). Первый ареал обеспечен централизованным электроснабжением посредством централизованных линий электропередач. Второй ареал – децентрализованного электроснабжения от автономных источников энергии, предлагается все такие вариации терминировать в работе как «локальные (изолированные) энергосистемы» [15, с. 21].

Метод зонирования позволяет выявить территории с различной интенсивностью явления или процесса [16, с. 65–66]. Тогда ареал децентрализованного электроснабжения априори – это зона ненадежного электроснабжения. В ее рамках по дополнительному признаку суперизоляции выделена островная зона децентрализованного электроснабжения (острова Парамушир, Шумшу, Кунашир, Шикотан).

Для зоны централизованного электроснабжения необходимо определить морфологический признак градации надежности энергосистемы. В этом качестве приняты структурные элементы энергетического пространства (рис. 1). На рисунке представлены два основных элемента сети: цикл и ветвь-дерево. Важно, что только замкнутый цикл может обеспечить двухсторонний переток электроэнергии. В цикле разрыв электрического ребра (авария) можно компенсировать запиткой по другому ребру (циклические сети, надежность). Разрыв по магистрали сети «ветвь-дерево» приводит к обесточиванию всех потребителей (ациклические сети, уязвимость). Этот объективный критерий для градации оценки надежности в зоне централизованного электроснабжения позволяет выделить две подзоны:

⁶ Централизованное электроснабжение подразумевает обеспечение потребителей электроэнергией от энергосистем. См.: ГОСТ Р 57114-2016..

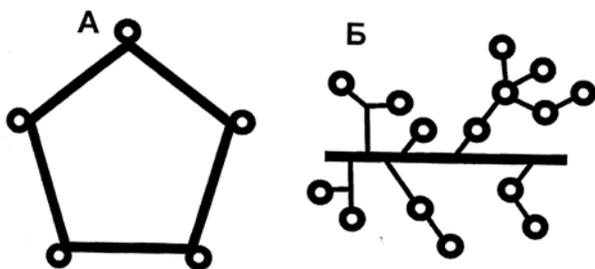


Рис. 1. Структурные элементы энергетического пространства [15, с. 35]: *А* – цикл (замкнутый контур, циклические сети), *Б* – ветвь-дерево (ациклические сети). Пунсон «вершина» сети представлена энергетическим узлом в составе электростанция / подстанция; «ребро» электрической сети, или транспортный перегон, – линией электрических передач между энергетическими узлами

ения сетей и их морфологического расчленения на циклические ярусы. Остов циклической сети выявлен круговым обходом вдоль внешней периферии всех циклов энергосистемы, имеющих хотя бы одну общую вершину или ребро с внешней границей остова [14, с. 47–53].

Сетевая связность – важная характеристика надежности энергетического пространства. Под «связностью сети» автор понимает качественно оцениваемую и морфологически обоснованную возможность поэтапного ввода в эксплуатацию разных сегментов энергосистемы в случае аварии или сбоя. Важна не столько сложность форм циклической сети, сколько их многообразие, что и обеспечивает высокую надежность энергоснабжения. Для выявления уровня связности использована методика выбора морфологического типа управляющей структуры энергосистемы (табл. 1). Из содержания таблицы вытекает, что геосетевой анализ сетевой связности демонстрирует градацию надежности по подзонам централизованного электроснабжения.

циклических и ациклических сетей.

Задача 2. Выделить таксоны по доминированию морфологического типа управления энергосистемы, что позволяет провести градацию надежности в зоне централизованного электроснабжения. В ходе эволюции сетевые циклы формируют сложные образования (остовы, ярусы, внеостовные формы и т.д.). Для их структурирования использована методика описания топологического строения

Таблица 1

Графы, отражающие типы и свойства управляющей структуры энергетической системы [17, с. 14]

	<p>А – строго централизованный тип. Очень низкая потребность в автоматизированных каналах передачи информации. Очень низкие технологические возможности для поэтапного ввода разных сегментов энергосистемы в эксплуатацию в случае аварий или иных сбоев. Очень высокая уязвимость энергосистемы и соответственно потребителей в зоне обслуживания в случае аварий и сбоев.</p>
	<p>Б – централизованный тип. Очень высокая потребность в автоматизированных каналах передачи информации. Низкие технологические возможности для поэтапного ввода сегментов энергосистемы в эксплуатацию в случае аварий и сбоев. Высокая уязвимость энергосистемы и потребителей в случае аварий и сбоев.</p>

	<p>В – иерархический тип. Очень высокая потребность в автоматизированных каналах передачи информации. Низкие технологические возможности для поэтапного ввода сегментов энергосистемы в эксплуатацию в случае аварий и сбоев. Низкая уязвимость энергосистемы и потребителей в случае аварий и сбоев.</p>
	<p>Г – смешанный тип. Низкая потребность в автоматизированных каналах передачи информации. Очень высокие технологические возможности для поэтапного ввода сегментов системы в эксплуатацию в случае аварий. Очень низкая уязвимость энергосистемы и потребителей в зоне обслуживания в случае аварий и сбоев.</p>

Задача 3. Разработать основные направления (схемы), позволяющие усилить надежность функционирования энергосистемы Сахалинской области. В зоне централизованного электроснабжения оптимизация связана с ликвидацией топологических дефектов связности сети⁷. В зоне децентрализованного электроснабжения типовое многообразие вида генерации стимулирует эффект роста надежности энергосистемы.

Результаты исследования и их обсуждение

Сахалинская область (87,1 тыс. км², 488 257 чел.) – восточный регион России, включает остров Сахалин (76,6 тыс. км²) и острова Курильской гряды. Административно состоит из 18 муниципальных образований. Областной центр – г. Южно-Сахалинск (207 708 чел.) [18, с. 439, 442].

Недра региона богаты месторождениями энергетических ресурсов (нефть, природный газ, уголь) [19], электроэнергетика – одна из ведущих отраслей экономики. Установленная мощность электростанций 823,066 МВт, а объем производства электроэнергии 2986,07 млн кВт·ч/год. В структуре ее потребления доминирует группа «прочие потребители» – 46,78 %, нужды населения – 33,22 %, производство – 14,68 %, аграрный сектор – 5,32 % (2020 г.). Проблемы энергосистемы вытекают из ее изоляции, что требует содержания большого резерва мощности. Энергосистема функционирует в сложных природно-климатических условиях, что усиливает износ (почти 60 %). Растут затраты, высокая себестоимость электроэнергии, дорогой тариф. Энергетическое пространство региона мозаично, имеет дробную структуру: 2 централизованных и 23 автономных энергетических района⁸. На наш взгляд, все это многообразие требует генерализации и может быть сведено в три условные зоны (табл. 2, рис. 2).

⁷ Топологический дефект – это отсутствие в сети важных структурных элементов и компонентов, без которых уровень сложности сети понижен, или такие нарушения отдельных элементов и компонентов сети, которые снижают уровень ее надежности [14, с. 287].

⁸ Схема и программа развития электроэнергетики Сахалинской области...

Зонирование энергетического пространства Сахалинской области (2020 г.)

Энергорайоны, электросеть, кВ	Мощность станций, МВт	Выработка, млн кВт·ч/год	Загрузка станций, ч/год	Тариф, руб./кВт·ч	Потребление в год, кВт·ч/чел.
1. Зона централизованного электроснабжения Сахалина					
Подзона циклических электрических сетей					
Северный район, 0,22-04-10-35	99,0	179,26	1810	5,64	1054
Центральный район, 35-110-220	634,77	2421,76	3016–4490	3,74–38,62	1612,1
1. «Сфера», 0,22-04-10	7,2	16,424	2281	3,85	7331
2. «Сфера-2», 0,22-04-10	0,96	0,204	2125	3,85	7331
Подзона ациклических электрических сетей					
3. Пихтовое, 0,22-04-10	0,2	0,278	1390	63,13	7331
4. Новиково, 0,22-04-10	4,666	1,603	3435	7,06	7331
2. Зона децентрализованного электроснабжения Сахалина					
5. Кириновское, 0,22-35	9,28	13,353	1439	3,74	7331
6. Ныш, 0,22-04-10	0,6	1,363	2272	11,93	7331
7. Виахту, 0,22-04-10	0,5	0,807	1614	38,62	7331
8. Хоз, 0,22-04-10	0,7	0,882	1260	38,62	7331
9. Первомайский, 04-10	0,842	1,716	2038	38,62	7331
3. Островная зона суперизоляции децентрализованного электроснабжения					
Северо-Курильская подзона (острова Парамушир, Шумшу)					
10. Северо-Курильск, 0,22-35	9,980	21,318	805–2884	17,64	1876,4
Курильская подзона (о-в Итуруп)					
11. Рейдово, 0,22-10-35	4,864	26,82	5514	23,1	3362
12. Китовый, 0,22-10-35	9,152	12,3	1344		
13. РПЦ Куйбышевский, 0,22-04-10	2,234	1,27	5685	22,7	
14. Горячий Ключ, 0,22-04-10	3,0	9,482	3161	18,22	
15. Буревестник, 0,22-10	0,25	0,3	1200	32,84	
16. Горное, 0,22-04-10	2,52	4,601	1826	32,84	
Южно-Курильская подзона (острова Кунашир, Шикотан)					
17. Южно-Курильск, 0,22-10-35	13,8	32,1	2318	21,05	1492
18. Менделеево, 0,22-35	7,4	8,1	1096	22,26	
19. Лагунное, 0,22-10-35	1,89	2,8	1481	18,22	
20. Головнино, 0,22-10	1,685	1,83	1086	22,26	
21. Малокурильское, 0,22-04-10	3,25	15,661	4819	22,58	
22. Крабозаводское, 0,22-10	2,4	7,140	2975	22,58	
23. Курильский рыбак, 0,22-04-10	3,65	14,96	4099	50,58	

Примечание. Составлено автором на основе статистических данных (см.: Схема и программа развития электроэнергетики Сахалинской области...).



Рис. 2. Энергосистема Сахалинской области.

Электростанции: ДЭС – дизельная, ВДЭС – ветродизельная, ГТЭС – газотурбинная, ГеоТЭС – геотермальная, ГРЭС – государственная районная (тепловая конденсационного типа). ТЭЦ – теплоэлектроцентраль.

Здесь и на рис. 3: ЛЭП: 220 кВ —, 110 кВ —, 35 кВ —; ПС: 220 кВ ⊙, 110 кВ ⊙, 35 кВ ○; электростанции ■; сети: циклические □, ациклические □

1. Зона централизованного энергоснабжения Сахалина (30 % площади острова)

Подзона циклических сетей

Северный район ограничен Охинским округом (21 827 чел.) и Охинской ТЭЦ (99 МВт). Сеть составляет диапазон напряжения 0,22-04-10-35 кВ. Таксон образует компактный, но изолированный остов циклической сети (11 циклов), где доминирует морфологический тип с низкой уязвимостью потребителей в случае аварий (см. табл. 1, В).

Центральный район (14 муниципальных округов, в том числе Южно-Сахалинск; 91,24 % населения) – это каркас региональной энергосистемы. Здесь сконцентрированы основные мощности электростанций (634,77 МВт, или 77 %), электросети (04-10-35-110-220 кВ). Плотность и конфигурация сетевых образований формируют устойчивые морфологические типы управления энергосистемой (см. табл. 1, Б–Г). Геосетевой анализ выявляет наличие остова циклической сети. Это зона наибольшего освоения территории, транспортной обеспеченности и устойчивого энергообеспечения (сгущение циклов – вектор эффективного «сжатия пространства», «полюс роста»).

Здесь функционируют и локальные энергоузлы «Сфера-1» (мини-ТЭЦ 7,2 МВт) и «Сфера-2» (мини-ТЭЦ, 0,96 МВт). Зона их обслуживания ограничена пределами жилых районов г. Южно-Сахалинск («Земляничные холмы», «Сфера»). Встроенность локальных компонентов в централизованную систему имеет следствием рост надежности и мультипликативный эффект. Суммарный эффект выражен низкой себестоимостью электроэнергетики и низким отпускным тарифом – 3,85 руб./кВт·ч.

Сочетание морфологических образований в сети видно в появлении внеостовных форм (рис. 2, 3). Выявлено три побочных петлевых остова (одна вершина сочленения с главным остовом): ПС-220 кВ «Лермонтовка» (3 цикла), ПС-220 кВ «Краснопольская» (5 микроциклов), Сахалинская ГРЭС (1 суперцикл). Имеет место выраженность цепи циклов: «Ноглики» (1 цикл) и «Катангли» (1 цикл). Это узлы слабой связности. Меры нейтрализации, сооружение двухцепной ЛЭП-110 кВ по маршруту подстанция «Шахтерская» – «Бошняково» (35 кВ, перестройка на 110 кВ). Здесь востребована сетевая бифуркация: одноцепная ЛЭП-110 кВ к подстанциям «Смирных», «Тымовская», «Александровская». Новый цикл замыкает ЛЭП-35 кВ по маршруту «Мгачи» – «Арги-Паги», далее логично продолжение сети до «Ноглики» и «Катангли» (в село Ныш необходима новая подстанция 35 кВ).

Главный топологический дефект подзоны – отсутствие связности между Северным и Центральным районами, это определяет необходимость содержать большой резерв «запертых» мощностей в каждом сегменте (затраты) и исключает возможность оперирования резервами (неэффективность эксплуатации силового оборудования). Так, в Северном районе загрузка мощности составляет 1810 ч/год (простой), в Центральном она высокая (3016–4490 ч/год). Для нейтрализации дефекта необходимо строительство двухцепной сети 110 кВ по маршруту подстанция «Ноглики» – «Тунгор» (с переводом напряжения подстанций с 35 до 110 кВ). Крайне необходимо соединение электрической сети по линии подстанция «Мухто» – «Вал» (ЛЭП-35 кВ).

Подзона ациклических электрических сетей («сети-деревья») локализована на периферии остова Сахалина, включает локальные энергорайоны «Пихтовое»

и «Новиково» (дизельный и ветродизельный генераторы суммарной мощностью 4,668 МВт). В целом таксон представлен одноцепными сетями (0,22–35 кВ), формирующими строго централизованный тип управления; здесь очень высокая уязвимость энергосистемы в случае аварий и сбоев (см. рис. 1, А). Для роста устойчивости можно рекомендовать два способа: 1) модернизация и реновация сети, поскольку износ фондов обостряет риски недопоставки, хотя редкая заселенность лимитирует наращивание сети, 2) увеличение видового разнообразия сопряженных локальных энергосистем: «конкретный выбор должен опираться на критерий оптимального пространственного сочетания в энергосистеме» [12, с. 156, 176].

2. Зона децентрализованного энергоснабжения

Это огромные (70 % площади Сахалина) и безлюдные территории. Потребность в электроснабжении локализована в отдельных поселениях (суммарно не более 2 тыс. чел.), где функционируют локальные энергосистемы «Ныш», «Виахту», «Хоэ», «Первомайский» (см. рис. 2 и 3). Их основа – объекты малой энергетики (7,51 МВт), а зоны обслуживания сети (0,22-04-10 кВ) ограничены границами поселений. Потребности Киринского газоконденсатного месторождения обеспечивает автономная газотурбинная станция (9,28 МВт). Ставка на дизельные электростанции определяет наличие комплекса рисков и зависимостей (завоз топлива, запчастей, перепады нагрузки и т.д.). Как следствие, очень низкая надежность системы, ее усиление целесообразно путем наращивания видового разнообразия малой генерации. Особенно перспективны два направления: газовые технологии (в том числе на основе сжиженного природного газа) и возобновляемая энергетика.



Рис. 3. Модель энергетического пространства Сахалина. Пунктир – наращивание новых линий электрических передач

3. Островная зона суперизоляции локальных энергосистем

Представлена на островах Курильской гряды. На ряде их размещены военные гарнизоны из состава 18-й пулеметно-артиллерийской дивизии и пограничных войск⁹. Энергетическое пространство зоны представлено автономной генерацией, сетями и локальными узлами. Дизельные электростанции локальных энергосистем зависят от завоза дорогостоящего топлива. Расходы производства непомерно велики, а нагрузка неоправданно низка (износ, аварии, простои). Так, при среднегодовой нагрузке силового оборудования 2599 ч/год себестоимость производства находится в диапазоне 17–50 руб./кВт·ч (см. табл. 2). В результате в островной зоне надежность локальных энергосистем очень низка.

В условиях суперизоляции даже в перспективе не рассматривается развитие централизованного энергоснабжения. Между тем ресурсный потенциал возобновляемых источников энергии огромен сравнительно с потребностями всей зоны. Фиксируется благоприятное территориальное сочетание для эксплуатации гибридных энергосистем локального масштаба (ресурс, спрос, территория) [9]. Вероятно, есть основание для оптимизации всей схемы энергоснабжения.

Северо-Курильская подзона. Парамушир – вулканический и гористый остров (2053 км²) с постоянной угрозой извержения влк. Эбеко и др., землетрясения и цунами. Здесь расположен центр округа г. Северо-Курильск (2691 чел). Функционирует вертодром, существует морское сообщение с Камчаткой. Больше постоянных поселений на острове нет, есть сезонные рыбацкие поселки (оживают летом, консервируются зимой). Электроснабжение Северо-Курильска обеспечивает дизельная электростанция (6,848 МВт). Вблизи от города функционируют две мини-гидроэлектростанции МГЭС-1 (1,0 МВт, р. Матросская) и МГЭС-2 (0,4 МВт, р. Снежная). Радиус сетевых коммуникаций ограничен пределами города (0,22-0,4-10-35 кВ).

Курильская подзона. Итуруп – самый большой остров Курильской гряды (3176,7 км²) с действующими вулканами (Баранского и др.). Здесь расположен г. Курильск (1603 чел.), административный центр Курильского округа (6480 чел.). Япония оспаривает принадлежность острова, считает его частью округа Немуро (префектура Хоккайдо).

На острове дислоцированы военный гарнизон (2700 чел., Горячие Ключи), электроснабжение обеспечивает собственный дизель-генератор (3,0 МВт), пограничный отряд (500 чел.), дивизион пограничных кораблей (300 чел.). Функционирует военный аэродром «Буревестник». Связь с внешним миром – через гражданский аэропорт «Итуруп», он же «Ясный» (8 км от Курильска). Налажено морское сообщение с Сахалином (Корсаков). В н.п. Китовое (425 чел.) функционирует сельская дизельная электростанция (9,152 МВт), в с. Рейдово (768 чел.) – ДЭС (4,864 МВт) и солнечная электростанция (250 кВт). Китовое и Рейдово связаны в единый узел сетью 06-35 кВ (11 км), часть потребностей производства обеспечивает г. Курильск (ЛЭП-35 кВ). Электростанция в селении Буревестник (50 чел.) представляет собой маломощный дизельный генератор (250 кВт). Электроснабжение с. Горное (1375 чел.) поступает от двух дизель-генераторов суммарной мощностью 2,52 МВт (Горное-1, Горное-2). Поселок в Куйбышевском заливе

⁹ Чем защищать Южные Курилы? – <https://www.schneider-krieg.livejournal.com> (дата обращения: 08.05.2022).

используется только в сезон. Здесь расположены рыбодобывающая база, рыбоперерабатывающий завод, жилая зона и дизельная блок-электростанция завода «Синтегра» (2,23 МВт).

Южно-Курильская подзона. К ней относится Кунашир, самый южный остров Курильской гряды (1490 км²). Здесь четыре действующих вулкана (Менделеева и др.). На Кунашире расположен поселок городского типа Южно-Курильск (7906 чел.) – административный центр городского округа Южно-Курильский (11 885 чел.). Из его аэропорта «Менделеево» осуществляются рейсы на материк. Есть сообщение вертолетом с о-вом Шикотан, по морю с островами Итуруп, Шикотан и Сахалин (до Корсакова). Южно-Курильск – автономный энергоузел тепло- и электроснабжения. В его основе две электростанции, соединенные ЛЭП-35 кВ (12 км): Южно-Курильская дизельная (13,8 МВт) и Менделеевская ГеоТЭС (7,4 МВт). Часть электроэнергии энергоузла удовлетворяет нужды пограничного отряда в с. Горячий пляж (в 8 км). Военный гарнизон (1300 чел.) в Лагунном обеспечен собственной дизельной электростанцией (1,89 МВт). На юге острова функционирует ветродизельная станция (1,685 МВт) для нужд поселений Головино (102 чел.) и Дубовое (565 чел.).

Шикотан, самый крупный остров Малой Курильской гряды (252,8 км²), также входит в состав Южно-Курильского округа. Обитаемые поселения: Малокурильское (2166 чел. – работники рыбокомбината, гарнизон пограничников), Крабозаводское (1034 чел.). На острове базируется отряд сторожевых кораблей погранвойск. Связь вертолетом с о-вом Кунашир, морское сообщение Шикотан – Итуруп – Сахалин. Электроснабжение на острове обеспечивают дизельные электростанции в Малокурильском (3,25 МВт) и Крабозаводском (2,4 МВт). В последнем, кроме того, собственная ДЭС (3,65 МВт) обеспечивает нужды рыбокомбината «Курильский Рыбак».

Заключение

Сахалинская область – островной регион, проблемы надежности ее энергосистемы вытекают из фактора изоляции. Энергетическое пространство мозаично, оценка надежности энергосистемы дифференцирована по трем условным зонам.

1. Зона централизованного энергоснабжения Сахалина (30 % площади), две подзоны.

Подзона циклических сетей – это ареал наибольшего освоения территории («полюс роста»), здесь доминируют надежные морфологические типы управления энергосистемой. В таксоне очевиден разрыв между ее структурными сегментами (Северный и Центральный районы), выявлены топологические дефекты сети. Решить эту проблему целесообразно наращиванием сети, в результате чего усложняется морфология сети, нивелируются дефекты, возникают предпосылки для использования «запертых» мощностей и в целом укрепляется надежность энергосистемы. Перспективно развитие локальной энергетики как составного компонента централизованной энергосистемы. Это оптимизирует эластичность производства, стимулирует проявление мультипликативного эффекта.

Для подзоны ациклических сетей (сети-деревья) характерны слабая связность сети и строго централизованный тип управления. Отсюда высокая уязвимость

энергосистемы в случае аварий и сбоев (низкая надежность). Периферийный, малозаселенный ареал лимитирует наращивание сетей, но реновация востребована. Развитие локальной энергетики – также мера усиления надежности энергосистемы.

2. Зона децентрализованного энергоснабжения Сахалина (70 % площади) представлена автономными энергосистемами локального масштаба. Ставка на один вид генерации определяет зависимость от комплекса рисков и обрекает зону на очень низкую надежность энергосистемы. Поэтому здесь целесообразно наращивание видового разнообразия малой генерации (газовые технологии, возобновляемые источники энергии), благоприятной предпосылкой для этого выступает ресурсный потенциал территории.

3. Курильская зона суперизоляции локальных энергосистем имеет три сегмента (Парамушир, Итуруп, Кунашир–Шикотан). Энергетическое пространство таксона представлено автономной генерацией, компонентами сети и энергоузлами. Автономные дизельные генераторы дороги в эксплуатации, годовая нагрузка незначительна. В результате надежность локальных энергосистем очень низкая и зависит от многих факторов (от завоза топлива до погоды). Между тем ресурсный потенциал возобновляемых источников энергии огромен сравнительно с потребностями всей зоны. Фиксируется благоприятное территориальное сочетание для эксплуатации гибридных энергосистем локального масштаба (ресурс, спрос, территория). Вероятно, есть основание для оптимизации всей схемы энергоснабжения.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Дьяков А.Ф. Проблемы надежности и безопасности энергоснабжения в условиях либерализации и дерегулирования в электроэнергетики // Энергетик. 2005. № 8. С. 2–9.
2. Воропай Н.И., Ковалев Г.Ф., Кучеров Ю.Н. и др. Концепция обеспечения надежности в электроэнергетике. М.: Энергия, 2013. 212 с.
3. Чельцов М.Б., Воропай Н.И., Илькевич Н.И. и др. Надежность систем энергетики (сборник рекомендуемых терминов). М.: Энергия, 2007. 192 с.
4. Приваловская Г.А., Волкова И.Н. Эколого-географические противоречия природопользования // Изв. РАН. Серия географ. 1997. № 1. С. 19–28.
5. Пономаренко Р.В. Развитие энергосистемы Сахалинской области // Экономика и управление: анализ тенденций и перспектив развития. 2015. № 20. С. 76–79.
6. Пархоменко Р.С., Вельмешев В.В., Мирзоев Г.Р. Региональная энергетика: проблемы и пути развития // Уч. зап. Сахалин. гос. ун-та. 2009. № 8. С. 139–147.
7. Авдошин Е.Ф., Игумнов П.В. Азиатский вектор развития энергетического комплекса Сахалинской области // Власть и управление на Востоке России. 2017. № 3. С. 8–19.
8. Российский Дальний Восток: стратегия развития в XXI веке / отв. ред. А.А. Аносова. М.: Ин-т экономики РАН, 2014. 214 с.
9. Ковалев П.Д., Ковалев Д.П., Шевченко Г.В. Возобновляемые энергетические ресурсы Сахалинской области. Владивосток: Дальнаука, 2015. 216 с.
10. Оре О. Теория графов. 2-е изд. М.: Наука, 1980. 336 с.
11. Ильинский Н.Ф., Цаценкин В.К. Приложение теории графов к задачам электромеханики. М.: Энергия, 1968. 200 с.
12. Мелентьев Л.А. Оптимизация развития и управления больших систем энергетики. 2-е изд. М.: Высш. школа, 1982. 319 с.
13. Совалов С.А., Семенов В.А. Противоаварийное управление в энергосистемах. М.: Энергоатомиздат, 1988. 416 с.
14. Тархов С.А. Эволюционная морфология транспортных сетей. Смоленск; Москва: Универсум, 2005. 384 с.

15. Атаев З.А. Географические основы локальной энергетики Центрального экономического района России / Рязан. гос. ун-т им. С.А. Есенина. Рязань, 2008. 284 с.
16. Алаев Э.Б. Социально-экономическая география: понятийно-терминологический словарь. М.: Мысль, 1983. 290 с.
17. Чебан В.М., Ландман А.К., Фишов А.Г. Управление режимами электроэнергетических систем в аварийных ситуациях. М.: Высш. школа, 1990. 144 с.
18. Регионы России. Основные социально-экономические показатели городов. 2020: стат. сб. М.: Росстат, 2020. 456 с.
19. Архипов Г.И. Минеральные ресурсы горнорудной промышленности Дальнего Востока. Обзор состояния и возможности развития. М.: Горн. кн.: Изд-во Мос. гос. ун-та, 2010. 817 с.

REFERENCES

1. D'yakov A.F. Problemy nadezhnosti i bezopasnosti energosnabzheniya v usloviyah liberalizatsii i deregulirovaniya v elektroenergetike. *Energetik.* 2005;(8):2-9. (In Russ.).
2. Voropai N.I., Kovalev G.F., Kucherov Yu.N. et al. Konceptsiya nadezhnosti v elektroenergetike. Moscow: Energiya; 2013. 212 p. (In Russ.).
3. Chel'tsov M.B., Voropai N.I., Il'kevich N.I. et al. Nadezhnost' sistem energetiki (sbornik rekomenduemykh terminov). Moscow: Energiya; 2007. 192 p. (In Russ.).
4. Privalovskaya G.A., Volkova I.N. Ekologo-geograficheskie protivorechiya priro-dopol'zovaniya. *Izvestiya RAN. Ser. geograficheskaya.* 1997;(1):19-28. (In Russ.).
5. Ponomarenko R.V. Razvitiye energosistemy Sahalinskoi oblasti. *Ekonomika i upravlenie: analiz tendentsii i perspektiv razvitiya.* 2015;(20):76-79. (In Russ.).
6. Parhomenko R.S., Vel'meshev V.V., Mirzoev G.R. Regional'naya energetika: problemy i puti razvitiya. *Uchenye zapiski Sahalinskogo gosudarstvennogo universiteta.* 2009;(8):139-147. (In Russ.).
7. Avdoshin E.F., Igumnov P.V. Aziatskii vektor razvitiya energeticheskogo kompleksa Sahalinskoi oblasti. *Vlast' i upravlenie na Vostoke Rossii.* 2017;(3):8-18. (In Russ.).
8. Anosova A.A. (ed.). Rossiiskii Dal'nii Vostok: strategiya razvitiya v XXI veke. Moscow: Institute of Economy RAS; 2014. 214 p. (In Russ.).
9. Kovalev P.D., Kovalev D.P., Shevchenko G.V. Vozobnovlyаемые энергетические ресурсы Сахалинской области. Владивосток: Дал'наука; 2015. 216 p. (In Russ.).
10. Ore O. Teoriya grafov. 2nd ed. Moscow: Nauka; 1980. 336 p. (In Russ.).
11. Il'inskii N.F., Tsatsenkin V.K. Prilozhenie teorii grafov k zadacham elektromehaniki. Moscow: Energiya; 1968. 200 p. (In Russ.).
12. Melent'ev L.A. Optimizatsiya razvitiya i upravleniya bol'shikh sistem energetiki. 2nd ed. Moscow: Vysshaya shkola; 1982. 319 p. (In Russ.).
13. Sovalov S.A., Semenov V.A. Protivoavariinoe upravlenie v energosistemah. Moscow: Energoatomizdat; 1988. 416 p. (In Russ.).
14. Tarhov S.A. Evolyutsionnaya morfologiya transportnykh setei. Smolensk, Moscow: Universum; 2005. 384 p. (In Russ.).
15. Атаев З.А. Географические основы локальной энергетики Центрального экономического района России. Рязан. гос. ун-т им. С.А. Есенина. Рязань: Рязань State Univ. n.a. S.A. Esenin; 2008. 284 p. (In Russ.).
16. Алаев Э.Б. Социально-экономическая география: Понятийно-терминологический словарь. М.: Мысль; 1983. 290 p. (In Russ.).
17. Чебан В.М., Ландман А.К., Фишов А.Г. Управление режимами электроэнергетических систем в аварийных ситуациях. М.: Высш. школа; 1990. 144 p. (In Russ.).
18. Регионы России. Основные социально-экономические показатели городов. 2020: Статистический сборник. Moscow: Rosstat; 2020. 456 p. (In Russ.).
19. Архипов Г.И. Минеральные ресурсы горнорудной промышленности Дальнего Востока. Обзор состояния и возможности развития. М.: Горная книга: Moscow State Mining Univ. Press; 2010. 817 p. (In Russ.).

Научная статья

УДК 564.1:551.782.1(571.64)

DOI: 10.37102/0869-7698_2023_227_01_4

EDN: MARAKA

Двустворчатые моллюски курасийской свиты юго-западного Сахалина

В.Д. Худик

Владимир Дмитриевич Худик

кандидат геолого-минералогических наук,

старший научный сотрудник

Дальневосточный геологический институт

ДВО РАН, Владивосток, Россия

khudikv@mail.ru

<http://orcid.org/0000-0002-7290-977X>

Аннотация. Приведены результаты изучения остатков фауны двустворчатых моллюсков из отложений курасийской свиты, развитой на юго-западном Сахалине. Рассмотрена история выделения и изучения свиты. В районе пос. Новоселово установлен стратиграфически важный разрез осадочных толщ курасийской свиты, прослежен ее контакт с подстилающей сертунайской свитой. Изучена фауна двустворчатых моллюсков указанного разреза, обоснован ее возраст: среднемиоценовый для сертунайской и средне-позднемиоценовый для курасийской. При схожей экологии показано различие таксономического состава и палеобиогеографической структуры сертунайской и курасийской фаун моллюсков. Очевидно, эти сведения с учетом возраста фаун, как и вмещающих толщ, отражают тенденцию нарастающего похолодания климата на Дальнем Востоке в течение среднего-позднего миоцена (сертунайско-курасийского времени Сахалина).

Ключевые слова: двустворчатые моллюски, миоцен, юго-западный Сахалин

Для цитирования: Худик В.Д. Двустворчатые моллюски курасийской свиты юго-западного Сахалина // Вестн. ДВО РАН. 2023. № 1. С. 44–58. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_4.

Благодарности. Автор выражает искреннюю признательность Л.Ю. Смирновой и Л.С. Цуриковой за техническую помощь в подготовке рукописи к печати.

Финансирование. Работа выполнена в рамках основных заданий НИР ДВГИ ДВО РАН по теме «Тектоника, геодинамическая эволюция орогенных поясов восточной окраины Азии, особенности формирования стратифицированных комплексов (0270-2016-0001)» по разделам 1.2 «Биостратиграфические, палеонтологические и геохимические исследования осадочных комплексов континентального обрамления Северо-Западной Пацифики: значение для корреляции геологических и климатических событий на конвергентных и трансформных границах литосферных плит» и 4.1. «Определение степени сопряженности изменений палеоклимата позднего кайнозоя и палеоэкосистем в Северо-Тихоокеанском регионе».

Bivalve mollusks from the Kurasiyskaya Formation in the Southwest Sakhalin

V.D. Khudik

Vladimir D. Khudik

Candidate of Sciences in Geology-Mineralogy, Senior Researcher Geologist

Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok, Russia

khudikv@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-7290-977X>

Abstract. The results of the study of bivalve mollusks faunas remains from rocks of the Kurasiyskaya Formation developed in the Southwest Sakhalin as well as history of formation identification and research are presented. A stratigraphically important sequence of sedimentary deposits related to the Kurasiyskaya Formation was found near Novoselovo settlement and the contact with the subjacent Sertunaiskaya Formation was traced. The analysis of bivalve mollusks fauna from the sequence and its age has been proved: the middle Miocene for the underlying Sertunaiskaya and the middle-late Miocene for the overlapping Kurasiyskaya Formation. It is established that in spite of similar ecology there is a difference between taxonomic compositions and paleobiogeographic structures of the Kurasiyskaya and Sertunaiskaya faunas of bivalve mollusks. Apparently, this reflects a tendency of climate cooling on the Far East during the middle-late Miocene (just the time of formation of the Sertunaiskaya and Kurasiyskaya deposits on Sakhalin).

Keywords: bivalve mollusks, Miocene, Southwest Sakhalin

For citation: Khudik V.D. Bivalve mollusks from the Kurasiyskaya Formation in the Southwest Sakhalin. *Vestnik of the FEB RAS*. 2023;(1):44-58. (In Russ.). http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_4.

Acknowledgments. The author expresses sincere gratitude to L.Yu. Smirnova and L.S. Tsurikova for technical assistance in preparing the manuscript for publication.

Funding. The work was carried out within the framework of the main tasks of the Geological Research Institute of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences on the topic “Tectonics, geodynamic evolution of orogenic belts of the eastern margin of Asia, features of the formation of stratified complexes (0270-2016-0001)” in sections 1.2 “Biostratigraphic, paleontological and geochemical studies of sedimentary complexes of the continental framing of the Northwest Pacific: significance for the correlation of geological and climatic events on convergent and transform boundaries of lithospheric plates” and 4.1. “Determination of the degree of conjugacy of changes in the paleoclimate of the Late Cenozoic and paleoecosystems in the North Pacific region”.

На юго-западном Сахалине осадочные толщи курасийской свиты в объеме курасийского горизонта Южного Сахалина [1] простираются вдоль западного склона Западно-Сахалинских гор в виде береговых обнажений от района пос. Шербунино на юге, достигая на севере примерно широты г. Улгегорск (рис. 1).

До настоящего времени не вполне ясен приоритет выделения курасийской свиты. Из наиболее ранних работ известно, что в 1932 г. японские исследователи

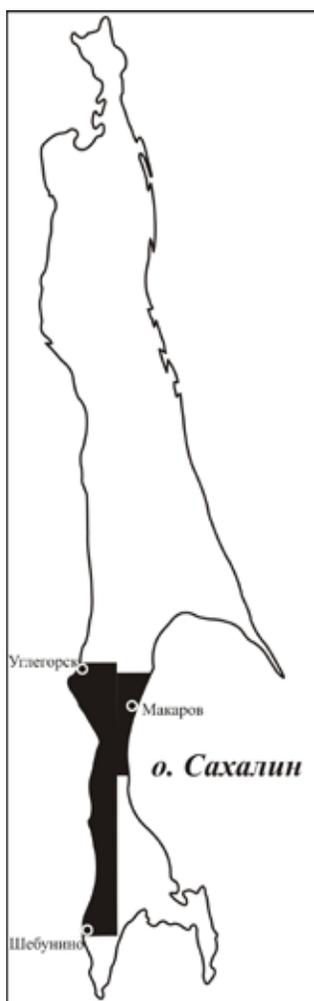


Рис. 1. Обзорная схема района исследований

Джунджи Нагумо и Минакумо Акусими в своих работах на юго-западном Сахалине, севернее г. Нода (г. Чехов), в районе пос. Кураси (пос. Новосибирское) упоминали песчаносланцевую свиту Кураси, что позже неоднократно цитировалось в различных японских геологических источниках [2–5]. Как явствует в большинстве из них, под свитой Кураси (формация Кураси) японские геологи понимали береговые обнажения, развитые на побережье Татарского пролива в районе пос. Кураси и представленные «однообразной толщей светлых опоковидных алевролитов с конкрециями согласно залегающей на свите Ауси» [3]. Позднее эти представления были приняты советскими геологами при составлении первой отечественной схемы стратиграфии третичных отложений Южного Сахалина [6], а в 1959 г. курасийская свита на Южном Сахалине получила на Межведомственном стратиграфическом совещании статус стратиграфического подразделения [7]. За стратотип свиты был принят разрез береговых обнажений, развитый в районе пос. Новосибирское (рис. 2, 2). По имеющимся сведениям [8], здесь курасийская свита представляет собой светло-серые алевролиты, алевролитовые аргиллиты с редкими прослоями песчаников и конкреций мергеля общей мощностью до 600 м. Согласно нашим исследованиям и литературным данным [9], в этом разрезе курасийская свита перекрывает песчаники сертунайской (= аусинской) свиты и представлена относительно однородной толщей светлых опок и глинисто-кремнистых пород видимой мощностью до 300 м. Опоки тонкоплитчатые, с поверхности отбеленные с желто-зеленым налетом ярозита и кольцами Лизеганга. Верхняя часть разреза представлена более массивными щебенчатыми отложениями. Характерны крупные (0,1–0,3 м) карбонатные эллипсоидные конкреции. Контакт курасийской свиты с нижележащей сертунайской свитой трансгрессивный. В основании свиты залегают глауконитовые песчаники видимой мощностью от 1 до 5 м.

В разные годы изучением курасийской свиты в той или иной мере занимался ряд выдающихся советских геологов, стратиграфов и палеонтологов – Е.М. Сметхов, Г.К. Невский, В.Н. Киркинская, Л.М. Саяпина, П.Д. Шкляев, И.Г. Гринберг, А.А. Капица, Л.В. Криштофович, А.П. Ильина, И.И. Ратновский, И.А. Теплов, В.И. Богидаева, В.К. Терников, Л.С. Жидкова, И.Н. Кузина, Р.Р. Атласов, Г.Н. Новиков, Л.А. Павлов, Л.С. Маргулис, В.О. Савицкий, Г.Н. Шереметьева и многие другие.

В разные годы изучением курасийской свиты в той или иной мере занимался ряд выдающихся советских геологов, стратиграфов и палеонтологов – Е.М. Сметхов, Г.К. Невский, В.Н. Киркинская, Л.М. Саяпина, П.Д. Шкляев, И.Г. Гринберг, А.А. Капица, Л.В. Криштофович, А.П. Ильина, И.И. Ратновский, И.А. Теплов, В.И. Богидаева, В.К. Терников, Л.С. Жидкова, И.Н. Кузина, Р.Р. Атласов, Г.Н. Новиков, Л.А. Павлов, Л.С. Маргулис, В.О. Савицкий, Г.Н. Шереметьева и многие другие.

Существует мнение [9], что на юго-западном Сахалине многие свиты как литологические тела в ряде случаев имеют диахронные границы, что создает определенные трудности в прослеживании их в качестве стратиграфических единиц. По этой причине объемы свит разными геологами понимаются порой неоднозначно.

В частности, фациальные изменения в пределах отдельных свит, например на флангах бассейна, иногда принимаются за проявление подстилающих или перекрывающих свит разреза [10–12].

Согласно литературным данным [9, 11, 13–15], на юго-западном Сахалине мощность курасийской свиты увеличивается с юга на север от 200–250 м в Чеховском районе до 2300 м в Углегорском. В разных районах стратиграфический объем свиты и ее взаимоотношения с выше–нижележащими толщами разнятся. В регионе в большинстве разрезов отложения свиты с размывом залегают на нижележащих образованиях (нередко разновозрастных) и не имеют верхней границы, что существенно затрудняет проведение корреляционных построений.

В 1954 г. В.Н. Киркинская, выделяя курасийскую свиту в мульде Горнозаводской синклинали, расчленила ее на две подсвиты – нижнюю и верхнюю. По ее сведениям [16, с. 204], «нижняя подсвита представлена серыми, выбеливающимися и рассыпающимися на мелкую щебенку при выветривании, крепкими неслоистыми кремнисто-глинистыми опоковидными породами. Отмечаются отдельные участки, сложенные песчаным и даже гравийным материалом. Присутствуют редкие крепкие (0,6–1,5 м) карбонатные конкреции. В основании нижней подсвиты обнажена пачка (10–15 м) окремненных пород, обладающих большой крепостью, зеркально-гладкой поверхностью раковистого излома, более тяжелых, чем вышележащие опоковидные породы. Они переслаиваются с маломощными (до 0,1 м) прослоями менее крепких алевритистых кремнисто-глинистых пород, залегающих на расстоянии 1,5–1,7 м друг от друга.

Верхняя подсвита обнажается лишь на небольшом участке побережья между городами Невельск и Горнозаводск (рис. 2). Она также сложена кремнисто-глинистыми породами, но, в отличие от нижележащей подсвиты, светлыми и легкими. При выветривании они становятся белесыми, желтоватыми, превращаются в



Рис. 2. Места сбора фауны на юге Сахалина: 1 – побережье севернее г. Чехов, 2 – район пос. Новосибирское, 3 – р. Арканзас, 4 – береговой обрыв в 2,5 км к югу от устья р. Новоселка, 5 – береговой обрыв в 800 м южнее устья р. Новоселка, 6 – р. Новоселка, 7 – побережье севернее пос. Новоселово, 8 – р. Урожайная, 9 – р. Лесная, 10 – р. Кринка, 11 – р. Гарь, 12 – р. Горная

опоку. На поверхности выветривания наблюдаются разводы – кольца бурых гидроокислов железа. Встречаются карбонатные конкреции диаметром до 0,5 м. Непосредственного контакта верхней подсвиты с нижней наблюдать не удалось, тем не менее одинаковые условия залегания слоев этих подсвит, близость их литологического состава, постепенный характер изменения пород от нижней к верхней подсвите позволяют предполагать нормальное, согласное, с постепенным переходом их взаимоотношение. Встречается фауна двустворчатых моллюсков *Limatula cf. pilvoensis* Laut. и *Cardita* sp.».

По данным Л.С. Жидковой с соавторами [17, с. 75], курасийская свита между г. Невельск и пос. Шебунино представлена «однообразными темно-коричневыми кремнистыми и опокovidными аргиллитами и меньше – алевролитами с включениями мергелистых конкреций различного диаметра, тонких линзообразных прослоев песчаных алевролитов, песчаников с гравием, мягких алевроитовых глин, с редкими включениями гравия преимущественно кремнистых пород общей мощностью до 1000 м».

И.Г. Гринберг [18] в Чеховском районе расчленил курасийскую свиту по характеру литологического состава на две части: нижнюю, сложенную коричневатыми, глинистыми, оскольчатыми опоками с редкими тонкими прослоями мелкозернистых песчаников мощностью 200–250 м, и верхнюю, представленную алевроитистыми опоками с желтоватым оттенком и редкими тонкими прослоями мелкозернистых песчаников мощностью до 730 м.

Для нижней части свиты Чеховского района И.И. Ратновский [16] приводит список фауны двустворчатых моллюсков, включающий *Yoldia packardi* Clark, *Malletia cf. korniana* L. Krisht., *Delectopecten pedroanus* Trask var. *peckhami* Yabb, *Modiolus cf. angulatus* Slod. Справедливости ради следует отметить, что А.П. Ильина [19], проанализировавшая ранее указанную фауну, была склонна отнести ее, как и вмещающие отложения, к холмской свите. Сходство немногочисленной фауны курасийской свиты с фауной холмской свиты И.И. Ратновский объяснял близкими фаціальными условиями образования обеих свит.

Севернее стратотипа, в южной части Ильинского и северной части Томаринского районов, мощность курасийской свиты составляет до 1000 м [7]. В основании свиты залегает пачка глауконитовых песчаников мощностью от 5 до 20 м, трансгрессивно перекрывающая породы холмской свиты. Здесь, по данным Л.С. Жидковой с соавторами [17], плотные плитчатые окремненные алевролиты и аргиллиты курасийской свиты содержат фауну моллюсков *Ennucula cf. psjakauphensis* (Khom.), *Acila (Truncacila) sp.*, *Nuculana (Borissia) alferovi* Slod., *Crassoleda ex gr. crassatelloides* (Laut.), *Yoldia cf. packardi* Clark, *Malletia kurasiensis* L. Krisht., *M. cf. inermis* (Yok.), *Delectopecten peckhami* (Gabb) *Lima sakhalinensis* Slod., *Modiolus angulatus* Slod., *Limatula cf. pilvoensis* (Laut.), *Solemya tokunagai* Yok., *Dentalium* sp., а также офиуры, фораминиферы, диатомовые водоросли.

В районе пос. Ильинский курасийская свита несогласно с размывом залегает на кремнистых туфогенных алевролитах холмской свиты и достигает мощности, по нашим данным, порядка 1300 м. Здесь В.П. Тузов с соавторами [20] по литологическому составу разделяет свиту на две пачки: нижнюю и верхнюю. Нижняя пачка мощностью 190 м сложена мелко-среднезернистыми алевролитами с глинистым, реже кремнисто-глинистым цементом и алевроитовыми опоками. Верхняя пачка, достигающая мощности 1100 м, представлена глинисто-кремнистыми мелко-среднезернистыми алевролитами, которые при выветривании становятся белесыми, а

также глинистыми серыми алевролитами, диатомитами, алевролитовыми диатомитами; сверху отмечаются редкие прослой мелкозернистого песчаника с включениями гравия и гальки. Диатомиты имеют характерную плитчатую отдельность с микрослоистой прерывистой текстурой, обусловленной неравномерным распределением обломочного, глинистого и карбонатного материала. Остатки фауны моллюсков в отложениях свиты не обнаружены, однако анализ комплексов диатомовой флоры и бентосных фораминифер, встреченных по всему разрезу, позволил датировать возраст свиты концом среднего – началом позднего миоцена [20].

По мнению Л.С. Маргулиса и В.О. Савицкого (устное сообщение), в Углегорском районе курасийская свита является наиболее полной по своему стратиграфическому объему, в то время как объем свиты стратотипа в Чеховском районе соответствует лишь ее части в Углегорском разрезе. Обнажения свиты севернее пос. Поречье по р. Орокес этими исследователями изучены наиболее полно. Здесь, по их данным, курасийская свита согласно и с постепенным переходом залегает на отложениях верхней подсвиты углегорской свиты и расчленяется на три части. Нижняя часть, мощностью около 800 м, представлена черными кремнистыми аргиллитами, содержащими пелитоморфные глинисто-карбонатные и перитовые конкреции различной формы. С поверхности аргиллиты ожелезнены. Средняя часть, мощностью 450 м, сложена толщей тонкослоистых, крепких, кремнистых опоковидных аргиллитов. С поверхности обнажения аргиллиты выбеливаются до светло-голубых тонов. Верхняя часть свиты, мощностью около 1000 м, содержит в своем составе сравнительно однородные алевролиты. Вверх по разрезу алевролиты постепенно, но с четкой границей переходят в вышележащие песчаные отложения маруямской свиты.

Анализ проведенных исследований свидетельствует о том, что в изучении курасийской свиты достигнуты определенные успехи, собран огромный фактический материал, однако отдельные вопросы остаются до конца не решенными, местами составляя предмет длительных дискуссий. Среди них корреляционные построения, в некоторых случаях не всегда ясен контакт свиты с нижележащими отложениями, необходимо уточнение таксономического состава и палеобиогеографической структуры курасийской фауны двустворчатых моллюсков, выяснение характера и тенденции смены фаун моллюсков на рубеже сертунайско-курасийского времени Южного Сахалина и ряд других моментов. Изучение миоценовых двустворок Южного Сахалина, а также анализ комплексов малакофаун с учетом общего изменения климата в миоцене Северо-Западной Пацифики позволяет нам высказать свои суждения по ряду этих вопросов.

Отложения свиты в Чеховском районе в стратотипе очень скудно охарактеризованы органическими остатками, на что неоднократно указывали исследователи. В разные годы здесь нами были обнаружены редкие остатки двустворчатых моллюсков родов *Nuculana*, *Crassoleda*, *Malletia*, *Delectopecten*, характеризующие довольно значительные глубины морского бассейна в пределах нижних горизонтов средней–нижней сублиторали (50–200 м). В поле нашего внимания оказались отложения курасийской свиты, развитые в районе р. Арканзас Чеховского и пос. Новоселово Томаринского районов (рис. 2). В районе р. Арканзас (рис. 2, 3) в основании свиты залегает глауконитовый песчаник видимой мощностью до 1–5 м. Вышележащая остальная часть толщи сложена светлыми опоками и глинисто-кремнистыми породами. Опоки на 90–95 % состоят из круглых опаловых телец, цемент – глинисто-кремнистый. Для нижней части свиты характерны включения

крупных эллипсоидальных конкреций. Породы, как правило, тонкоплитчатые, с поверхности выбеленные, с характерным желто-зеленым налетом ярозита и редко встречающимися кольцами Лизеганга. В верхней части свиты отложения становятся более массивными, щебенчатыми, легкими. Редко встречается фауна двустворчатых моллюсков, представленная остатками *Crassoleda* sp., *Malletia* sp. и *Delectopecten* sp. Видимая мощность этой толщи пород в районе пос. Новоселово около 700 м. Наибольшая видимая мощность (1500–1700 м) курасийской свиты в Томаринском районе отмечена на побережье Татарского пролива в окрестностях г. Томари [9].

Примечательно, что вещественный состав отложений свиты в стратотипе, как и характер фауны моллюсков, удается проследить почти неизменным в пространственном отношении с простираем свиты в береговых обнажениях от пос. Новосибирское на юге до пос. Новоселово на севере. Вместе с тем есть сведения о локальных выходах отложений курасийской и подстилающей сертунайской свит на побережье близ пос. Новоселово [17], представленных более мелководными фациями, однако в силу незначительной мощности отложений и их сильной задернованности не очень понятно, какие части свит представлены в этих разрезах.

Нами собраны остатки двустворчатых и брюхоногих моллюсков из двух местонахождений. Первое (рис. 2, 5) – береговой обрыв в 800 м южнее устья р. Новоселка – представлено окремненными, светло-коричневыми, серыми туфогенными песчаниками с гальками сертунайской свиты, содержащими многочисленные фрагменты растений и растительного детрита, остатков двустворчатых и брюхоногих моллюсков *Anadara* sp., *Modiolus tetragonalis* Slod., *Chlamys (Chlamys) arakawai* (Nomura), *Nanachlamys* sp., *Clinocardium* cf. *decoratum* (Grewing), *C. aff. nuttallii* (Conrad), *Macoma* sp., *Oxyperas?* sp., *Dosinia (Phacosoma) tugaruana* Nomura, *Dosinia (Kaneharai) ausiensis* Пыина, *Saxidomus* sp., *Potomocorbula* aff. *amurensis* (Schrenk), *Panopea japonica* A. Adams, *Tateiwaia* sp., *Crepidula jimboana* Yok., *Euspira meisensis* (Mak.), *Grossaulax didyma coticaeze* (Mak.), *Boreotrophon?* sp., *Reticunassa ausiensis* (Пыина), *Plicifusus* sp., в верхней части переходящими в относительно рыхлые серые, голубовато-серые алевропесчанники курасийской свиты с остатками крупных двустворок *Thyasira (Conhocele) disjuncta* (Gabb), *Serripes groenlandicus* (Brug.), *Spisula* sp., *Thracia* sp., Видимая мощность обнажения 7 м.

Второе местонахождение (рис. 2, 4) – береговой обрыв в 2,5 км к югу от устья р. Новоселка – плотносцементированные светло-серые, желтовато-коричневые среднезернистые песчаники с известковыми конкрециями сертунайской свиты со следами растительного детрита, остатками двустворчатых и брюхоногих моллюсков *Anadara (Anadara) watanabei* (Kanehara), *Glycymeris (Glycymeris) cisshuensis* Mak., *G. sp.*, *Chlamys (Chlamys) otukae* Masuda et Sawada, *Ch. sp.*, *Clinocardium* sp., *Spisula (Pseudocardium) haboroensis* (Yok.), *Solen* sp., *Cultellus izumoensis* Yok., *Mercenaria yizukai* (Kanehara), *Dosinia (Phacosoma) tugaruana* Nomura, *D. (Kaneharai) ausiensis* Пыина, *Thracia pertrapezoidea* Nomura, *Euspira meisensis* (Mak.), *Glossaufax didyma coticaeze* (Mak.), переходящие сверху в уплотненные светлокоричневые песчаники с прослоями голубовато-серых алевролитов курасийской свиты, содержащие остатки крупных двустворчатых моллюсков *Thyasira (Conhocele) disjuncta* (Gabb), *Serripes groenlandicus* (Brug.), *Spisula* sp. Видимая мощность обнажения около 10 м.

Как видно, наряду с относительно однообразной фауной моллюсков курасийской свиты обоих местонахождений фауна сертунайской свиты из них существенно

различается. В первом местонахождении остатки моллюсков сертунайской свиты встречаются в виде отдельных створок раковин и их фрагментов, хаотично расположенных во вмещающей породе. Нередко отдельные створки раковин двустворок вложены одна в другую. По всей видимости, это захоронение является аллохтонным. Во втором местонахождении также представлены остатки двустворчатых и брюхоногих моллюсков, однако, в отличие от первого, здесь остатки разных видов двустворок представлены преимущественно целыми раковинами с сомкнутыми створками различных возрастных стадий и одинаково ориентированными во вмещающей породе. Данное захоронение, с определенной долей условности, можно полагать автохтонным. По нашему мнению, комплекс моллюсков этого захоронения характеризует ассоциация *Dosinia–Anadara*, включающая остатки *Dosinia (Phacosoma) tugaruana*, *D. (Kaneharai) ausiensis*, *Anadara watanabei*, *Glycymeris cissshuensis*, *Cultellus izumoensis*, *Mercenaria yuzukai*, *Euspira meisensis*.

В отличие от отложений курасийской свиты, развитых на побережье района пос. Новоселово, обнажения свиты, вскрытые нами вверх по течению р. Новоселка (рис. 2, б), по нашему мнению, представляют несомненно больший интерес. Однако следует отметить, что в силу непростой геологии района [9] и сильной его задернованности здесь они также проявляются локально и достаточно изолированно, в основном вверх по течению реки на протяжении почти 3 км. Так, в 200 м выше устья р. Новоселка наблюдается разрез отложений курасийской и сертунайской свит видимой мощностью порядка 30 м.

Интересна история изучения этого разреза. В послевоенный период геологические исследования на Южном Сахалине проводились в основном силами специалистов ВНИГРИ, ВСЕГЕИ и ДВГУ. Указанный разрез первоначально был выделен, описан и закартирован Г.К. Невским [21] как нижненевельская и верхненевельская подсвиты невелинской свиты Южного Сахалина, а собранная им фауна моллюсков в той или иной мере изучалась в основном специалистами-малакологами ВНИГРИ А.П. Ильиной [19] и Л.В. Криштофович [22]. Эта точка зрения просуществовала довольно продолжительное время и была принята большинством геологов. В ранние периоды исследований малакофаун миоцена Сахалина, при изучении миоценовых двустворок родов *Mya* и *Thyasira*, автор также придерживался этой точки зрения [23, 24]. Однако со временем, с получением новых данных по фауне и стратиграфии миоценовых отложений на Южном Сахалине, нам стало ясно, что характер фауны моллюсков, установленный здесь, не отвечает составу фаун невелинской свиты в разных районах Южного Сахалина. Мы полагаем, что в указанном разрезе фауна двустворчатых моллюсков нижненевельской подсвиты, как и состав вмещающих отложений, в полной мере отвечают характеру отложений аусинской (= сертунайской) свиты Южного Сахалина, в то время как фауна верхненевельской подсвиты – курасийской. В 1970-е годы в личной переписке с автором А.П. Ильина вполне допускала такое положение дел при условии дополнительных исследований в этом направлении.

Мы считаем, что в упомянутом выше разрезе обнажается верхняя часть отложений сертунайской свиты района, представленная окремненными серыми, рыжевато-коричневыми песчаниками и алевролитами с известковыми конкрециями (5–10 см), окатанной галькой эффузивных и осадочных пород видимой мощностью около 15 м. Песчаники и конкреции содержат в большом количестве следы мелкого обуглившегося растительного детрита, разнообразную в видовом отношении фауну двустворчатых и брюхоногих моллюсков, среди них *Acila* sp.,

Nuculana cf. tatarica Kogan, *Yoldia* sp., *Glycymeris yessoensis* Sower., *G.* sp., *Anadara watanabei* (Kanehara), *Mizuhopecten subyessoensis* (Yok.), *Chlamys cf. otukae* Masuda et Sawada, *Lucinoma acutilineata* (Conrad), *Taras goldi forma sertunayensis* (Kogan), *Thyasira bisecta* (Conrad), *Th. (Conhocele) disjuncta forma alta* (L. Krisht.), *Th.* sp., *Ciliatocardium shijuense* (Khram.), *Clinocardium* sp., *Tellina cf. emacerata* Conrad, *Peronidia cf. pulchra* (Slod.), *Macoma nasuta* (Conrad), *M. optiva* (Conrad), *M. incongrua* (Mart.), *M. cf., albaria* (Conrad), *M. loveni* (Steenstrup), *Dosinia ausiensis* Ilyina, *D. cf. tugaruana* Nomura, *Maetra* sp., *Cultellus izumoensis* Yok., *Mercenaria yiizukai* (Kanehara), *Hiatella?* sp., *Solemya tokunagai* (Yok.), *Mya cuneiformis* (Boehm), *M. sertunayensis* (Laut.), *Periploma besshoensis* (Yok.), *Thracia pertrapezoidea* Nomura, *Turritella* sp., *Polinices* sp., *Euspira meisensis* (Mak.), *Tateiwaia* sp.

Далее вверх по разрезу трансгрессивно залегает однообразная толща опоконидных голубовато-серых песчаников, алевропесчаников и алевролитов с включением мергелистых конкреций (10–20 см) нижней части курасийской свиты, видимой мощностью около 12 м. В основании толщи залегает пачка глауконитового песчаника мощностью 3 м. Песчаники и конкреции содержат многочисленную и разнообразную в видовом отношении фауну двустворчатых и брюхоногих моллюсков, среди них *Acila conradi* (Dall), *Ovaleda iturupensis* Sav., *Yoldia caudata* Khom., *Megayoldia thracieformis* (Stor.), *Chlamys* sp., *Mizuhopecten subyessoensis* (Yok.), *Delectopecten* sp., *Musculus krishtofovitschi* (Sim.), *Taras goldi forma sertunayensis* (Kogan), *Thyasira (Conhocele) disjuncta forma alta* (L. Krisht.), *Th. (Conhocele) disjuncta forma ochotica* L. Krisht., *Ciliatocardium kurasiensis* Kafanov et Savitsky, *C. sakhalinense* (Khram.), *Clinocardium* sp., *Serripes groenlandicus* (Brug.), *Lio-cyca fluctuosa* (Gould), *Tellina cf. bodegensis* Hinds, *Macoma salcarea* (Gmel.), *M. nasuta* (Conr.), *M. optiva* (Yok.), *M. baltica* Linne, *M. gracilis* Khudik, *M.* sp., *Hiatella sakhalinensis* (Tak.), *Solemya tokunagai* Yok., *Panomya simotomensis* Otuka, *P. ampla* Dall, *Mya cf. japonica* Jay, *M. pseudoarenaria* Schlesch, *M. cuneiformis* (Boehm), *Periploma besshoensis* (Yok.), *Pandora* sp., *Thracia* sp., *Neptunea* sp., *Turritella* sp., *Natica* sp., *Polinices* sp., *Buccinum* sp. Многие двустворчатые и брюхоногие моллюски – различных стадий роста, двустворки – с сомкнутыми створками, нередко со следами прижизненной окраски раковин [25] и следами сверления брюхоногими моллюсками. Помимо этого, в конкрециях наблюдаются многочисленные остатки панцирей и клешней крабов, фрагменты морских водорослей и трав.

Следует отметить достаточно схожий литологический состав сертунайской и курасийской свит в данном разрезе. Ранее на это обратили внимание Л.С. Маргулис и В.О. Савицкий, проводившие в этом районе исследования в 1970-е годы. По мнению этих исследователей (устное сообщение), основное литологическое различие между свитами здесь – наличие зерен глауконита в основании курасийской свиты. Вместе с тем таксономический состав и палеобиогеографическая структура фауны моллюсков обеих свит в упомянутом выше разрезе существенно различаются. По нашим данным, здесь сертунайская фауна моллюсков представлена бореальными (48 %), бореально-арктическими (28 %) и субтропическо-низкобореальными (24 %) родами моллюсков. Так, наряду с *Anadara watanabei* сертунайская фауна содержит и другие субтропическо-низкобореальные виды (*Glycymeris yessoensis*, *Lucinoma acutilineata*, *Taras goldi forma sertunayensis*, *Cultellus izumoensis*, *Mercenaria yiizukai*, *Periploma besshoensis* – до 35 %), бореальные (*Yoldia* sp., *Tellina emacerata*, *Macoma nasuta*, *M. optiva*, *Maetra* sp., – 25 %) и

бореально-арктические (*Thyasia bisecta*, *Th. disjuncta forma alta*, *Ciliatocardium shijuense*, *Mya cuneiformis*, *M. sertunayensis* – около 40 %).

Несмотря на заметное присутствие обитателей тропических и умеренных вод, доминируют среди них бореальные и бореально-арктические таксоны, составляющие около трех четвертей родового состава сертунайской фауны.

Курасийская фауна также отличается большим разнообразием двустворчатых моллюсков. Бореальные и бореально-арктические роды двустворок в ней составляют до 84 %. Из бореальных моллюсков это *Yoldia caudata*, *Mizuhopecten subyessoensis*, *Musculus krishtofovitschi*, *Clinocardium* sp., *Mya japonica* (25 % видового состава), а из бореально-арктических – *Thyasira disjuncta forma alta*, *Th. disjuncta forma ochotica*, *Ciliatocardium sakhalinense*, *C. kurasiensis*, *Serripes groenlandicus*, *Liocyma fluctuosa*, *Macoma calcarea*, *M. baltica*, *Hiatella sachalinensis*, *Panomya simotomensis*, *P. ampla*, *Mya pseudoarenaria*, *M. cuneiformis* (70–75 % видов). Относительно теплолюбивые субтропическо-низкобореальные таксоны представлены единичными *Taras*, *Periploma*, *Pandora*, хотя и составляют около 16 % общего родового состава фауны.

Многие двустворки (*Serripes groenlandicus*, *Liocyma fluctuosa*, *Macoma calcarea*, *M. baltica*, *Mya pseudoarenaria* и др.) существуют и в настоящее время, являясь обычными обитателями морских сообществ верхней–средней сублиторали Северо-Западной Пацифики [26] и арктических морей Северного полушария [27–30 и др.].

Выстраивая сукцессионный ряд сертунайской и курасийской фаун, нельзя не обратить внимание на намечающуюся тенденцию к нарастанию содержания в них северопацифических бореальных и бореально-арктических таксонов. Если в сертунайском сообществе они составляют 76 % родового состава, или 60–65 % видового, то в курасийском – уже 84 % родов, или 95–100 % всех видов. При этом наряду с увеличением процентного содержания холодноводных родов возрастает разнообразие их видового состава. Так, в сертунайском палеоценозе макомы представлены пятью видами (*Macoma nasuta*, *M. optiva*, *M. incongrua*, *M. cf. albaria*, *M. loveni*), а мии – двумя (*Mya cuneiformis*, *M. sertunayensis*), курасийский палеоценоз содержит шесть видов маком (*Macoma salcarea*, *M. nasuta*, *M. optiva*, *M. baltica*, *M. gracilis*, *M. sp.*) и три вида мий (*Mya cf. japonica*, *M. pseudoarenaria*, *M. cuneiformis*). Увеличение содержания бореальных и бореально-арктических двустворок проходит параллельно с сокращением содержания субтропическо-низкобореальных родов от 24 % в сертунайской фауне до 16 % в курасийской, причем в последней представители тепловодной фауны встречаются довольно редко.

Скорее всего, качественное и количественное изменение состава сертунайского и курасийского палеоценозов в сторону преобладания в них бореальных и бореально-арктических форм фиксирует начавшееся постепенное похолодание климата на о-ве Сахалин в миоцене в течение сертунайско-курасийского времени, на что указывалось нами ранее [31].

В последние годы широких дискуссий в отношении возраста сертунайской и перекрывающей ее курасийской свиты Южного Сахалина нет. Сегодня подавляющее большинство исследователей датируют возраст сертунайской свиты средним, а курасийской – средним–поздним миоценом [9], основываясь на данных по моллюскам, диатомовым водорослям и другим группам животного и растительного царства. В пользу этого говорят и наши наблюдения. Так, в составе фауны

сертунайской свиты Томаринского района западного (рис. 2, 6, 7) и Макаровского района восточного (рис. 2, 9–12) побережий Южного Сахалина нами выделяется кардиоидный моллюск *Ciliatocardium shijuense* (Khrum.). Согласно литературным сведениям [19, 22, 32–34], установлено участие этого вида в составе ранне- и среднемиоценовых фаун Сахалина и Японии. Присутствие его в фаунах моложе сертунайского возраста на Сахалине нами не отмечено.

В сертунайской и курасийской фаунах нами установлены двустворчатые моллюски рода *Mya*. Если в сертунайской фауне это *M. cuneiformis* (Boehm) и *M. sertunayensis* (Laut.), то в курасийской, помимо *M. japonica*, – *M. cuneiformis* и *M. pseudoarenaria* Schlessch. Проведенное нами специальное изучение представителей рода *Mya* из неогена Северо-Западной Пацифики [35] показало заметное участие двух видов мий – *M. cuneiformis* и *M. pseudoarenaria* – в миоценовых фаунах Сахалина и их определенное стратиграфическое значение [36]. Как нам представляется, вид *M. cuneiformis*, несомненно, является более древним на Сахалине, характеризующим толщи в возрастном интервале ранний–поздний миоцен. В позднем миоцене ему на смену пришел вид *M. pseudoarenaria*, существующий с конца миоцена доныне и составляющий значительную часть бореальных малакофаун многих районов северо-западной части Пацифики (северная Япония, Сахалин, Камчатка, Корякия). Присутствие же *M. pseudoarenaria* на Сахалине в фаунах древнее верхнемиоценового возраста нами не отмечено и, по-видимому, маловероятно.

По нашему мнению, приведенные выше сведения могут служить дополнительным обоснованием принятой точки зрения относительно среднемиоценового возраста, установленного на Южном Сахалине для фауны и вмещающих толщ сертунайской свиты и средне-верхнемиоценового – для курасийской свиты. Очевидно, эти сведения с учетом обозначенной нами смены палеобиогеографической структуры сообществ двустворчатых моллюсков на рубеже сертунайско-курасийского времени Южного Сахалина отражают начавшийся этап средне-позднемиоценовой эпохи глобального похолодания климата в миоцене Северной Пацифики, наступившей после климатического оптимума на рубеже раннего и среднего миоцена (верхнедуйское время Сахалина) и отмеченного в разные годы многими исследователями [37–40].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Решения рабочих межведомственных региональных стратиграфических совещаний по палеогену и неогену восточных районов России – Камчатки, Корякского нагорья, Сахалина и Курильских островов: Объяснительная записка к стратиграфическим схемам М.: ГЕОС, 1998. 147 с.
2. Такама М. Доклад о геологическом исследовании района Маоко–Хонто (Холмск–Невельск) / пер. с яп. И.А. Иванова // Доклады о геологическом исследовании нефти за 1935 г. Сб. № 4. Оха, 1937. 48 с. (Фонды СахНИИНефтегазпром).
3. Уватако К., Такеда Х. Доклад о геологическом исследовании района Кусюнай–Ойтэ (Ильинск – Новоселово) / пер. с яп. И.А. Иванова // Доклады об исследовании нефтяных полей Сахалина за 1936 г. Сб. № 5. Оха, 1938. 46 с. (Фонды СахНИИНефтегазпром).
4. Уватако К. Объяснительная записка к геологической карте Южного Сахалина (м-б 1: 500 000). Оха, 1939. 47 с. (Фонды СахНИИНефтегазпром).
5. Уватако К. Стратиграфия Южного Сахалина / пер. с яп. З.П. Николаевой // Изв. Сахалин. горнопромп. компании. 1938. Т. 9, № 29. 29 с. (Фонды ДВ филиала ФГУ НПП «Ростгеолфонд»).
6. Смехов Е.М. Третичные отложения Южного Сахалина // Изв. АН СССР. Серия геол. 1948. № 6. С. 125–130.

7. Решения Межведомственного совещания по разработке унифицированных стратиграфических схем для Сахалина, Камчатки, Курильских и Командорских островов. Л.: Гостоптехиздат, 1961. 338 с.
8. Стратиграфический словарь СССР. М.: Государственное науч.-тех. изд-во лит. по геологии и охране недр, 1956. 1281 с.
9. Гладенков Ю.Б., Баженова О.К., Гречин В.И., Маргулис Л.С., Сальников Б.А. Кайнозой Сахалина и его нефтегазоносность. М.: Геос, 2002. 224 с.
10. Алексейчик С.Н., Кузина И.Н., Ратновский И.И. Стратиграфия третичных отложений Сахалина // Бюл. МОИП. Отд. геол. 1954. Т. 29, № 5. С. 37–51.
11. Маргулис Л.С., Савицкий В.О. Проблема границы палеогена и неогена на Южном Сахалине // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сахалина и Курильских островов. Южно-Сахалинск. 1974. С. 8–14.
12. Серова М.Я. Морской олигоцен в опорном разрезе палеогена Западного Сахалина // Изв. АН СССР. Серия геол. 1985. № 11. С. 86–89.
13. Маргулис Л.С., Савицкий В.О. О маркирующих горизонтах аракайской свиты района Большой Холмской антиклинали // Биостратиграфия, фауна и флора кайнозоя северо-западной части Тихоокеанского подвижного пояса. М., 1969. С. 66–73.
14. Савицкий В.О., Мигдисов С.А. Стратиграфия мезозойских и кайнозойских отложений западного побережья Сахалина. Южно-Сахалинск, 1969. 307 с. (Фонды Дальневост. фил. ФГУ НПП «Росгеолфонд»).
15. Савицкий В.О., Сычева О.А. Палеонтологическое обоснование детальной стратиграфии кайнозойских отложений Углегорского района. Южно-Сахалинск, 1971. 307 с. (Фонды Дальневост. фил. ФГУ НПП «Росгеолфонд»).
16. Ратновский И.И. Стратиграфия палеогеновых и неогеновых отложений Сахалина. Л.: Недра, 1969. 325 с.
17. Жидкова Л.С., Мишаков Г.С., Неверова Т.И., Попова Л.А., Сальников Б.А., Сальникова Н.Б., Шереметьева Г.Н. Биофациальные особенности мезокайнозойских бассейнов Сахалина и Курильских островов. Новосибирск: Наука, 1974. 251 с.
18. Гринберг И.Г. Стратиграфия, фации и газонефтеносность невеличской свиты Южного Сахалина. Южно-Сахалинск, 1950. 173 с. (Фонды Дальневост. фил. ФГУ ПГО «Росгеолфонд»).
19. Ильина А.П. Моллюски неогеновых отложений Южного Сахалина // Моллюски третичных отложений Южного Сахалина. Л.: Гостоптехиздат, 1954. С. 188–316. (Тр. ВНИГРИ; Вып. 10).
20. Тузов В.П., Митрофанова Л.И., Данченко Р.В., Болдырева В.П. Курасийско-маруямский комплекс неогеновых отложений Южного Сахалина // Тихоокеан. геология. 2001. Т. 21, № 4. С. 37–47.
21. Невский Г.К. Геологическая съемка на западном побережье Южного Сахалина (Холмский и Углегорский районы). Южно-Сахалинск. 1949. 58 с. (Фонды Дальневост. фил. ФГУ «Росгеолфонд»).
22. Криштофович Л.В. Моллюски третичных отложений Южного Сахалина (нижние свиты) // Моллюски третичных отложений Южного Сахалина. Л.: Гостоптехиздат, 1954. С. 5–186. (Тр. ВНИГРИ; Вып. 10).
23. Худик В.Д. О представителях вида *Thyasira disjuncta* (Gabb) из невеличской свиты юго-западного Сахалина // Ископаемая флора и фауна Дальнего Востока и вопросы стратиграфии фанерозоя. Владивосток, 1977. С. 94–97.
24. Худик В.Д. Сообщества моллюсков и видовой состав мий невеличской свиты (миоцен) юго-западного Сахалина // Палеоэкология сообществ морских беспозвоночных. Владивосток, 1979. С. 90–99.
25. Худик В.Д. Следы прижизненной окраски некоторых двустворчатых моллюсков из миоцена Южного Сахалина // Всесоюз. совещ. по теме «Морфология, систематика, филогения и экогенез двустворчатых моллюсков»: тез. докл. М., 1984. С. 109–110.
26. Скарлато О.А. Двустворчатые моллюски умеренных широт западной части Тихого океана. Л.: Наука, 1981. 480 с.
27. Кузнецов А.П. Фауна донных беспозвоночных прикамчатских вод Тихого океана и Северных Курильских островов. М.: АН ССР, 1963. 268 с.
28. Голиков А.Н., Скарлато О.А. Состав, распределение и экология брюхоногих и двустворчатых моллюсков у архипелага Земли Франца Иосифа // Исследования фауны морей. Л.: Наука, 1977. С. 189–313.
29. Bernard F.R. Identification of the Living Mya (Bivalvia: Myaida) // Venus (Jap. J. Malac.). 1979. Vol. 38, N 3. P. 185–204.

30. MacNeil F.S. Evolution and distribution of the genus *Mya*, and Tertiary migrations of Molluscs // U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 1965. N 483-G. P. 1–51.
31. Худик В.Д. Сообщества двустворчатых моллюсков и изменения климата в миоцене юго-западного Сахалина // Всесоюз. конф. по мор. биологии: тез. докл. Владивосток, 1982. С. 48–50.
32. Kamada Y. Tertiary marine Mollusca from the Joban coal-field, Japan // Paleontol. Soc. Japan, Spec. Papers. 1962. N 8. P. 1–187.
33. Noda Y. Neogene molluscan faunas from the Haboro Coal-field, Hokkaido, Japan // Sci. Rep. Tohoku Univ. Ser. 2. 1992. Vol. 62, N 1–2. 140 p.
34. Suehiro M. Upper Miocene Molluscan fauna of the Fujima formation, Shimane prefecture, West Japan // Bull. Mizunami Fossil Mus. 1979. N. 6. P. 65–100. (In Japan.).
35. Худик В.Д., Аmano К., Накасима Р., Тузов В.П. К проблеме изучения двустворчатых моллюсков рода *Mya* из неогена северо-западной части Пацифики // Вестн. ДВО РАН. 2004. № 2. С. 79–84.
36. Худик В.Д., Захаров Ю.Д. Анализ и ревизия миоценовых бореальных фаун двустворчатых моллюсков Южного Сахалина // Вестн. ДВО РАН. 2020. № 5. С. 68–80.
37. Баранова Ю.П., Бискэ С.Ю. Третичные климаты северо-восточной Азии // XIV Тихоокеанский научный конгресс. Стратиграфия и палеобиогеография Кайнозоя Тихоокеанского кольца: тез. докл. М., 1979. Т. 2. С. 18–19.
38. Гладенков Ю.Б. Климатические колебания в неогене северной части Камчатки // Докл. АН СССР. Серия геол. 1982. Т. 265, № 2. С. 407–409.
39. Фотьянова Л.И. Кайнозойские флоры и климат Северной Пацифики // Ископаемая фора и фауна Дальнего Востока и вопросы стратиграфии фанерозоя. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1977. С. 65–82.
40. Tanai T. Miocene floras and climate in East Asia // Abh. Zentr. Geol. Inst. 1967. N 10. P. 195–205.

REFERENCES

1. Resheniya rabochikh mezhvedomstvennykh regionalnykh strstigraficheskikh soveschaniy po paleogenu vostochnykh raionov Rossii – Kamchatki, Koriykskogo nagoriya, Sakhalina i Kurilskih ostrovov: Obyasnitelnaya zapiska k strstigraphicheskim skhemam. M.: GEOS; 1998. 147 p. (In Russ).
2. Takama M. Doklad o geologicheskom issledovanii raiona Maoko-Honto (Kholmsk – Nevelsk / per. s jap. yaz. I.A. Ivanova. In: *Sbornik dokladov o geologicheskom issledovanii nefi za 1935 g. Okha; 1937;4:48.* (Fondy SakhNIINeftegazprom). (In Russ).
3. Uvatoko K., Takeda H. Doklad o geologicheskom issledovanii raiona Kusunai – Oyte (Ilinsk – Novoselovo) / per. s jap. yaz. I.A. Ivanova. In: *Sbornik dokladov ob issledovanii nefniynykh poley Sakhalina za 1936 g. Okha, 1938;5:46.* (Fondy SakhNIINeftegazprom). (In Russ).
4. Uvatoko K. Obyasnitelnaya zapiska k geologicheskoy karte Yuzhnogo Sakhalina (m-b 1: 500000). Okha; 1939. 47 p. (Fondy SakhNIINeftegazprom). (In Russ).
5. Uvatoko K. Stratigraphiya Yuzhnogo Sakhalina / per. s jap. yaz. Z.P. Nikolaevoy. In: *Izv. Sakh. Gornoprom. Kompanii.* 1938;9(29):29. (Fondy DV filiala FGU NPP “Rosgeolfond”). (In Russ).
6. Smekhov E.M. Tretichnue otlozheniya Yuzhnogo Sakhalina. In: *Izv. AN SSSR. Ser. geol.* 1948;(6):125–130. (In Russ).
7. Resheniya Mezhdostvennogo soveschaniya po razrabotke unificirovannykh strstigraficheskikh shem dly Sakhalina, Kamchatki, Kurilskih i Komandorskih ostravov. L.: Gostoptehizdat; 1961. 338 p. (In Russ).
8. Stratigraphicheskii slovar SSSR. M.: Gosudarstvennoe nauchno-tekhnicheskoe izdatelstvo literatury po geologii i ohrane nedr; 1956. 1281 p.
9. Gladenkov Yu.B., Bazhenova O.K., Grechin V.I., Margulis L.S., Salmikov B.A. Kainozoi Sakhalina i ego neftegazonosnost M.: Geos; 2002. 224 p. (In Russ).
10. Alexeichik S.N., Kuzina I.N., Ratnovsky I.I. Stratigraphiya tretichnuh otlozheniy Sakhalina. *Bull. MOIP. Otd. Geol.* 1954;29(5):37–51. (In Russ).
11. Margulis L.S., Savitsky V.O. Problema granitic paleogena i neogena na Yuzhnom Sakhaline. In: *Geologiya I mineralno- syrevye resursy Sakhalina i Kurilskih ostrovov.* Yuzhno-Sakhalinsk; 1974. P. 8–14. (In Russ.).
12. Serova M.Ya. Morskoj oligocen v opornom razreze paleogena Zapadnogo Sakhalina. In: *Izv. AN SSSR. Ser. Geol.* 1985;(11):86–89. (In Russ).

13. Margulis L.S., Savitsky V.O. O markiruyushih gorizontah arakaiskoy svity raiona Bolshoi Kholm-skoi anticlinali. In: *Biostratigrafia, fauna i flora kainozoya severo-zapadnoi chaste Tihookeanskogo podvizhnogo poyasa*. M.; 1969. P. 66-73. (In Russ.).
14. Savitsky V.O., Migdisov S.A. Stratigrafia mezozoiskih i kainozoiskih otlozhenii zapadnogo poberezhya Sakhalina. Yuzhno-Sakhalinsk; 1969. 307 p. (Fondy DV filiala FGU NPP "Rosgeolfond"). (In Russ.).
15. Savitsky V.O., Syicheva O.A. Paleontologicheskoe obosnovanie detalnoi stratigrafii kainozoiskih otlozhenii Uglegorskogo raiona. Yuzhno-Sakhalinsk; 1971. 307 p. (Fondy DV filiala NPP "Rosgeolfond"). (In Russ.).
16. Ratnovsky I.I. Stratigrafia paleogenovuh i neogenovuh otlozhenii Sakhalina. L.: Nedra; 1969. 325 p.
17. Zhidkova L.S., Mishakov G.S., Neverova T.I., Popova L.A., Salnikov B.A., Salnikova N.B., Shermitieva G.N. Biofacialnue osobennosti mezokainozoiskih basseinov Sakhalina i Kurilskih ostrovov. Novosibirsk: Nauka; 1974. 151 p.
18. Grinberg I.G. Stratigrafia, facii i neftegazonosnost nevelskoi svitu Yuzhnogo Sakhalina. Yuzhno-Sakhalinsk; 1950. 173 p. (Fondy DV filiala NPP "Rosgeolfond"). (In Russ.).
19. Il'ina A.P. Molluski neogenovuh otlozhenii Yuzhnogo Sakhalina. In: *Molluski tretichnuh otlozhenii Yuzhnogo Sakhalina*. L.: Gostoptehizdat; 1954. P. 188-316. (Tr. VNIGRI; Vup. 10). (In Russ.).
20. Tuzov V.P., Mitrofanova L.I., Danchenko R.V., Boldureva V.P. Kurasiisko-maruyaskii complex neogenovuh otlozhenii Yuzhnogo Sakhalina. *Tihookean. Geologiya*. 2001;21(4):37-47. (In Russ.).
21. Nevsky G.K. Geologicheskaya semka na zapadnom poberezhe Yuzhnogo Sakhalina (Kholm'skiy i Uglegorskiy raionui). Yuzhno-Sakhalinsk; 1949. 58 p. (Fondy DV filiala NPP "Rosgeolfond"). (In Russ.).
22. Krishtofovich L.V. Molluski tretichnuh otlozhenii Yuzhnogo Sakhalina. L.: Gostoptehizdat; 1954. P. 5-186. (Tr. VNIGRI; Vup. 10). (In Russ.).
23. Khudik V.D. O predstavitelah vida *Thyasira disuncta* (Gabb) iz nevelskoi svitu yugo-zapadnogo Sakhalina. In: *Iskopaemaya flora i fauna Dalnego Vostoka i voprosu stratigrafii fanerozoya*. Vladivostok; 1977. P. 94-97. (In Russ.).
24. Khudik V.D. Soobshestva molluskov i vidovoy sostav miy nevelskoy svitu (miocen) ugo-zapadnogo Sakhalina. In: *Paleoecologia soobshestv morskikh bespozvonohnuh*. Vladivostok; 1979. P. 90-99. (In Russ.).
25. Khudik V.D. Sledu prizhiznennoi okraski nekotoryh dvustvorchatuh molluskov iz miocena Yuzhnogo Sakhalina. In: *Vsesouz. Sovesh. po teme "Morfologiya, sistematika, filogenez i ecogenez dvustvorchatuh molluskov"*. Tez. dokl. M.; 1984. P. 109-110. (In Russ.).
26. Skarlato O.A. Dvustvorchatue molluski umerennyh shirot zapadnoi chasti Tihogo okeana. L.: Nauka; 1981. 480 p. (In Russ.).
27. Kuznecov A.P. Fauna donnuh bespozvonochnuh prikamchatskih vod Tihogo okeana i Severnuh Kurilskih ostrovov. M.: AN SSSR; 1963. 268 p. (In Russ.).
28. Golikov A.N., Skarlato O.A. Sostav, raspredelenie i ecologia bruhonogih i dvustvorchatuh molluskov u arhipelaga Zemli Franca Iosifa. In: *Issedovanie faunu morei*. L.: Nauka; 1977. P. 189-313. (In Russ.).
29. Bernard F.R. Identification of the Living Mya (Bivalvia: Myaida). *Venus (Jap. J. Malac.)*. 1979;38(3):185-204.
30. MacNeil F.S. Evolution and distribution of the genus Mya, and Tertiary migrations of Molluscs. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.* 1965;(483-G):1-51.
31. Khudik V.D. Soobshestva dvustvorchatuh molluskov i izmeneniya climata v Miocene ugo-zapadnogo Sakhalina. In: *Vsesouz. konf. po mor. biologii. Tez. dokl.* Vladivostok; 1982. P. 48-50. (In Russ.).
32. Kamada Y. Tertiary marine Mollusca from the Joban coal-field, Japan. *Paleont. Soc. Japan, Spec. Papers*. 1962;(8):1-187.
33. Noda Y. Neogene molluscan faunas from the Haboro Coal-field, Hokkaido, Japan. *Sci. Rep. Tohoku Univ. Ser. 2*. 1992;62(1-2):140.
34. Suehiro M. Upper Miocene Molluscan fauna of the Fujima formation, Shimane prefecture, West Japan. *Bull. Mizunami Fossil Mus.* 1979;(6):65-100. (In Japan.).
35. Khudik V.D., Amano K., Nakashima R., Tuzov V.P. K probleme izucheniya dvustvorchatuh molluskov roda Mya iz neogena severo-zapadnoi chaste Pacifiki. *Vestnik of the FEB RAS*. 2004;(2):79-84. (In Russ.).
36. Khudik V.D., Zakharov Yu.D. Analiz i revizia miocenovuh borealnuh faun dvustvorchatuh molluskov Yuzhnogo Sakhalina. *Vestnik of the FEB RAS*. 2020;(5):68-80. (In Russ.).

37. Baranova Yu.P., Biske S.Yu. Tretichnue climate severo-vostochnoi Azii. In: *XIV Tikhookeanskii nauchnui congress. Stratigrafia i paleobiogeografia Kainozoya Tihookeanskogo kolca. Tez. dokl. M.*; 1979; Vol. 2. P. 18-19. (In Russ.).
38. Gladenkov Yu.B. Climaticheskie kolebaniya v neogene severnoi chasti Kamchatki. *Dokl. AN SSSR. Ser. geol.* 1982;265(2):407-409. (In Russ.).
39. Fotyanova L.I. Kainozoiskie floru i climat Severnoi Pacifiki. In: *Iskopaemaya flora i fauna Dalnego Vostoka i voprosu stratigrafii fanerozoya*. Vladivostok: DVNC AN SSSR; 1977. P. 65-82. (In Russ.).
40. Tanai T. Miocene floras and climate in East Asia. *Abh. Zentr. Geol. Inst.* 1967;(10):195-205.

Научная статья
УДК 551.761.1:56.016.3(571.63)
DOI: 10.37102/0869-7698_2023_227_01_5
EDN: МУХОУС

Новые находки сфинктозоа в Южном Приморье (гора Фланговая, Артемовский район)

Е.Н. Малышева[✉], Т.А. Пунина

Екатерина Николаевна Малышева
младший научный сотрудник
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
Владивосток, Россия
rumbum@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-6292-4757>

Татьяна Анатольевна Пунина
кандидат геолого-минералогических наук
старший научный сотрудник
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
Владивосток, Россия
pounta@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3149-7948>

Аннотация. Впервые дано палеоэкологическое и палеоэнтологическое описание пермской органогенной постройки горы Фланговая в Южном Приморье. Сообщается о находках сфинктозоа.

Ключевые слова: сфинктозоа, Южное Приморье, гора Фланговая

Для цитирования: Малышева Е.Н., Пунина Т.А. Новые находки сфинктозоа в Южном Приморье (гора Фланговая, Артемовский район) // Вестн. ДВО РАН. 2023. № 1. С. 59–65. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_5.

Финансирование. Работа выполнена в рамках темы НИР ДВГИ ДВО РАН (№ 0270-2016-0001).

New finds of sphinctozoans in South Primorye (Mount Flangovaya, Artemovsky district)

E.N. Malysheva, T.A. Punina

Ekaterina N. Malysheva

Junior Researcher

Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok, Russia

rumbum@yandex.ru

<https://orcid.org/0000-0002-6292-4757>

Tatiana A. Punina

Candidate of Sciences in Geology and Mineralogy

Senior Researcher

Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok, Russia

pounta@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0003-3149-7948>

Abstract. The paleoecological and paleontological description of the Perm organogenic structure of Mount Flangovaya is given for the first time. Findings of sphinctozoans have been reported.

Keywords: sphinctozoa, South Primorye, Mount Flangovaya

For citation: Malysheva E.N., Punina T.A. New finds of sphinctozoans in South Primorye (Mount Flangovaya, Artemovsky district). *Vestnik of the FEB RAS*. 2023;(1):59-65. (In Russ.). http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_5.

Funding. The work was carried out in research theme of the FEGI FEB RAS N 0270-2016-0001.

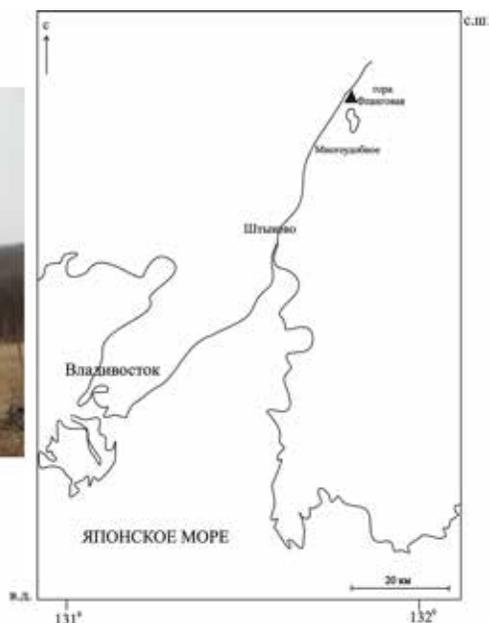
Введение

Гора Фланговая, расположенная на правом берегу р. Артемовка в Шкотовском районе (Приморский край) вблизи с. Многоудобное (43°29'231 с.ш.; 132°28'291 в.д.) (рис. 1), представляет собой изолированный массив высотой около 550 м, вытянутый в юго-западном направлении. На южном склоне у основания и в средней части расположены четыре пещеры. Данный массив сложен преимущественно известняками, содержащими обильную ископаемую фауну (сфинктозоа, мшанки, кораллы, губки, водоросли, моллюски и др.), что, несомненно, играет важную роль в выяснении обстановок карбонатакопления и установления возраста. Возраст отложений, слагающих эту гору, датируется по фауне фораминифер как мургабский–джульфинский [1–4], по современным данным – как вордско-вучапинский (средняя–поздняя пермь, 259–265 млн лет) [5].

Сама органогенная постройка является объектом недостаточно известным в палеоэкологическом плане. Все упоминания о ней связаны с изучением фауны фораминифер, мшанок, брахиопод и кораллов [1, 6].



Рис. 1. Гора Фланговая и схема ее расположения



Материалы и метод

Материалом для проведения исследования послужила коллекция образцов органогенных известняков из местонахождения горы Фланговая. Были изготовлены шлифы. Отбор сфинктозоа проводили параллельно со сбором других групп фауны (для подсчета их процентного соотношения), а также с палеоэкологическими и литологическими исследованиями известняков.

Изучение данных организмов проводили в лабораторных условиях традиционными методами макро- и микроскопического исследования с применением оптического микроскопа. Во время полевых работ внимательно изучали распределение представителей разных групп фауны в разрезе, чьи остатки лучше распознавались на поверхностях выветривания, проводили протравливание поверхностей слабым раствором подкрашенной чернилами соляной кислоты, делали зарисовки и подсчет всех органических остатков на определенной площади. Проводился анализ таксономического состава организмов в постройках. Определяли их общий облик, форму роста организмов и характер поселений, а также процентное содержание каждого вида фауны в известняках. Выясняли значение каждой группы организмов в процессе рифообразования.

Краткая палеоэктологическая характеристика горы Фланговая

Местонахождение представлено куполовидным массивом, который сформирован рифовыми известняками, образованными вследствие отмирания морских организмов и накопления их скелетов в осадках на дне водоема. Благоприятными условиями для их развития было наличие мелководных теплых морей со спокойным течением при отсутствии сноса обломочного материала с суши.

В основании массива залегают плотные темно-серые и серые известняки с фузулинидами (*Monodiexodina sutchanica* (Dutkevich), *M. wanganensis* Sosnina,

Codonofusiella laxa Douglas, *C. kueichovens* Sheng, *Lantschichites* sp., *Cylindrococcolaniella ussuriensis* Toumanskaya) [4] (рис. 2, а).

Выше по склону фузулинидам сопутствуют мелкие фораминиферы. В небольшом количестве присутствуют брахиоподы (*Yakovlevia kaluzinensis* Fredericks, *Anidanthus ussuricus* Fredericks, *Leptodus kaluzinensis* Fredericks, *Alispiriferella lita* Fredericks), детрит-обломки мшанок (*Dyscritella bogatensis* Morozova) и члеников криноидей. Также в средней части массива встречаются фации, образованные фузулинидами (*Parafusulina stricta* Sosnina, *P. tortilla* Sosnina, *P. primoriensis* Sosnina, *P. ex gr. virga* Thompson et Wheeler, *P. kaerimizensis* (Ozawa), *Pseudofusulina klamatchensis* Skinner et Wilde, *P. chinsiaensis* (Lee), *Skinnerella biturbinata* (King), *S. schucherti* Dunbar et Skinner, *Chusenella* sp., *Chusenella ishanensis* Hsu) с небольшим количеством брахиопод, гастропод, мелких криноидей [4, 6]. Эти организмы сформировали фации банки, которые обнаружены у подножия и в средней части массива. Мощность банковых фаций 2–10 м.

Биостромовые фации (рис. 2, б) встречаются в разных частях массива в виде различных по величине участков. Размеры биостромов от 0,5 до 2,0 м. В нижней части ближе к вершине они становятся крупнее. Биостромовые известняки обычно светло-серые, иногда пятнистые за счет тонкозернистого кальцита и темно-коричневых пятен шламового известняка. В известняках чередуется мелкозернистый и крупнозернистый органогенный материал. Для биостромов горы Фланговая характерны остатки мшанок, сфинктозоа, кораллов, губок, криноидей, водорослей, моллюсков.

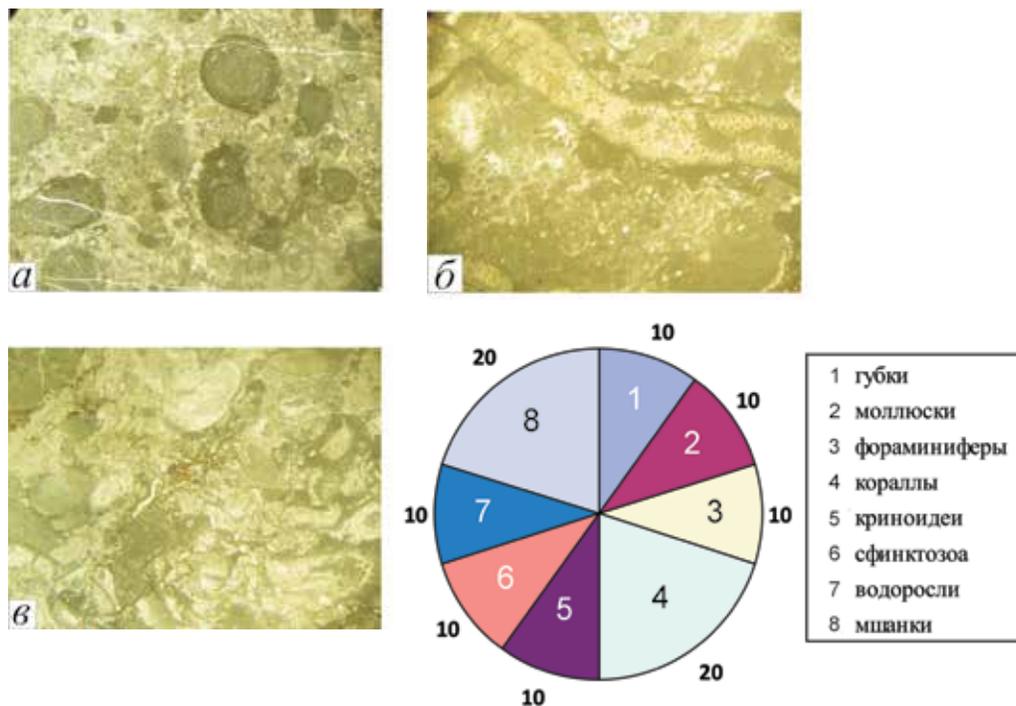


Рис. 2. Фации горы Фланговая и диаграмма среднего содержания (в %) всех организмов в известняках: а – фузулинидовый известняк; б – фации биострома; в – фации биогерма

Биогермные фации (рис. 2, в) наблюдаются в средней и верхней частях массива. Биогермные известняки – одни из наиболее распространенных здесь пород, слагающие тела неправильной формы мощностью в десятки метров. Для них характерно большое разнообразие организмов-породообразователей, неравномерно-пятнистое распределение по массиву. В биогермных известняках обнаружены рифостроители – губки, водоросли, кораллы. В небольшом количестве встречаются биокласты мшанок и криноидей, из сопутствующих организмов – брахиоподы, фораминиферы, в том числе фузулиниды, а также двусторчатые моллюски.

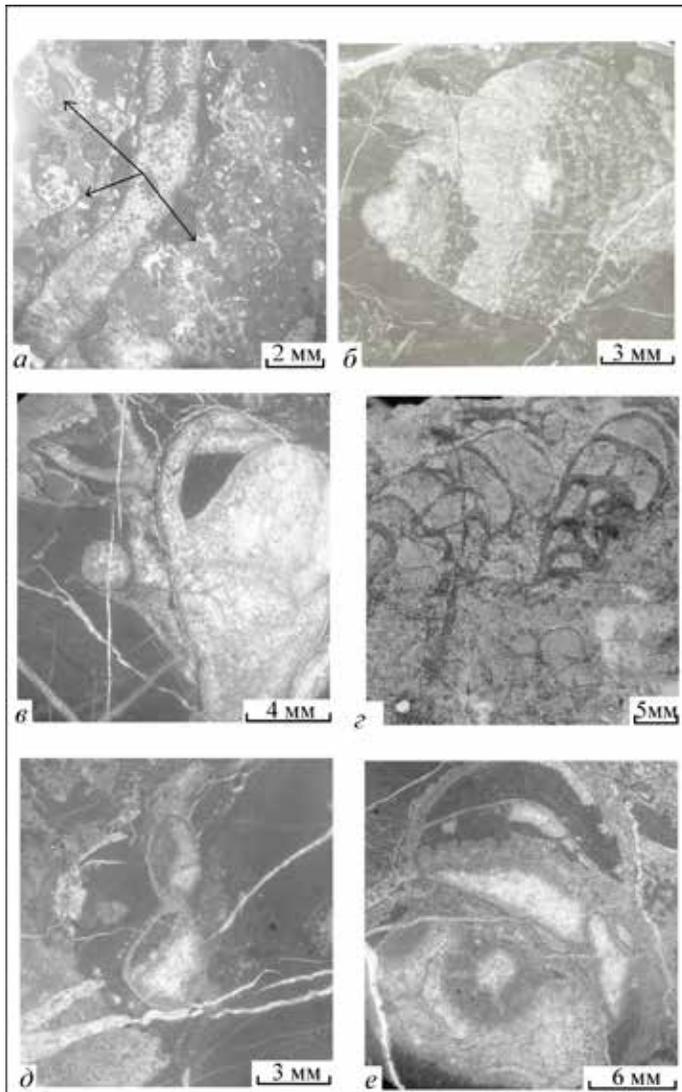


Рис. 3. Фотоизображения сфинктозоа из местонахождения на горе Фланговая, Южное Приморье: а – *Discosiphonella (Cystauletes) cf. primoriensis* Belyaeva, 1991, продольное сечение, стрелками показаны формы *D. cf. primoriensis*; б – *Preverticillites columnella* Parona, 1933; в, е – *Belyevaspongia insolita* Senowbari-Daryan et Ingavat Helmcke, 1994, косопродольное сечение; з – *Amblysiphonella eleganta* Belyaeva, 1987, аншлиф, продольное сечение; д – *Colospongia* sp., продольное сечение

В местонахождении горы Фланговая нами впервые обнаружены представители загадочной группы фауны Sphinctozoa. Это полифилетическая и почти полностью вымершая группа таксономически различных губок, эволюционировавших независимо несколько раз в истории Земли, с единственным современным родом *Vaceletia crypta* (Vacelet) Pickett, 1982. Для них характерен внешний жесткий скелет и камерная организация. Подробнее эта группа рассмотрена в работе [7].

Найденные нами сфинктозоа немногочисленны, слагают небольшие колонии, а также встречаются в виде одиночных экземпляров. Они приурочены в основном к биогермам. Встречаются сифонатные и асифонатные формы (с центральным осевым каналом и без него). Среди асифонатных отмечены таксоны *Colospongia* sp. (рис. 3, *д*); *Belyaevaspongia insolita* Senowbari-Daryan et Ingavat Helmcke, 1994 (рис. 3, *в, е*); среди сифонатных – *Amblysiphonella eleganta* Belyaeva, 1987 (рис. 3, *з*); *Preverticillites columnella* Parona, 1933 (рис. 3, *б*); *Discosiphonella (Cystauletes) cf. primoriensis* Belyaeva, 1991 (рис. 3, *а*).

Всего в местонахождении горы Фланговая найдено 5 видов сфинктозоа, принадлежащих 5 родам из 4 семейств. Не исключено, что разнообразие этой группы фауны не исчерпывается вышеприведенными таксонами, поэтому нами планируется проведение дальнейших исследований с целью сбора дополнительного материала, в результате которых предполагается обнаружение новых находок сфинктозоа.

Заключение

Результаты исследований подтверждают, что массив горы Фланговая представлен осадочными горными породами морского происхождения, сложенными преимущественно карбонатными скелетными остатками животных организмов. Это местонахождение, несомненно, является биогермом, состоящим из органогенного известняка, определяемым по текстурным, структурным и палеоэкологическим характеристикам. Среди рифостроящих организмов выделяются кораллы, мшанки, губки, водоросли, сфинктозоа, криноидеи. Из рифолюбов (организмов, не участвующих в рифостроении) можно отметить двустворчатых и брюхоногих моллюсков, мелких фораминифер и фузулинид. Найденные сфинктозоа, как одиночные, так и колониальные формы, небольших размеров. Хорошая сохранность и довольно крупные известковистые скелеты могут свидетельствовать о благоприятных для них условиях жизни (теплый климат, хорошая освещенность, нормальная соленость, активная гидродинамика).

Проведенные нами исследования позволяют дополнить новыми данными интервал распространения некоторых видов сфинктозоа, что даст возможность внедрения этой группы в практику геолого-разведочных работ, а также применить эти данные для межрегиональных стратиграфических корреляций.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Морозова И.П. Мшанки поздней перми. М.: Наука, 1970. 348 с.
2. Никитина А.П. О выделении верхнего палеозоя в Южном Сихотэ-Алине // Советская геология. 1968. № 2. С. 107–110.
3. Никитина А.П. Биостратиграфия верхнего палеозоя Приморья по фузулинидам // Вопросы биостратиграфии советского Дальнего Востока. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1974. С. 5–18.

4. Kotlyar G.V., Shen Sh.-Zh., Kossovaya O.L., Zhuravlev A.V. Middle Permian (Guadalupian) biostratigraphy in South Primorye, Russian Far East and correlation with Northeast China // *Palaeoworld*. 2007. N 16. P. 173–179.

5. Котляр Г.В., Никитина А.П., Журавлев А.В., Коссовая О.Л. Мидийские (вордско-кептенские) транзитные фауны Юго-Восточной Азии // *Бюл. Московского общества испытателей природы. Отдел геологии*. 2003. Т. 78, № 1. С. 33–47.

6. Котляр Г.В., Крощачева Г.С., Соснина М.И., Пронина Г.П., Чедия И.О. Зональное расчленение морских верхнепермских отложений Южного Приморья // *Новые данные по биостратиграфии палеозоя и мезозоя юга Дальнего Востока: сб. науч. тр. Владивосток*, 1990. С. 104–115.

7. Малышева Е.Н. Удивительные организмы сфинктозоа из верхнепермских органогенных массивов юга Приморского края // *Вестн. ДВО РАН*. 2017. № 4. С. 135–140.

REFERENCES

1. Morozova I.P. *Mshanki pozdnei permi*. M.: Nauka; 1970. 348 p. (In Russ.).

2. Nikitina A.P. O vydelenii verkhnego paleozoya v Yuzhnom Sikhoteh-Aline. *Sovetskaya geologiya*. 1968;(2):107-110. (In Russ.).

3. Nikitina A.P. Biostratigrafiya verkhnego paleozoya Primor'ya po fuzulinidam. In: *Voprosy biostratigrafii Sovetskogo Dal'nego Vostoka*. Vladivostok: DVNTS AN SSSR; 1974. P. 5-18. (In Russ.).

4. Kotlyar G.V., Shen Sh.-Zh., Kossovaya O.L., Zhuravlev A.V. Middle Permian (Guadalupian) biostratigraphy in South Primorye, Russian Far East and correlation with Northeast China. *Palaeoworld*. 2007;(16):173-179.

5. Kotlyar G.V., Nikitina A.P., Zhuravlev A.V., Kossovaya O.L. Midiiskie (vordsko-keptenskie) tranzitnye fauny Yugo-Vostochnoi Azii = [Midian (Upper Wordian-Capitanian) mixed faunas of southeastern Asia]. *Byulleten' Moskovskogo obshchestva ispytatelei prirody, otdel geologii*. 2003;78(1):33-47. (In Russ.).

6. Kotlyar G.V., Kropatcheva G.S., Sosnina M.I., Pronina G.P., Chedija I.O. Zonal'noe raschlenenie morskikh verkhnepermskikh otlozhenii Yuzhnogo Primor'ya = [Zone-subdivision of the marine Upper Permian in South Primorye]. In: *Novye dannye po biostratigrafii paleozoya i mezozoya yuga Dal'nego Vostoka*. Vladivostok; 1990. P. 104-106. (In Russ.).

7. Malysheva E.N. Udivitel'nye organizmy sfinktozoa iz verkhnepermskikh organogennykh massivov yuga Primorskogo kraya. *Vestnik of the FEB RAS*. 2017;(4):135-140. (In Russ.).

Научная статья

УДК 541.49:546.824'161

DOI: 10.37102/0869-7698_2023_227_01_6

EDN: NGRUSN

Структурная деполимеризация фторида титана(IV) – основа образования комплексных фторидов титана(IV)

Р.Л. Давидович

Рувен Лейзерович Давидович

доктор химических наук, профессор

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

davidovich@ich.dvo.ru, ruven.davidovich@gmail.com

<http://orcid.org/0000-0002-8473-3580>

Аннотация. В системах CsF–TiF₄–aHF, (Gua)₂CO₃–TiF₄–aHF, (Gua)Cl–TiF₄–aHF и Im–TiF₄–aHF (aHF – безводный фтористый водород, (Gua)⁺ – катион гуанидиния, Im – имидазол) с применением предложенной концепции структурной деполимеризации фторидных соединений металлов исследована структурная деполимеризация TiF₄, являющаяся основой образования комплексных фторидов титана(IV) и формирования их кристаллических структур. Проанализированы установленные ранее составы образующихся в этих системах фторидотитанатов(IV) и их строение. Показано, что с увеличением мольного отношения реагирующих компонентов степень полимеризации кристаллической структуры полученных соединений уменьшается. На примере синтезированных фторидотитанатов(IV) имидазолия показана возможность применения концепции структурной деполимеризации фторидных соединений металлов для объяснения механизма образования комплексных фторидов титана(IV) путем последовательной деполимеризации в растворе HF (или H₂O) фторид-ионами фторидотитанатов(IV), содержащих мостиковые связи Ti–F–Ti.

Ключевые слова: титан(IV), фторид, комплексное соединение, цезий, гуанидиний, имидазолий, структура, концепция, деполимеризация

Для цитирования: Давидович Р.Л. Структурная деполимеризация фторида титана(IV) – основа образования комплексных фторидов титана(IV) // Вестн. ДВО РАН. 2023. № 1. С. 66–77. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_6.

Благодарности. Автор благодарен д-ру E. Goreshnik (E. Горешник) за предоставленные рисунки и проф. Zoran Mazej (Зоран Мазей) (Любляна, Словения) за ценное обсуждение.

Structural depolymerization of titanium(IV) fluoride – the basis of formation fluoride complexes of titanium(IV)

R.L. Davidovich

Ruven L. Davidovich

Doctor of Science in Chemistry, Professor

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

davidovich@ich.dvo.ru, ruven.davidovich@gmail.com

<http://orcid.org/0000-0002-8473-3580>

Abstract. Using the proposed concept of structural depolymerization of metal fluoride compounds, the structural depolymerization of titanium(IV) fluoride (TiF_4), which is a basis for the formation of fluoride complexes of titanium(IV) and their crystal structures, in the $\text{CsF-TiF}_4\text{-aHF}$, $(\text{Gua})_2\text{CO}_3\text{-TiF}_4\text{-aHF}$, $(\text{Gua})\text{Cl-TiF}_4\text{-aHF}$ and $\text{Im-TiF}_4\text{-aHF}$ (aHF – anhydrous hydrogen fluoride; $(\text{Gua})^+$ – guanidinium cation, Im – imidazole) systems was studied. The compositions of the previously received fluoridotitanates(IV) formed in these systems and their structure is now being analyzed. It was shown, that with an increase in the molar ratio of the reagents, the degree of polymerization of the crystal structure of the resulting compounds also decreases. On the example of synthesized imidazolium fluoridotitanates(IV), the application possibility of the concept of structural depolymerization of fluoride compounds of metals to explain the formation mechanism of fluoride complexes of titanium(IV) by sequential depolymerization in HF (or H_2O) solution of fluoridotitanates(IV), containing Ti–F–Ti bridge bonds, by fluoride-ions was demonstrated.

Keywords: titanium(IV), fluoride, complex compound, cesium, guanidinium, imidazolium, complex, structure, concept, depolymerization

For citation: Davidovich R.L. Structural depolymerization of titanium(IV) fluoride – the basis of formation fluoride complexes of titanium(IV). *Vestnik of the FEB RAS*. 2023;(1):66-77. (In Russ.). http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_6.

Acknowledgments. The author is grateful to Dr. E. Goreshnik for providing the figures and Prof. Zoran Mazej (Ljubljana, Slovenia) for valuable discussion.

Введение

В сообщении [1], опубликованном в 1986 г, сформулирована предложенная автором концепция структурной деполимеризации фторидных соединений металлов, являющейся основой образования комплексных фторидов металлов и формирования их кристаллических структур. Экспериментальной основой концепции является деполимеризующее действие фторид-ионов на фторидные соединения металлов, структуры которых содержат мостиковые связи M–F–M.

Так называемые простые фториды переходных металлов в кристаллическом состоянии имеют полимерную структуру с фторидными мостиковыми связями. При действии на фтористое соединение металла MF_x , содержащее мостиковые связи M–F–M, фторид-ионами X^- соединений A_aX , обладающими большим сродством к металлу M, чем мостиковые

атомы фтора, мостиковые связи в этих соединениях разрываются, и полимерные образования последовательно деполимеризуются.

Для оценки степени полимеризации кристаллической структуры соединения условно принято отношение числа мостиковых атомов фтора (лиганда) к числу концевых атомов фтора (лиганда) в структурном фрагменте соединения, обозначенное буквой ε . Например, для соединения TiF_4 , в котором каждый атом Ti окружен четырьмя мостиковыми и двумя концевыми атомами F (структурный фрагмент $\text{TiF}_{2/1}\text{F}_{4/2}$), степень полимеризации структуры $\varepsilon = F_{\text{мостик}} : F_{\text{конец}} = 4 : 2 = 2$. Для $\text{Rb}_2[\text{TiF}_6]$ со структурным фрагментом $\text{TiF}_{6/1}\text{F}_{0/2}$, в структуре которого мостиковые атомы F отсутствуют, $\varepsilon = 0$.

Одним из основных положений концепции структурной деполимеризации фторидных соединений металлов является уменьшение степени полимеризации кристаллической структуры соединения в ряду синтезированных комплексных фторидов с одним и тем же внешнесферным катионом с увеличением мольного отношения реагирующих компонентов образования соединения.

Предложенная концепция структурной деполимеризации фторидных соединений металлов на примере комплексных фторидов циркония детально рассмотрена в работе, опубликованной в тематическом сборнике научных работ «Проблемы кристаллохимии 1990» [2], а также в монографии [3] и статье [4]. Структурная деполимеризация комплексных фторидов уранила обсуждается в [5].

Положения, сходные с идеями предложенной концепции структурной деполимеризации фторидных соединений металлов [1], содержатся в работе [6], опубликованной в 2001 г. Авторами [6] предложен практический формализм, позволяющий манипулировать с кристаллическими структурами твердых тел, названный «dimensional reduction» – «уменьшение размерности», описывающий, как металл-анионный (MX) каркас родительского соединения MX_x разрушается при реакции с ионным реагентом A_xX с образованием дочернего соединения $\text{A}_{\text{на}}\text{MX}_{x+n}$. Добавленные анионы X⁻ служат для разрыва мостиковых связей M–X–M в исходном родительском соединении MX_x , что приводит к образованию менее полимеризованного продукта. Работа [6] подтверждает предложенную в [1] концепцию структурной деполимеризации фторидных соединений металлов. В [6] рассмотрены преобразования кристаллических структур различных типов соединений, в том числе фторидных, но механизм, вызывающий превращения кристаллических структур, не обсуждается, и положения данной работы не могут служить для целенаправленного синтеза новых соединений с заданной структурой. Концепция же структурной деполимеризации фторидных соединений металлов [1] не только позволяет проследить за структурными изменениями в данном ряду комплексных соединений с одним и тем же внешнесферным катионом, но и указывает на механизм этих превращений, что является основой для целенаправленного синтеза новых соединений с заданной кристаллической структурой.

Недавно был опубликован цикл работ, посвященных синтезу и исследованию кристаллической структуры новых комплексных фторидов титана(IV) с катионами щелочных металлов [7], гуанидиния [8] и имидазолия [9].

В [7] проведено систематическое исследование реакции между фторидами щелочных металлов (AF, A = Li, Na, K, Rb, Cs) и фторидом титана(IV) (TiF_4) в растворе aHF при нормальной температуре и мольном отношении $n(\text{AF}) : n'(\text{TiF}_4)$ в диапазоне от 3 : 1 до 1 : 3. Установлено образование следующих типов соединений: $\text{A}_2[\text{TiF}_6]$, $\text{A}_2[\text{TiF}_6] \cdot \text{HF}$, $\text{A}[\text{TiF}_5]$, $\text{A}[\text{TiF}_5] \cdot \text{HF}$, $\text{A}_3[\text{Ti}_4\text{F}_{19}]$, $\text{A}[\text{Ti}_2\text{F}_9]$, $\text{A}[\text{Ti}_2\text{F}_9] \cdot \text{HF}$ и $\text{A}_3[\text{Ti}_6\text{F}_{27}]$. Исследование их кристаллической структуры показало, что они состоят из мономерных анионов $[\text{TiF}_6]^{2-}$, полимерных цепей ($[\text{TiF}_5]^-$)_∞ и колонок ($[\text{Ti}_4\text{F}_{19}]^{3-}$)_∞, двойных цепей ($[\text{Ti}_2\text{F}_9]^-$)_∞ и трехмерного каркаса ($[\text{Ti}_6\text{F}_{27}]^{3-}$).

В работе [8] реакция между карбонатом (хлоридом) гуанидиния и TiF_4 в растворе aHF проведена в интервале мольных отношений $n(\text{Gua})^+ : n'(\text{TiF}_4)$ от 2 : 1 до 1 : 4. Пять фторидотитанатов(IV) гуанидиния были изолированы и структурно исследованы: ранее описанный гексафторидотитанат(IV) гуанидиния $(\text{Gua})_2[\text{TiF}_6]$ и новые комплексные

соединения $(\text{Gua})[\text{Ti}_2\text{F}_9]$, $(\text{Gua})_4[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]$, $(\text{Gua})_3[\text{Ti}_6\text{F}_{27}] \cdot \text{SO}_2$ и $(\text{Gua})_4[\text{H}_3\text{O}]_4[\text{Ti}_4\text{F}_{20}][\text{TiF}_5]_4$. Кристаллические структуры синтезированных новых фторидотитанатов(IV) гуанидиния содержат олигомерные $[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]^{4-}$, $[\text{Ti}_6\text{F}_{27}]^{3-}$, а также полимерные $([\text{TiF}_5])_\infty$, $([\text{Ti}_2\text{F}_9])_\infty$ анионы.

Реакция между имидазолом (Im) и TiF_4 в растворе аНФ, исследованная в работе [9] в диапазоне мольных отношений $n(\text{Im}) : n'(\text{TiF}_4)$ от 2 : 1 до 1 : 2, привела к образованию пяти фторидотитанатов(IV): $[\text{ImH}]_2[\text{TiF}_6] \cdot 2\text{HF}$, $[\text{ImH}]_3[\text{Ti}_2\text{F}_{11}]$, $[\text{ImH}]_4[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]$, $[\text{ImH}]_3[\text{Ti}_5\text{F}_{23}]$ и $[\text{ImH}][\text{Ti}_2\text{F}_9]$. Все соединения исследованы монокристалльным рентгеновским дифракционным методом.

В работе [7] авторы отмечают, что за исключением соединения $\text{A}_2[\text{TiF}_6]$, структура которого составлена из катионов A^+ и октаэдрических мономерных комплексных анионов $[\text{TiF}_6]^{2-}$, все остальные синтезированные фторидотитанаты(IV) щелочных металлов образованы конденсацией TiF_6 групп, сопровождающейся увеличением структурной размерности фторидотитанатов(IV). Можно полагать, что данное заключение авторов [7] относится также и к синтезированным ими фторидотитанатам(IV) гуанидиния [8] и имидазолия [9].

Образование фторидотитанатов(IV) путем конденсации TiF_6 групп, рассмотренное в [7], отличается от условий получения комплексных соединений титана(IV) согласно концепции структурной деполимеризации фторидных соединений металлов.

Наличие в работах [7–9] мольных отношений реагирующих компонентов, при которых образуются фторидотитанаты(IV) и соответствующие им кристаллические структуры, позволило рассмотреть процесс образования синтезированных комплексных фторидов титана с позиции предложенной концепции структурной деполимеризации фторидных соединений металлов, что является предметом настоящего сообщения.

Структурная деполимеризация фторида титана(IV) в системе $\text{CsF}-\text{TiF}_4-\text{aHF}$

Структурная деполимеризация фторида титана(IV) под действием F^- -ионов фторидов щелочных металлов рассмотрена на примере исследования структурной деполимеризации TiF_4 в системе $\text{CsF}-\text{TiF}_4-\text{aHF}$. Так как синтез фторидотитанатов(IV) цезия проводился реакцией между CsF и TiF_4 , имеющим полимерную кристаллическую структуру, то при добавлении CsF к TiF_4 в безводном фтористом водороде аНФ имеет место структурная деполимеризация TiF_4 под действием фторид-ионов с разрывом мостиковых связей структуры. Степень деполимеризации структуры TiF_4 зависит от отношения реагирующих компонентов $n(\text{CsF}) : n'(\text{TiF}_4)$ в системе.

В кристаллической структуре TiF_4 [10] содержатся три кристаллографически различающихся атома Ti, каждый из которых октаэдрически окружен шестью атомами F. Каждый октаэдр TiF_6 в структуре посредством двух *цис*-расположенных экваториальных атомов F связан с каждым из двух других октаэдров TiF_6 с образованием кольца $[\text{Ti}_3\text{F}_{15}]$ из трех вершинносвязанных октаэдров. Дополнительно каждый октаэдр посредством *транс*-расположенных атомов F связывается далее с двумя октаэдрами того же сорта с образованием изолированных колонок. В каждом TiF_6 октаэдре структуры TiF_4 на четыре мостиковых атома F приходится два концевых атома F, структурный фрагмент $\text{TiF}_{2/1} \text{F}_{4/2}$. Степень полимеризации структуры $\text{TiF}_4 \varepsilon = 2$ (табл. 1).

При добавлении к TiF_4 в безводном фтористом водороде CsF в мольном отношении $\text{CsF} : \text{TiF}_4$ от 1 : 3 до 1 : 2 фторид титана частично деполимеризуется и из раствора кристаллизуется соединение $\text{Cs}[\text{Ti}_2\text{F}_9]$ (табл. 1). Структура $\text{Cs}[\text{Ti}_2\text{F}_9]$ составлена из катионов Cs^+ и комплексных анионов $([\text{Ti}_2\text{F}_9])_\infty$, имеющих цепочечный полимерный характер [7, 11] (рис. 1, а). В структуре $\text{Cs}[\text{Ti}_2\text{F}_9]$ октаэдрические группы TiF_6 , связанные *цис*-вершинами, образуют зигзагообразные двойные полимерные цепочечные анионы $([\text{Ti}_2\text{F}_9])_\infty$, в которых каждый октаэдр делит три его вершины с тремя другими TiF_6 октаэдрами. Каждый атом Ti в структуре $\text{Cs}[\text{Ti}_2\text{F}_9]$ координирован тремя мостиковыми атомами F, два из которых

Структурная деполимеризация TiF_4 в системе $CsF-TiF_4-aHF$

Мольное отношение $n(CsF) : n'(TiF_4)$	Полученный продукт и типы групп TiF_6	Структурный фрагмент	ϵ	Геометрия аниона	Ассоциация	Источник
–	TiF_4 $Ti(1)F_6 - Ti(3)F_6$	$TiF_{2/1}F_{4/2}$	2	$[TiF_4]_{\infty}$, колонки, образованные из $[Ti_3F_{15}]$ тримеров	4В	[10]
От 1 : 3 до 1 : 2	$Cs[Ti_2F_9]$ $Ti(1)F_6$	$TiF_{3/1}F_{3/2}$	1	$([Ti_2F_9]^-)_{\infty}$, двойная зигзагообразная полимерная цепь	3В	[7, 11]
3 : 4	$Cs_3[Ti_4F_{19}]$ $Ti(1)F_6$ $Ti(2)F_6$	$Ti(1)F_{4/1}F_{2/2}$ $Ti(2)F_{3/1}F_{3/2}$	0,75* 0,5 1	$([Ti_4F_{19}]^{3-})_{\infty}$, зигзагообразная полимерная двойная цепь (колонка)	2В 3В	[7]
1 : 1	$Cs[TiF_5]$ $Ti(1)F_6$	$TiF_{4/1}F_{2/2}$	0,5	$([TiF_5]^-)_{\infty}$, полимерная зигзагообразная цепь	2В	[7]
2 : 1	$Cs_2[TiF_6]$ $Ti(1)F_6$	$TiF_{6/1}F_{0/2}$	0	$[TiF_6]^{2-}$, октаэдр		[7, 12]

* Среднее значение.

Примечание. Здесь и далее в таблицах: В – вершина.

расположены в полимерной цепи и один – между двойными полимерными цепями, и тремя терминальными атомами фтора. Структурный фрагмент кристаллической структуры $Cs[Ti_2F_9] - TiF_{3/1}F_{3/2}$, степень полимеризации структуры $\epsilon = 1$ (табл. 1).

Увеличение отношения $CsF : TiF_4$ в системе $CsF-TiF_4-aHF$ до 3 : 4 сопровождается увеличением степени деполимеризации TiF_4 с образованием соединения $Cs_3[Ti_4F_{19}]$. Кристаллическая структура $Cs_3[Ti_4F_{19}]$ составлена из катионов Cs^+ и полимерных анионов $([Ti_4F_{19}]^{3-})_{\infty}$, построенных из двух зигзагообразных полимерных цепей (колонок), образованных из групп TiF_6 (рис. 1, б) [7]. В структуре $Cs_3[Ti_4F_{19}]$ содержатся два кристаллографически независимых атома Ti ($Ti(1)$ и $Ti(2)$), окруженные каждый шестью атомами F. В каждой из двойной цепи октаэдры $Ti(1)F_6$ связаны общими вершинами с двумя соседними октаэдрами $Ti(2)F_6$. В свою очередь октаэдры $Ti(2)F_6$ связаны тремя общими вершинами с тремя октаэдрами – двумя октаэдрами $Ti(1)F_6$ в полимерной цепи и октаэдром $Ti(2)F_6$ соседней двойной полимерной цепи. Таким образом, в октаэдрах $Ti(1)F_6$ на четыре концевых атома F приходится два мостиковых атома, структурный фрагмент $TiF_{4/1}F_{2/2}$ ($\epsilon = 0,5$), а в октаэдрах $Ti(2)F_6$ на три концевых атома F приходится три мостиковых атома, структурный фрагмент $TiF_{3/1}F_{3/2}$ ($\epsilon = 1$). Средняя степень полимеризации структуры $Cs_3[Ti_4F_{19}]$ равна 0,75. В отличие от полимерных цепей $([Ti_2F_9]^-)_{\infty}$ структуры $Cs[Ti_2F_9]$ в полимерных цепях $([Ti_4F_{19}]^{3-})_{\infty}$ структуры $Cs_3[Ti_4F_{19}]$ каждая вторая мостиковая связь между группами $Ti(1)F_6$ одной полимерной цепи и группами $Ti(1)F_6$ второй полимерной цепи отсутствует (рис. 1, б).

В системе $CsF-TiF_4-aHF$ следующим продуктом структурной деполимеризации TiF_4 под действие фторид-ионов является соединение $Cs[TiF_5]$, полученное при стартовом мольном отношении $CsF : TiF_4 = 1 : 1$ (табл. 1). Кристаллическая структура $Cs[TiF_5]$ составлена из одномерных полимерных зигзагообразных цепей $([TiF_5]^-)_{\infty}$, образованных вершинносвязанными TiF_6 октаэдрами, и катионов Cs^+ [7]. Строение полимерной цепи в структуре $Cs[TiF_5]$ представлено на рис. 1, в. Из шести координированных атомом Ti

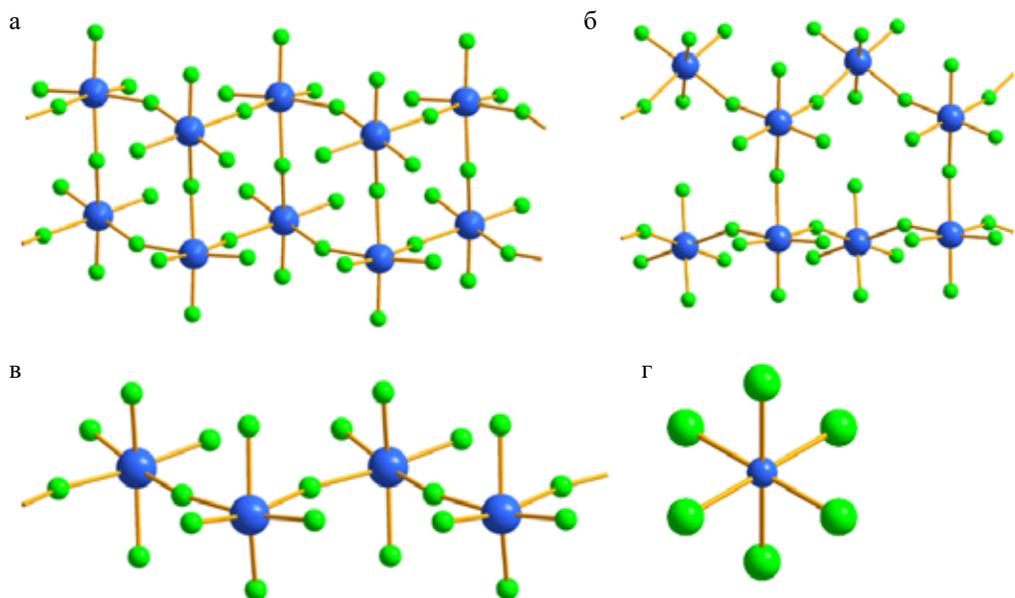


Рис. 1. Фрагменты кристаллических структур фторидтитанатов(IV) цезия: *a* – $\text{Cs}[\text{Ti}_2\text{F}_9]$, *б* – $\text{Cs}_3[\text{Ti}_4\text{F}_{19}]$, *в* – $\text{Cs}[\text{TiF}_5]$, *г* – $\text{Cs}_2[\text{TiF}_6]$

атомов F четыре являются концевыми и два – мостиковыми, структурный фрагмент $\text{TiF}_{4/1}\text{F}_{2/2}$. Следовательно, степень полимеризации структуры $\text{Cs}[\text{TiF}_5]$ $\varepsilon = 0,5$ (табл. 1).

Конечным продуктом структурной деполимеризации TiF_4 под действием фторид-ионов в системе $\text{CsF}-\text{TiF}_4-\text{aHF}$ является $\text{Cs}_2[\text{TiF}_6]$, образующийся при мольном отношении $\text{CsF} : \text{TiF}_4 = 2 : 1$ (табл. 1). Кристаллическая структура $\text{Cs}_2[\text{TiF}_6]$ сложена катионами Cs^+ и изолированными мономерными октаэдрическими комплексными анионами $[\text{TiF}_6]^{2-}$, в которых все атомы фтора являются концевыми (рис. 1, *г*) [7, 12]. Структурным фрагментом кристаллической структуры $\text{Cs}_2[\text{TiF}_6]$ является $\text{TiF}_{6/1}\text{F}_{0/2}$, степень полимеризации структуры $\text{Cs}_2[\text{TiF}_6]$ $\varepsilon = 0$ (табл. 1).

В системе $\text{CsF}-\text{TiF}_4-\text{aHF}$ в результате структурной деполимеризации TiF_4 под действием F⁻-ионов имеет место превращение каркасной структуры TiF_4 со структурным фрагментом $\text{TiF}_{2/1}\text{F}_{4/2}$ ($\varepsilon = 2$) в полимерную структуру $\text{Cs}[\text{Ti}_2\text{F}_9]$ с двойными полимерными цепями и структурным фрагментом $\text{TiF}_{3/1}\text{F}_{3/2}$ ($\varepsilon = 1$), далее в структуру $\text{Cs}_3[\text{Ti}_4\text{F}_{19}]$ с зигзагообразными полимерными двойными цепями (колонками), в которых каждая вторая мостиковая связь между группами TiF_6 одной полимерной цепи и группами TiF_6 второй полимерной цепи отсутствует, со структурными фрагментами $\text{Ti}(1)\text{F}_{4/1}\text{F}_{2/2}$ ($\varepsilon = 0,5$) и $\text{Ti}(2)\text{F}_{3/1}\text{F}_{3/2}$ ($\varepsilon = 1$) (средняя степень полимеризации структуры $\text{Cs}_3[\text{Ti}_4\text{F}_{19}]$ $\varepsilon = 0,75$). Следующим продуктом структурной деполимеризации TiF_4 является соединение $\text{Cs}[\text{TiF}_5]$, структура которого содержит образованные вершинносвязанными TiF_6 октаэдрами одномерные полимерные зигзагообразные цепи ($[\text{TiF}_5]^-$), структурный фрагмент $\text{TiF}_{4/1}\text{F}_{2/2}$ ($\varepsilon = 0,5$). Конечным продуктом структурной деполимеризации TiF_4 в системе $\text{CsF}-\text{TiF}_4-\text{aHF}$ является соединение $\text{Cs}_2[\text{TiF}_6]$ со структурным фрагментом $\text{TiF}_{6/1}\text{F}_{0/2}$ ($\varepsilon = 0$) (табл. 1).

В ряду фторидных соединений титана(IV) $\text{TiF}_4-\text{Cs}[\text{Ti}_2\text{F}_9]-\text{Cs}_3[\text{Ti}_4\text{F}_{19}]-\text{Cs}[\text{TiF}_5]-\text{Cs}_2[\text{TiF}_6]$ по мере увеличения в системе $\text{CsF}-\text{TiF}_4-\text{aHF}$ мольного отношения реагирующих компонентов от 1 : 3 до 2 : 1 степень полимеризации кристаллической структуры полученных соединений уменьшается с $\varepsilon = 2$ (TiF_4) до $\varepsilon = 0$ ($\text{Cs}_2[\text{TiF}_6]$).

Структурная деполимеризация фторида титана(IV) в системах $(\text{Gua})_2\text{CO}_3\text{-TiF}_4\text{-aHF}$ и $(\text{Gua})\text{Cl-TiF}_4\text{-aHF}$

Реакция между карбонатом (хлоридом) гуанидиния и TiF_4 в растворе aHF в [8] проведена двумя методами: 1) к смеси соли гуанидиния и TiF_4 , взятых в соответствующих мольных отношениях, добавляли 4–8 мл раствора aHF; 2) необходимое количество соли гуанидиния предварительно взаимодействием с раствором безводного фтористого водорода превращали в полифторид гуанидиния $[(\text{Gua})[\text{H}_n\text{F}_{n+1}]]$, к которому добавляли TiF_4 и 4–8 мл раствора aHF. Реакцию проводили при нормальной температуре в течение 1–3 дней с перемешиванием. В процессе реакции ионы F^- оказывали деполимерирующее действие на TiF_4 , степень деполимеризации которого зависит от мольного отношения реагирующих компонентов $n(\text{Gua})^+ : n'(\text{TiF}_4)$.

В системе $(\text{Gua})_2\text{CO}_3\text{-TiF}_4\text{-aHF}$ при мольном отношении $(\text{Gua})_2\text{CO}_3 : \text{TiF}_4$ от 1 : 3 до 1 : 2 соединение TiF_4 под действием фторид-ионов подвергается частичной деполимеризации с образованием $(\text{Gua})[\text{Ti}_2\text{F}_9]$. Кристаллическая структура $(\text{Gua})[\text{Ti}_2\text{F}_9]$ составлена из катионов гуанидиния $(\text{Gua})^+$ и полимерных комплексных анионов $[(\text{Ti}_2\text{F}_9)]^-_\infty$, сходных по строению с полимерными цепями в структуре $\text{Cs}[\text{Ti}_2\text{F}_9]$ (рис. 1, а) [8]. Каждый атом титана в анионе $[(\text{Ti}_2\text{F}_9)]^-_\infty$ координирован тремя мостиковыми и тремя терминальными атомами фтора, образуя структурный фрагмент $\text{TiF}_{3/1}\text{F}_{3/2}$. Степень полимеризации структуры $(\text{Gua})[\text{Ti}_2\text{F}_9]$ $\varepsilon = 1$ (табл. 2).

Таблица 2

Структурная деполимеризация TiF_4 в системах $(\text{Gua})_2\text{CO}_3\text{-TiF}_4\text{-aHF}$ и $(\text{Gua})\text{Cl-TiF}_4\text{-aHF}$

Реагенты и их мольное отношение	Полученный продукт и типы групп TiF_6 в структуре	Структурный фрагмент	ε	Геометрия аниона	Ассоциация	Источник
–	TiF_4 $\text{Ti}(1)\text{F}_6 - \text{Ti}(3)\text{F}_6$	$\text{TiF}_{2/1}\text{F}_{4/2}$	2	$[\text{TiF}_4]_\infty$, колонки, образованные из $[\text{Ti}_3\text{F}_{15}]$ тримеров	4В	[10]
$(\text{Gua})_2\text{CO}_3 : \text{TiF}_4$ 1 : 3, 1 : 2	$(\text{Gua})[\text{Ti}_2\text{F}_9]$ $\text{Ti}(1)\text{F}_6$	$\text{TiF}_{3/1}\text{F}_{3/2}$	1	$[(\text{Ti}_2\text{F}_9)]^-_\infty$, двойная зигзагообразная полимерная цепь	3В	[8]
$(\text{Gua})_2\text{CO}_3 : \text{TiF}_4$ 1 : 2, 1 : 1, 3 : 2	$(\text{Gua})_4[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]$ $\text{Ti}(1)\text{F}_6 - \text{Ti}(2)\text{F}_6$	$\text{TiF}_{4/1}\text{F}_{2/2}$	0,5	$[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]^{4+}$, тетрамер	2В	[8]
$(\text{Gua})_2\text{CO}_3 : \text{TiF}_4$ от 1 : 1 до 2 : 1	$(\text{Gua})_2[\text{TiF}_6]$ $\text{Ti}(1)\text{F}_6$	$\text{TiF}_{6/1}\text{F}_{0/2}$	0	$[\text{TiF}_6]^{2-}$, октаэдр		[8, 13]
$(\text{Gua})\text{Cl} : \text{TiF}_4$ 1 : 4	$(\text{Gua})_3[\text{Ti}_6\text{F}_{27}] \cdot \text{SO}_2$ $\text{Ti}(1)\text{F}_6 - \text{Ti}(12)\text{F}_6$	$\text{TiF}_{3/1}\text{F}_{3/2}$	1	$[\text{Ti}_6\text{F}_{27}]^{3-}$, тригональная призма	3В	[8]
$(\text{Gua})\text{Cl} : \text{TiF}_4$ 1 : 4	$(\text{Gua})_4[\text{H}_3\text{O}]_4^-$ $-[\text{Ti}_4\text{F}_{20}][\text{TiF}_5]_4$ $\text{Ti}(3)\text{F}_6 - \text{Ti}(4)\text{F}_6$ $\text{Ti}(1)\text{F}_6 - \text{Ti}(2)\text{F}_6$	$\text{TiF}_{4/1}\text{F}_{2/2}$ $\text{TiF}_{4/1}\text{F}_{2/2}$	1* 0,5 0,5	$[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]^{4+}$, тетрамер $[(\text{TiF}_5)]^-_\infty$, цепь	2В 2В	[8]

* Общее значение.

Примечание. $(\text{Gua})^+$ – катион гуанидиния.

При увеличении в системе $(\text{Gua})_2\text{CO}_3\text{-TiF}_4\text{-aHF}$ мольного отношения $(\text{Gua})_2\text{CO}_3 : \text{TiF}_4$ до 1 : 2 – 3 : 2 степень структурной деполимеризации TiF_4 возрастает и из раствора кристаллизуется соединение $(\text{Gua})_4[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]$. Структура $(\text{Gua})_4[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]$ образована олигомерными тетрамерными анионами $[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]^{4+}$ и катионами гуанидиния $(\text{Gua})^+$ [8]. Тетрамерный анион $[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]^{4+}$ представляет собой слегка искаженный плоский квадрат (рис. 2, а), состоящий из четырех октаэдров TiF_6 , каждый из которых делит две *цис*-вершины. Каждый атом титана в структуре координирован двумя мостиковыми и четырьмя концевыми атомами F,

образуя структурный фрагмент $\text{TiF}_{4/1}\text{F}_{2/2}$. Степень полимеризации структуры $(\text{Gua})_4[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]$ $\varepsilon = 0,5$.

Как и в системе $\text{CsF}-\text{TiF}_4-\text{aHF}$, в системе $(\text{Gua})_2\text{CO}_3-\text{TiF}_4-\text{aHF}$ конечным продуктом структурной деполимеризации TiF_4 является гексафторидтитанат(IV) гуанидиния, $(\text{Gua})_2[\text{TiF}_6]$, полученный при стартовом мольном отношении $(\text{Gua})_2\text{CO}_3 : \text{TiF}_4$ от 1 : 1 до 2 : 1 (табл. 2).

Кристаллическая структура $(\text{Gua})_2[\text{TiF}_6]$ составлена из комплексных анионов $[\text{TiF}_6]^{2-}$, разделенных катионами гуанидиния $(\text{Gua})^+$ [13]. Атомы Ti в $[\text{TiF}_6]^{2-}$, окруженные шестью атомами F, образуют искаженные октаэдры (структурный фрагмент $\text{TiF}_{6/1}\text{F}_{0/2}$). Степень полимеризации структуры $(\text{Gua})_2[\text{TiF}_6]$ $\varepsilon = 0$ (табл. 2).

В системе $(\text{Gua})_2\text{CO}_3-\text{TiF}_4-\text{aHF}$ в результате структурной деполимеризации TiF_4 под действием фторид-ионов каркасная структура TiF_4 со структурным фрагментом $\text{TiF}_{2/1}\text{F}_{4/2}$ ($\varepsilon = 2$) трансформируется в полимерную структуру $(\text{Gua})[\text{Ti}_2\text{F}_9]$ с двойными полимерными цепями и структурным фрагментом $\text{TiF}_{3/1}\text{F}_{3/2}$ ($\varepsilon = 1$), далее в структуру $(\text{Gua})_4[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]$ с олигомерными тетрамерными анионами $[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]^{4-}$, структурным фрагментом $\text{TiF}_{4/1}\text{F}_{2/2}$ и степенью полимеризации структуры $\varepsilon = 0,5$. Конечным продуктом структурной деполимеризации TiF_4 является гексафторидтитанат(IV) гуанидиния $(\text{Gua})_2[\text{TiF}_6]$ со структурным фрагментом $\text{TiF}_{6/1}\text{F}_{0/2}$ и степенью полимеризации структуры $\varepsilon = 0$ (табл. 2).

В системе $(\text{Gua})\text{Cl}-\text{TiF}_4-\text{aHF}$ в диапазоне мольных отношений $(\text{Gua})\text{Cl} : \text{TiF}_4$ от 2 : 1 до 1 : 3 в результате структурной деполимеризации TiF_4 образуются практически те же соединения, что и в системе $(\text{Gua})_2\text{CO}_3-\text{TiF}_4-\text{aHF}$ [8] в том же интервале мольных отношений реагирующих компонентов. При увеличении отношения $(\text{Gua})\text{Cl} : \text{TiF}_4$ до 1 : 4 образующийся в системе $(\text{Gua})\text{Cl}-\text{TiF}_4-\text{aHF}$ продукт (продукты) нерастворим в растворе aHF.

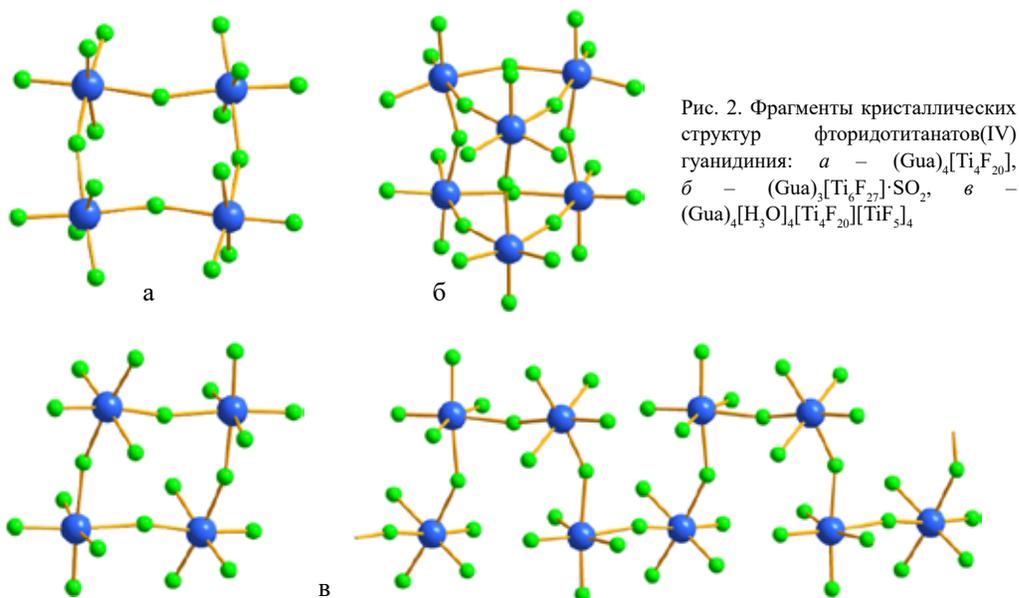
Кристаллизация нерастворимого продукта из раствора SO_2 привела к образованию сольватированной фазы $(\text{Gua})_3[\text{Ti}_6\text{F}_{27}]\cdot\text{SO}_2$. Ее КР спектр (КР – комбинационное рассеяние, Раман) весьма сходен с КР спектром нерастворимого в растворе aHF продукта, полученного из смеси соли гуанидиния и TiF_4 при стартовом мольном отношении реагентов 1 : 3 и 1 : 4. Исходя из этого, авторы [8] заключили, что в растворе aHF нерастворимая фаза – в основном $(\text{Gua})_3[\text{Ti}_6\text{F}_{27}]$ или ее HF-сольватная форма.

В кристаллической структуре $(\text{Gua})_3[\text{Ti}_6\text{F}_{27}]\cdot\text{SO}_2$ содержатся два кристаллографически независимых аниона $[\text{Ti}_6\text{F}_{27}]^{3-}$, напоминающих столбчатую структуру TiF_4 [10]. Олигомерные анионы $[\text{Ti}_6\text{F}_{27}]^{3-}$ образованы шестью октаэдрами TiF_6 : три октаэдра TiF_6 , обобществляя *цис*-вершины, образуют тримерное кольцо, другие три октаэдра образуют такое же тримерное кольцо, которое посредством трех мостиковых атомов фтора связано с первым кольцом, формируя тригонально-призматическую геометрию (рис. 2, б) [8]. Все атомы Ti в анионе $[\text{Ti}_6\text{F}_{27}]^{3-}$ связаны с тремя терминальными и тремя мостиковыми атомами F, структурным фрагментом структуры $(\text{Gua})_3[\text{Ti}_6\text{F}_{27}]\cdot\text{SO}_2$ является $\text{TiF}_{3/1}\text{F}_{3/2}$ ($\varepsilon = 1$).

Образование в результате структурной деполимеризации TiF_4 соединения $(\text{Gua})_3[\text{Ti}_6\text{F}_{27}]\cdot\text{SO}_2$, структуру которого можно рассматривать как деполимеризованную часть полимерного столбца кристаллической структуры TiF_4 , служит подтверждением применимости концепции структурной деполимеризации фторидных соединений металлов к образованию комплексных фторидов титана(IV) и формированию их кристаллических структур.

Длительной кристаллизацией из раствора CH_3CN нерастворимого в растворе aHF осадка, образованного в системе $(\text{Gua})\text{Cl}-\text{TiF}_4-\text{aHF}$ при мольном отношении $(\text{Gua})\text{Cl} : \text{TiF}_4$, равном 1 : 4, было получено небольшое число кристаллов $(\text{Gua})_4[\text{H}_3\text{O}]_4[\text{Ti}_4\text{F}_{20}][\text{TiF}_5]_4$; определена их кристаллическая структура.

Кристаллическая структура $(\text{Gua})_4[\text{H}_3\text{O}]_4[\text{Ti}_4\text{F}_{20}][\text{TiF}_5]_4$ составлена из катионов $(\text{Gua})^+$ и H_3O^+ , тетрамерного $[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]^{4-}$ и полимерного цепочечного $([\text{TiF}_5]^-)_\infty$ анионов (рис. 2, в) [8]. Строение тетрамерного аниона сходно с таковым в структуре $(\text{Gua})_4[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]$, которая рассмотрена выше. Вторым анионом в структуре $(\text{Gua})_4[\text{H}_3\text{O}]_4[\text{Ti}_4\text{F}_{20}][\text{TiF}_5]_4$ является полимерный цепочечный $([\text{TiF}_5]^-)_\infty$ анион, представляющий собой одномерную полимерную



цепь из *цис*-связанных октаэдров TiF_6 . В отличие от других структурно исследованных анионов $([\text{TiF}_5]^-)_\infty$, которые являются зигзагообразными полимерными цепями, анионы $([\text{TiF}_5]^-)_\infty$ в кристаллической структуре $(\text{Gua})_4[\text{H}_3\text{O}]_4[\text{Ti}_4\text{F}_{20}][\text{TiF}_5]_4$ представляют собой зубчатые полимерные цепи (рис. 2, в).

Структурная деполимеризация фторида титана(IV) в системе $\text{Im}-\text{TiF}_4-\text{aHF}$

Реакция между имидазолом (Im) и TiF_4 в безводном фтористом водороде в диапазоне мольных отношений от 2 : 1 до 1 : 2 привела к образованию пяти фторидтитанатов(IV): $[\text{ImH}]_2[\text{TiF}_6] \cdot 2\text{HF}$, $[\text{ImH}]_3[\text{Ti}_2\text{F}_{11}]$, $[\text{ImH}]_4[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]$, $[\text{ImH}]_3[\text{Ti}_5\text{F}_{23}]$ и $[\text{ImH}][\text{Ti}_2\text{F}_9]$ [9].

В системе $\text{Im}-\text{TiF}_4-\text{aHF}$ в интервале мольных отношений $\text{Im} : \text{TiF}_4$ от 1 : 2 до 2 : 3 под действием фторид-ионов TiF_4 подвергается структурной деполимеризации, и из раствора кристаллизуется соединение $(\text{ImH})[\text{Ti}_2\text{F}_9]$ [9], строение комплексного аниона $([\text{Ti}_2\text{F}_9]^-)_\infty$ которого сходно по строению с аналогичными по составу комплексными анионами в структурах $\text{Cs}[\text{Ti}_2\text{F}_9]$ и $(\text{Gua})[\text{Ti}_2\text{F}_9]$ (рис. 1, а). Каждый атом Ti в структуре $(\text{ImH})[\text{Ti}_2\text{F}_9]$ координирован тремя мостиковыми, два из которых расположены в полимерной цепи и один – между двойными цепями, и тремя терминальными атомами фтора; структурный фрагмент $\text{TiF}_{3/1} \text{F}_{3/2}$. Степень полимеризации структуры $(\text{ImH})[\text{Ti}_2\text{F}_9]$ $\varepsilon = 1$.

С увеличением в системе $\text{Im}-\text{TiF}_4-\text{aHF}$ мольного отношения реагирующих компонентов от 3 : 5 до 1 : 1 деполимеризация TiF_4 возрастает, и из раствора кристаллизуется соединение $[\text{ImH}]_3[\text{Ti}_5\text{F}_{23}]$, имеющее олигомерную структуру. Пентамерный комплексный анион $[\text{Ti}_5\text{F}_{23}]^{3-}$, содержащийся в кристаллической структуре $(\text{ImH})_3[\text{Ti}_5\text{F}_{23}]$, имеет уникальную геометрию, образованную из пяти TiF_6 октаэдрических групп (рис. 3, а) [9]. Каждый из четырех октаэдров TiF_6 аниона делит две *цис*-вершины с соседним октаэдром, образуя тетрамерное кольцо, идентичное по строению с комплексным анионом $[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]^{4-}$ в структуре $(\text{ImH})_4[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]$, рассмотренным ниже. Пятый октаэдр $\text{Ti}(1)\text{F}_6$ делит три вершины с тремя октаэдрами тетрамерного кольца, образуя пентамерную группу Ti_5F_{23} . Структурными фрагментами атомов $\text{Ti}(2)-\text{Ti}(4)$ и $\text{Ti}(1)$ являются $\text{TiF}_{3/1} \text{F}_{3/2}$ ($\varepsilon = 1$), а структурный фрагмент атома $\text{Ti}(5) - \text{TiF}_{4/1} \text{F}_{2/2}$ ($\varepsilon = 0,5$) (нумерация атомов Ti согласно [9]). Среднее значение степени полимеризации структуры $[\text{ImH}]_3[\text{Ti}_5\text{F}_{23}]$ $\varepsilon = 0,9$ (табл. 3).

Структурная деполимеризация TiF_4 в системе $Im-TiF_4-aHF$

Мольное отношение $n(Im) : n'(TiF_4)$	Полученный продукт и типы групп TiF_6	Структурный фрагмент	ε	Геометрия аниона	Ассоциация	Источник
–	TiF_4 $Ti(1)F_6 - Ti(3)F_6$	$TiF_{2/1}F_{4/2}$	2	$[TiF_4]_{\infty}$, колонки, образованные из $[Ti_3F_{15}]$ тримеров	4В	[10]
1 : 2, 2 : 3	$(ImH)[Ti_2F_9]$ $Ti(1)F_6$	$TiF_{3/1}F_{3/2}$	1	$([Ti_2F_9]_{\infty})_{\infty}$, двойная зигзагообразная полимерная цепь	3В	[9]
3 : 5, 2 : 3, 1 : 1	$(ImH)_3[Ti_5F_{23}]$ $Ti(1)F_6 - Ti(4)F_6$, $Ti(5)F_6$	$TiF_{3/1}F_{3/2}$ $TiF_{4/1}F_{2/2}$	0,9* 1 0,5	$[Ti_5F_{23}]^{3-}$, пентамер	3В 2В	[9]
2 : 3, 1 : 1	$[ImH]_4[Ti_4F_{20}]$ $Ti(1)F_6 - Ti(2)F_6$	$TiF_{4/1}F_{2/2}$	0,5	$[Ti_4F_{20}]^{4-}$, тетрамер	2В	[9]
2 : 1	$(ImH)_3[Ti_2F_{11}]$ $Ti(1)F_6 - Ti(3)F_6$	$TiF_{5/1}F_{1/2}$	0,2	$[Ti_2F_{11}]^{3-}$, димер	1В	[9]
2 : 1	$(ImH)_2[TiF_6] \cdot 2HF$ $Ti(1)F_6$	$TiF_{6/1}F_{0/2}$	0	$[TiF_6]^{2-}$, октаэдр		[9]

* Среднее значение.

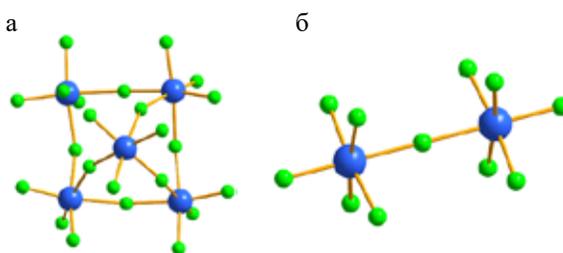
Примечание. Im – имидазол.

Полученное в системе $Im-TiF_4-aHF$ в диапазоне мольных отношений от 2 : 3 до 1 : 1 в результате структурной деполимеризации TiF_4 соединение $(ImH)_4[Ti_4F_{20}]$ составлено из тетрамерных анионов $[Ti_4F_{20}]^{4-}$, образованных из четырех октаэдров TiF_6 , делящих две *цис*-вершины (см. рис. 2, а), и катионов ImH^+ , взаимодействующих посредством водородных связей [9]. Каждый атом Ti в структуре $(ImH)_4[Ti_4F_{20}]$ координирован двумя мостиковыми и четырьмя терминальными атомами F, структурный фрагмент – $TiF_{4/1}F_{2/2}$. Степень полимеризации структуры $(ImH)_4[Ti_4F_{20}]$ $\varepsilon = 0,5$.

Соединение $(ImH)_4[Ti_4F_{20}]$ можно рассматривать также как продукт структурной деполимеризации $[ImH]_3[Ti_5F_{23}]$ в растворе HF (или H_2O). Под действием фторид-ионов мостиковые связи в пентамерном анионе $[Ti_5F_{23}]^{5-}$, образованные группой $Ti(1)F_6$ с тетрамерным кольцом, будут разрываться с образованием тетрамерного аниона $[Ti_4F_{20}]^{4-}$, составляющего основу кристаллической структуры $(ImH)_4[Ti_4F_{20}]$.

Димерные комплексные анионы $[Ti_2F_{11}]^{3-}$, составленные из двух октаэдрических групп TiF_6 , делящих общую вершину (рис. 3, б), содержатся в структуре $[ImH]_3[Ti_2F_{11}]$, кристаллизующейся в системе $Im-TiF_4-aHF$ при мольном отношении реагирующих компонентов 2 : 1 [9]. В отличие от соединения $(C_5H_5NH)_2(H_3O)[Ti_2F_{11}] \cdot H_2O$ [11], структура которого содержит один тип анионов $[Ti_2F_{11}]^{3-}$, в структуре $[ImH]_3[Ti_2F_{11}]$ содержатся три кристаллографически независимые группы $Ti_2F_{11}^{3-}$, имеющие разные конформации и координационные сферы (табл. 3). Структурным фрагментом кристаллической структуры $[ImH]_3[Ti_2F_{11}]$ является $TiF_{5/1}F_{1/2}$, степень полимеризации структуры $\varepsilon = 0,2$.

Соединение $[ImH]_3[Ti_2F_{11}]$ может быть также получено в растворе HF (или H_2O) путем деполимеризации $(ImH)_4[Ti_4F_{20}]$ под действием фторид-ионов, приводящей к разрыву в тетрамере Ti_4F_{20} части *транс*-расположенных мостиковых связей между группами TiF_6 .

Рис. 3. Фрагменты кристаллических структур фторидотитанатов(IV) имидазоля: а – $(ImH)_4[Ti_4F_{20}]$, б – $(ImH)_3[Ti_2F_{11}]$

В системе $\text{Im-TiF}_4\text{-aHF}$ при том же мольном отношении $\text{Im} : \text{TiF}_4$, равном 2 : 1, кристаллизуется также соединение $[\text{ImH}]_2[\text{TiF}_6] \cdot 2\text{HF}$, структура которого образована из катионов имидазолия ImH^+ , октаэдрических комплексных анионов $[\text{TiF}_6]^{2-}$ и двух сольватных молекул HF. Структурным фрагментом соединения $[\text{ImH}]_2[\text{TiF}_6] \cdot 2\text{HF}$ является $\text{TiF}_{6/1}\text{F}_{0/2}$. В связи с отсутствием мостиковых связей в структуре $[\text{ImH}]_2[\text{TiF}_6] \cdot 2\text{HF}$ степень ее полимеризации $\varepsilon = 0$.

Соединение $[\text{ImH}]_2[\text{TiF}_6]$ может быть получено также в результате структурной деполимеризации $[\text{ImH}]_3[\text{Ti}_2\text{F}_{11}]$ в растворе HF (или H_2O) под действием фторид-ионов путем разрыва мостиковых связей в группах Ti_2F_{11} .

Заключение

В системах $\text{CsF-TiF}_4\text{-aHF}$, $(\text{Gua})_2\text{CO}_3\text{-TiF}_4\text{-aHF}$, $(\text{Gua})\text{Cl-TiF}_4\text{-aHF}$ и $\text{Im-TiF}_4\text{-aHF}$ (aHF – безводный фтористый водород, $(\text{Gua})^+$ – катион гуанидиния, Im – имидазол) с применением предложенной концепции структурной деполимеризации фторидных соединений металлов исследована структурная деполимеризация TiF_4 , являющаяся основой образования комплексных фторидов титана(IV) и формирования их кристаллических структур. Проанализированы установленные ранее составы образующихся в исследованных системах фторидотитанатов(IV) и их строение. Установлено, что с увеличением мольного отношения реагирующих компонентов степень полимеризации полученных соединений уменьшается. На примере синтезированных фторидотитанатов(IV) имидазолия показана возможность применения концепции структурной деполимеризации фторидных соединений металлов для объяснения механизма образования комплексных фторидов титана(IV) путем последовательной деполимеризации в растворе HF (или H_2O) фторид-ионами фторидотитанатов(IV), содержащих мостиковые связи Ti-F-Ti .

Следует отметить, что предложенная концепция структурной деполимеризации фторидных соединений металлов [1, 3] рассмотрена в [14] применительно к образованию фторидных стекол. В [15] строение фторинданных стекол обсуждается с позиции структурной деполимеризации «октаэдрических построек». В частности, указано, что при последовательном добавлении фторидов одно- и двухвалентных металлов к InF_3 , структура которого образована из октаэдрических групп InF_6 , связанных вершинами, имеет место, как в концепции структурной деполимеризации фторидных соединений металлов, последовательная структурная деполимеризация: каркас (InF_3) – слой $[\text{InF}_4^-]_\infty$ – цепь $[\text{InF}_5^{2-}]_\infty$ – изолированные октаэдры $[\text{InF}_6]^{3-}$.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Давидович Р.Л. Деполимеризующее действие фторид-ионов на фтористые соединения переходных металлов // Коорд. химия. 1986. Т. 12, № 2. С. 281–282.
2. Давидович Р.Л. Структурная деполимеризация и систематика кристаллических структур фторцирконатов // Проблемы кристаллохимии 1990: сб. науч. тр. / отв. ред. М.А. Порай-Кошиц. М.: Наука, 1990. С. 48–81.
3. Давидович Р.Л., Сергиенко В.И. Структурная химия комплексных фторидов титана(IV), циркония(IV) и гафния(IV). Владивосток: Дальнаука, 2016. 176 с.
4. Давидович Р.Л. Структурная деполимеризация комплексных фторидов циркония(IV) // Вестн. ДВО РАН. 2022. № 2. С. 49–62.
5. Давидович Р.Л. Структурная деполимеризация комплексных фторидов уранила // Коорд. химия. 1998. Т. 24, № 3. С. 206–209.
6. Tulskey E.G., Long J.R. Dimensional reduction: A practical formalism for manipulating solid structures // Chem. Mater. 2001. Vol. 13, N 4. P. 1149–1166. DOI: 10.1021/cm0007858.
7. Shlyapnikov I.M., Goreschnik E.A., Mazej Z. Increasing structural dimensionality of alkali metal fluoridotitanates(IV) // Inorg. Chem. 2018. Vol. 57, N 4. P. 1976–1987. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b02890.
8. Shlyapnikov I.M., Goreschnik E.A., Mazej Z. Guanidinium perfluoridotitanate(IV) compounds: Structural determination of an oligomeric $[\text{Ti}_6\text{F}_{27}]^{3-}$ anion, and an example of a mixed-anion salt containing two different fluoridotitanate(IV) anions // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. Iss. 48. P. 5246–5257. DOI: 10.1002/ejic.201801207.

9. Shlyapnikov I.M., Mercier H.P.A., Goreshnik E.A., Schrobilgen G.J., Mazej Z. Crystal structures and raman spectra of imidazolium poly[perfluorotitanate(IV)] salts containing the $[\text{TiF}_6]^{2-}$, $([\text{Ti}_2\text{F}_9]^-)_\infty$, $[\text{Ti}_2\text{F}_{11}]^{3-}$, and the new $[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]^{4-}$ and $[\text{Ti}_5\text{F}_{23}]^{3-}$ anions // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52, N 15. P. 8315–8326. DOI: 10.1021/ic302468j.
10. Bialowons H., Müller M., Müller B.G. Titantetrafluorid – Eine überraschend einfache Kolumnarstruktur // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1995. Vol. 621, iss. 7. P. 1227–1231.
11. Mazej Z., Goreshnik E. Poly[perfluorotitanate(IV)] salts of $[\text{H}_3\text{O}]^+$, Cs^+ , $[\text{Me}_4\text{N}]^+$, and $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ and about the existence of an isolated $[\text{Ti}_2\text{F}_9]^-$ anion in the solid state // *Inorg. Chem.* 2009. Vol. 48, N 14. P. 6918–6923. DOI: org/10.1021/ic9009338.
12. Попов Д.Ю., Кавун В.Я., Герасименко А.В., Сергиенко В.И., Антохина Т.Ф. Кристаллические структуры LiCsTiF_6 , Cs_2TiF_6 и внутренняя подвижность комплексных анионов // *Коорд. химия.* 2002. Т. 28, № 1. С. 21–26.
13. Calov U., Schneider M., Leibnitz P. Guanidiniumhexafluorometallate von Titan, Silicium, Germanium und Zinn. Guanidiniumpentafluorooxoniat und Guanidiniumtetrafluorodioxowolframat // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1991. Vol. 604, N 1. P. 77–83.
14. Федоров П.П. Кристаллохимические аспекты образования фторидных стекол // *Кристаллография.* 1997. Т. 42, № 6. С. 1141–1152.
15. Федоров П.П., Закалюкин Р.М., Игнат'ева Л.Н., Бузник В.М. Фторинатные стекла // *Успехи химии.* 2000. Т. 69, № 8. С. 767–779.

REFERENCES

1. Davidovich R.L. Depolymerizuyushchee deistvie fluorid-ionov na floristye soedineniya perekhodnykh metallov = [Depolymerizing effect of fluoride ions on fluorine compounds of transition metals]. *Koordinatsionnaya khimiya.* 1986;12(2):281-282. (In Russ.).
2. Davidovich R.L. Strukturnaya depolymerizatsiya i sistematika kristallicheskikh struktur fortsirkonатов = [Structural depolymerization and systematics of crystal structures of fluorozirconates]. In: Poraj-Koshits M.A. (ed.). *Problemy kristalloghimii 1990.* Moscow: Nauka; 1990. P. 48-81. (In Russ.).
3. Davidovich R.L., Sergienko V.I. Strukturnaya khimiya kompleksnykh fluoridov titana(IV), tsirkoniya(IV) i gafniya(IV) = [Structural chemistry of complex fluorides of titanium(IV), zirconium(IV) and hafnium(IV)]. Vladivostok: Dalnauka; 2016. 176 p. (In Russ.).
4. Davidovich R.L. Strukturnaya depolymerizatsiya kompleksnykh fluoridov tsirkoniya(IV) = [Structural depolymerization of zirconium(IV) fluoride complexes]. *Vestnik of the FEB RAS.* 2022;(2):49-62. (In Russ.).
5. Davidovich R.L. Structural depolymerization of complex uranyl fluorides. *Russ. J. Coord. Chem.* 1998;24(3):192-195.
6. Tulsy E.G., Long J.R. Dimensional reduction: A practical formalism for manipulating solid structures. *Chem. Mater.* 2001;13(4):1149-1166. DOI: 10.1021/cm0007858.
7. Shlyapnikov I.M., Goreshnik E.A., Mazej Z. Increasing structural dimensionality of alkali metal fluoridotitanates(IV). *Inorg. Chem.* 2018;57(4):1976-1987. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b02890.
8. Shlyapnikov I.M., Goreshnik E.A., Mazej Z. Guanidinium perfluoridotitanate(IV) compounds: Structural determination of an oligomeric $[\text{Ti}_6\text{F}_{27}]^{3-}$ anion, and an example of a mixed-anion salt containing two different fluoridotitanate(IV) anions. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018;(48):5246-5257. DOI: 10.1002/ejic.201801207.
9. Shlyapnikov I.M., Mercier H.P.A., Goreshnik E.A., Schrobilgen G.J., Mazej Z. Crystal structures and raman spectra of imidazolium poly[perfluorotitanate(IV)] salts containing the $[\text{TiF}_6]^{2-}$, $([\text{Ti}_2\text{F}_9]^-)_\infty$, $[\text{Ti}_2\text{F}_{11}]^{3-}$, and the new $[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]^{4-}$ and $[\text{Ti}_5\text{F}_{23}]^{3-}$ anions. *Inorg. Chem.* 2013;52(15):8315-8326. DOI:10.1021/ic302468j.
10. Bialowons H., Müller M., Müller B.G. Titantetrafluorid – Eine überraschend einfache Kolumnarstruktur. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1995;621(7):1227-1231.
11. Mazej Z., Goreshnik E. Poly[perfluorotitanate(IV)] salts of $[\text{H}_3\text{O}]^+$, Cs^+ , $[\text{Me}_4\text{N}]^+$, and $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ and about the existence of an isolated $[\text{Ti}_2\text{F}_9]^-$ anion in the solid state. *Inorg. Chem.* 2009;48(14):6918-6923. DOI: org/10.1021/ic9009338.
12. Попов Д.Ю., Кавун В.Я., Герасименко А.В., Сергиенко В.И., Антохина Т.Ф. Crystal Structures of LiCsTiF_6 and Cs_2TiF_6 and Internal Mobility of Complex Anions. *Russ. J. Coord. Chem.* 2002;28(1):19-24.
13. Calov U., Schneider M., Leibnitz P. Guanidinium hexafluorometallate von Titan, Silicium, Germanium und Zinn. Guanidiniumpentafluorooxoniat und Guanidiniumtetrafluorodioxowolframat. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1991;604(1):77-83.
14. Fedorov P.P. Crystallochemical Aspects of Fluoride-Glass Formation. *Crystallogr. Rep.* 1997;42(6):1064-1075.
15. Fedorov P.P., Zakalyukin R.M., Ignat'eva L.N., Bouzник V.M. Fluoroindate glasses. *Russ. Chem. Revs.* 2000;69(8):705-716. DOI: 10.1070/RC2000v069n08ABEH000582.

Научная статья

УДК 669.056.91+621.45.038.72

DOI: 10.37102/0869-7698_2023_227_01_7

EDN: NXXAGZ

Электрохимические и механические свойства ПЭО-покрытий, содержащих нанотрубки галлуазита

И.М. Имшинецкий✉, К.В. Надараиа, Д.В. Машталяр, В.В. Кашепа, М.А. Пяткова, А.И. Плешкова, С.Л. Синебрюхов, С.В. Гнеденков

Игорь Михайлович Имшинецкий
кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН,
Владивосток, Россия
igorimshin@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-5055-1834>

Константинэ Вахтангович Надараиа
кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН,
Владивосток, Россия
nadaraiakv@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7835-2231>

Дмитрий Валерьевич Машталяр
доктор химических наук, заведующий лабораторией
Институт химии ДВО РАН,
Владивосток, Россия
madiva@inbox.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9645-4936>

Виктория Викторовна Кашепа
инженер I категории
Институт химии ДВО РАН,
Владивосток, Россия
kashpavv@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-1610-095X>

Мария Алексеевна Пяткова
младший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН,
Владивосток, Россия
piatkova.mariia.al@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-1208-0947>

Арина Игоревна Плешкова
младший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН,
Владивосток, Россия
othariadna@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-4601-3232>

Сергей Леонидович Синебрюхов
член-корреспондент РАН, доктор химических наук, заместитель директора
Институт химии ДВО РАН,
Владивосток, Россия
sls@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0963-0557>

Сергей Васильевич Гнеденков
член-корреспондент РАН, доктор химических наук, директор
Институт химии ДВО РАН,
Владивосток, Россия
svg21@hotmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Аннотация. В работе представлено исследование свойств оксидных слоев, сформированных на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) в электролитах с нанотрубками галлуазита. Методом энергодисперсионной спектроскопии установлен состав полученных покрытий. Морфология ПЭО-слоев была

изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии и лазерной профилометрии. Электрохимические свойства покрытий установлены методом электрохимической импедансной спектроскопии. Механические характеристики покрытий оценивались с помощью скретч-теста, а также по величине значений микротвердости и модуля Юнга. Показано, что наилучшими антикоррозионными свойствами обладают покрытия, полученные в электролите с концентрацией нанотрубок галлуазита 20 г/л. Значение модуля импеданса для них в 10 раз больше, чем для базового ПЭО-покрытия. Наилучшую адгезионную прочность продемонстрировали покрытия, полученные в электролите, содержащем 30 г/л нанотрубок галлуазита.

Ключевые слова: плазменное электролитическое оксидирование, нанотрубки галлуазита, магний, антикоррозионная защита

Для цитирования: Имшинецкий И.М., Надараиа К.В., Машталяр Д.В., Кашепа В.В., Пяткова М.А., Плешкова А.И., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Электрохимические и механические свойства ПЭО-покрытий, содержащих нанотрубки галлуазита // Вестн. ДВО РАН. 2023. № 1. С. 78–92. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_7.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №22-23-00937). Электрохимические исследования проведены в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (проект № FWFN-2021-0003).

Original article

Electrochemical and mechanical properties of the PEO coatings containing halloysite nanotubes

I.M. Imshinetskiy, K.V. Nadaraia, D.V. Mashtalyar, V.V. Kashepa, M.A. Piatkova, A.I. Pleshkova, S.L. Sinebryukhov, S.V. Gnedenkov

Igor' M. Imshinetskiy

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Research Officer
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
igorimshin@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-5055-1834>

Victoria V. Kashepa

Engineer of the 1st category
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
kashepavv@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-1610-095X>

Konstantine V. Nadaraia

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Research Officer
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
nadaraiakv@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7835-2231>

Maria A. Piatkova

Junior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
piatkova.mariia.al@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-1208-0947>

Dmitry V. Mashtalyar

Doctor of Sciences in Chemistry, Head of the Laboratory
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
madiva@inbox.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9645-4936>

Arina I. Pleshkova

Junior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
othariadna@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-4601-3232>

Sergey L. Sinebryukhov
Corresponding Member of the Russian
Academy of Sciences, Doctor of Sciences in
Chemistry, Deputy Director
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok,
Russia
sls@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0963-0557>

Sergey V. Gnedenkov
Corresponding Member of the Russian
Academy of Sciences, Doctor of Sciences
in Chemistry, Director
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok,
Russia
svg21@hotmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Abstract. The paper presents a study of the properties of oxide coatings formed on the MA8 magnesium alloy by the plasma electrolytic oxidation (PEO) method in electrolytes with halloysite nanotubes. The composition of the obtained coatings was determined by energy dispersive X-ray spectroscopy. The surface morphology of the PEO-layers was studied using scanning electron microscopy and laser profilometry. The electrochemical properties of the coatings were established by electrochemical impedance spectroscopy. The mechanical characteristics of the coatings were evaluated using the scratch test, as well as the values of microhardness and Young's modulus. It was found that the coatings obtained in the electrolyte with a concentration of halloysite nanotubes of 20 g/l have the best anticorrosion properties. The value of impedance modulus for these coatings is 10 times greater compared to the base PEO-coating. The layers obtained in the electrolyte containing 30 g/l of halloysite nanotubes demonstrated the highest adhesive strength.

Keywords: plasma electrolytic oxidation, halloysite nanotubes, magnesium, corrosion protection

For citation: Imshinetskiy I.M., Nadaraia K.V., Mashtalyar D.V., Kashepa V.V., Piatkova M.A., Pleshkova A.I., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Electrochemical and mechanical properties of the PEO coatings containing halloysite nanotubes. *Vestnik of the FEB RAS*. 2023;(1):78-92. (In Russ.). http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_7.

Funding. Research was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation (project number 22-23-00937). Electrochemical properties were investigated within the framework of the state assignment for the Institute of Chemistry of FEB RAS (project no. FWFN-2021-0003).

Введение

Магниевые сплавы являются перспективными конструкционными материалами, играющими значимую роль для современных технологических решений, направленных на снижение массы изделий в различных областях промышленности. Такие преимущества магниевых сплавов, как низкая плотность, большая удельная жесткость, высокая вибрационная прочность и демпфирующая способность, обуславливают их применение в авиа-, судо-, машино- и ракетостроении [1–3].

Однако высокая коррозионная активность и низкая износостойкость магниевых сплавов серьезно ограничивают их использование в тяжелых условиях эксплуатации. Одним из методов защиты изделий из магниевых сплавов является формирование покрытий, которые обеспечивают качественную изоляцию металла от агрессивной среды, предупреждая или замедляя протекание коррозионных процессов. Кроме того, защитные покрытия могут существенным образом расширить функционал изделия путем изменения физико-химических свойств обрабатываемой поверхности [4]. Технология плазменного электролитического

оксидирования (ПЭО) позволяет формировать гетерооксидные слои, в том числе дополнительно модифицированные различными наноматериалами [5–7]. Совершенствование ПЭО-покрытий с помощью наночастиц осуществляется с целью придания получаемым слоям уникальных характеристик, включающих повышенные твердость и износостойкость [5], фотокаталитические [8], биоактивные [9], антибактериальные [10] и другие свойства. В частности, в ПЭО-покрытия могут быть внедрены нанотрубки галлуазита (НГ) в качестве наноконтейнеров для пролонгированного высвобождения активных молекул [11, 12]. НГ являются доступным материалом природного происхождения, проявляющим сорбционную активность в отношении широкого класса веществ, включая ингибиторы коррозии [13, 14] и лекарственные препараты [15, 16].

Согласно ряду исследований, нанотрубки галлуазита биоинертны и не цитотоксичны, что во многом определяет их использование для направленной доставки лекарственных препаратов [17]. Создание ПЭО-покрытий, содержащих интеркалированные лекарственными средствами НГ, открывает новые возможности для предотвращения преждевременного разрушения биоразлагаемых имплантатов и возникновения имплант-ассоциированных инфекций [18].

Развитие технологии плазменного электролитического оксидирования с использованием наноразмерных материалов имеет большое значение для удовлетворения текущих потребностей современной науки, техники и медицины в многофункциональных изделиях из магниевых сплавов. ПЭО-покрытия с контейнерами для инкапсуляции могут существенно расширить область практического применения магниевых сплавов в биомедицине и машиностроении.

Материалы и методики

Подготовка образцов. В качестве подложки использовались пластины из магниевого сплава МА8 (в масс. %: 1,30 Mn; 0,15 Ce; остальное – Mg) размером 20×15×2 мм. Для стандартизации поверхности ее обрабатывали на шлифовально-полировальном станке с постепенным уменьшением зернистости абразива наждачной бумаги от 20 до 10 мкм. Затем образцы очищались в ультразвуковой ванне, заполненной деионизированной водой, обезжиривались изопропиловым спиртом.

Приготовление электролита. Основываясь на литературных данных [5], в качестве базового электролита был выбран водный раствор NaF (5 г/л) и Na₂SiO₃ (20 г/л). В работе использовали нанотрубки галлуазита (CAS № 1332-58-7), имеющие длину 1–3 мкм, наружный диаметр 50–70 нм и внутренний – 15–30 нм. Галлуазит является одним из распространенных глинистых минералов, его формула Al₂Si₂O₅(OH)₄·nH₂O, где n = 0 или 2 [19]. Рабочие электролиты содержали НГ в концентрации 0, 10, 20, 30 и 40 г/л. Образцы с покрытиями, сформированными в данных электролитах, обозначены как Н0, Н10, Н20, Н30 и Н40 соответственно. Для стабилизации дисперсных систем, содержащих нанотрубки галлуазита, использовался додецилсульфат натрия (NaC₁₂H₂₅SO₄). Диспергирование нанотрубок проводилось с помощью ультразвукового гомогенизатора Sonopulse HD 3200 (Bandelin, Германия).

Формирование покрытий осуществляли в двухстадийном биполярном режиме ПЭО, суммарное время оксидирования составляло 800 с. На первой стадии

анодная компонента была зафиксирована гальваностатически при плотности тока $0,8 \text{ A/cm}^2$, катодная – потенциостатически на уровне -30 В . Во вторую стадию анодная компонента была также зафиксирована гальваностатически при той же плотности тока, а катодная изменялась потенциодинамически от -30 до -10 В . Частота поляризационного сигнала на протяжении всего процесса составляла 300 Гц . Температуру электролита поддерживали на уровне $10 \text{ }^\circ\text{C}$ с помощью погружного холодильника.

Элементный состав полученных покрытий исследовали методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре EDX-800HS (Shimadzu, Япония). Элементное картирование поверхности осуществлялось с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) на аналитической приставке INCA X-act (Oxford Instruments, США).

Для оценки морфологических особенностей покрытий были использованы микрофотографии, полученные на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Sigma 300 (Carl Zeiss, Германия). Металлографический шлиф для изучения поперечного профиля покрытий готовили с помощью комплекса оборудования Struers (Дания). Топография поверхности образцов изучена методом оптической лазерной профилометрии на установке M370 (Princeton Applied Research, США). Пористость покрытий определяли посредством обработки СЭМ-изображений поверхности ПЭО-покрытий с помощью программного обеспечения ImageJ (National Institutes of Health, США). Значение пористости было найдено как отношение площади, занятой порами, к общей площади исследуемой поверхности.

Электрохимические свойства покрытий изучались методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). Импедансный спектр записывался на анализаторе частотного отклика 1255B (Solartron Analytical, Великобритания). Все измерения проводили в 3%-м водном растворе NaCl в трехэлектродной ячейке. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод (н.к.э.), противоэлектродом – ниобиевая сетка. Рабочая площадь образца при этом составляла 1 см^2 . Перед началом испытания образцы выдерживались в испытательном растворе в течение 30 мин для достижения стационарного значения потенциала.

Электрохимические измерения образцов осуществляли в диапазоне частот от 1 МГц до 10 мГц при логарифмической развертке 10 точек на декаду, амплитуда тестового сигнала составляла 10 мВ . Анализ проводился при выдержке образцов в коррозионно-активной среде в течение 2 и 24 ч . Моделирование экспериментальных данных выполнялось с помощью эквивалентных электрических схем (ЭЭС).

Механические и адгезионные свойства полученных покрытий оценивали путем скретч-тестирования на тестере Revetest (CSM Instruments, Швейцария). Прибор оснащен конусообразным индентором Роквелла, имеющим алмазный наконечник с углом при вершине в 120° . Конечная нагрузка составляла 20 Н , длина трека 5 мм , скорость нагрузки $9,5 \text{ Н/мин}$. Были определены нагрузки начала разрушения покрытия (L_{C2}) и полного его отслоения (L_{C3}). Микротвердость H_μ и модуль Юнга определяли с помощью динамического ультрамикротвердомера DUH-W201 (Shimadzu, Япония). Индентором служила трехгранная алмазная пирамида Берковича с углом при вершине 115° .

Результаты и обсуждение

Морфология и состав покрытий

Полученные СЭМ-изображения демонстрируют существенные различия в морфологии полученных покрытий в зависимости от наличия НГ в электролите и их концентрации (рис. 1). Поверхность образцов с нанотрубками галлузита характеризуется высокими неоднородностью и развитостью, присутствием нанотрубок и их агломератов, в то время как поверхность базового ПЭО-покрытия более однородна. Гетерогенность поверхности исследуемых образцов увеличивается с повышением концентрации НГ в рабочем электролите. Следует отметить, что нанотрубки, вплавленные в поверхность покрытий, сохраняют свою характерную форму, несмотря на высокую температуру и давление, возникающие в момент образования плазменных микроарядов [10, 11].

Из анализа изображений поперечных шлифов покрытий следует, что наличие НГ в электролитических системах влияет на толщину и морфологию формируемого

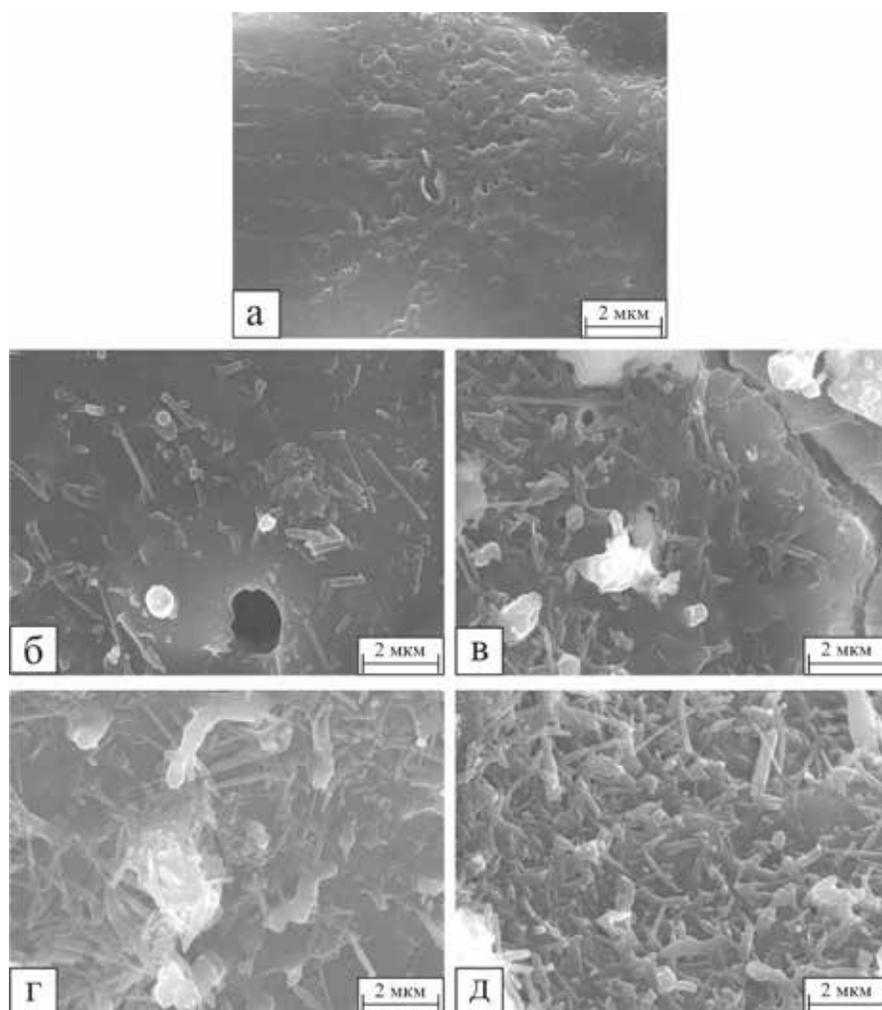


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности покрытий для образцов Н0 (а), Н10 (б), Н20 (в), Н30 (г), Н40 (д)

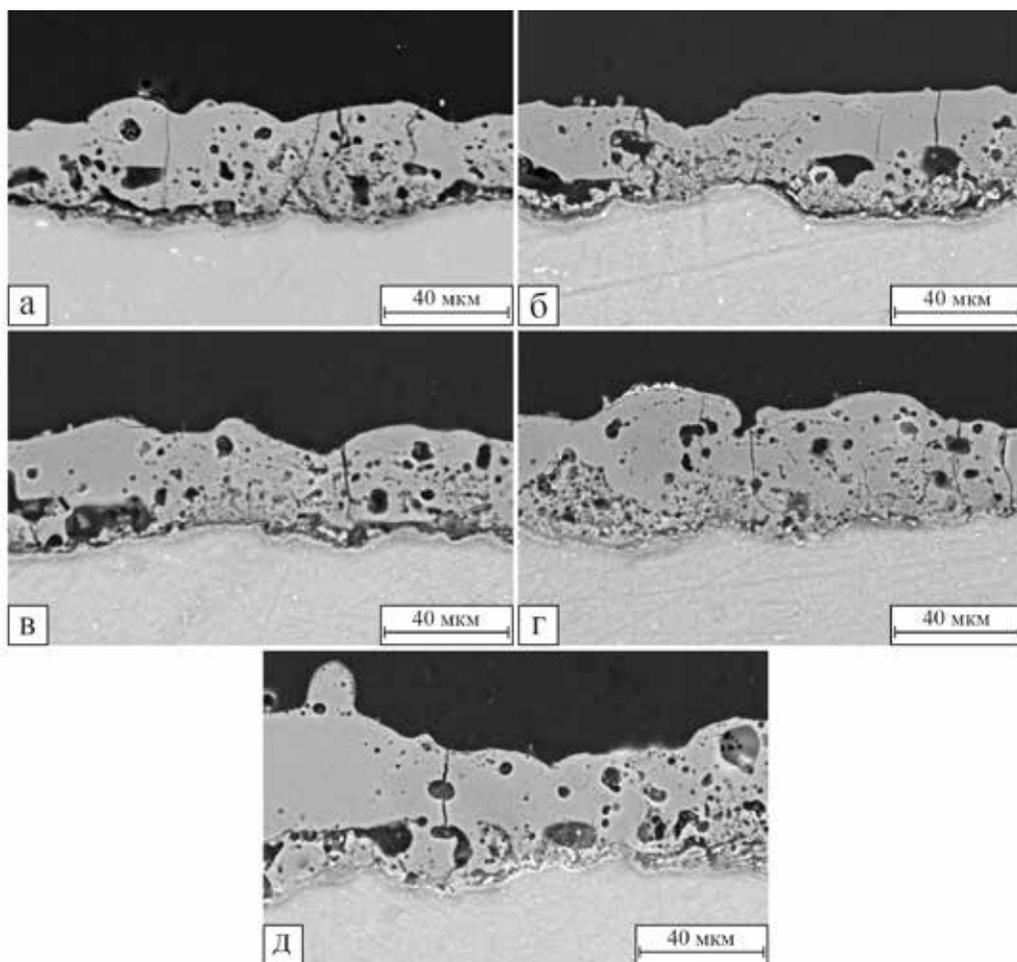


Рис. 2. СЭМ-изображения поперечных шлифов образцов Н0 (а), Н10 (б), Н20 (в), Н30 (г), Н40 (д)

слоя (рис. 2). Толщина покрытий возрастает с увеличением концентрации галлуазита в электролите (табл. 1), что связано с влиянием нанотрубок на внутреннюю структуру и пористость формируемых покрытий. Слои, полученные в электролитах с высоким содержанием НГ, имеют не только развитую поверхность (рис. 1), но и более развитую внутреннюю систему пор, характеризующуюся большим объемом и обуславливающую высокую толщину покрытий (рис. 2).

Согласно результатам профилометрического анализа, добавление нанотрубок галлуазита в рабочий электролит приводит к увеличению шероховатости поверхности ПЭО-покрытий за счет образования местных неровностей и выступов в виде включений НГ и их агломератов (табл. 1), что согласуется с результатами структурного СЭМ-анализа поверхности образцов (рис. 1). Наибольшие значения шероховатости наблюдаются для образца Н40: значение R_a увеличивается в 2 раза, а R_z в 1,7 раза по сравнению с базовым ПЭО-покрытием.

Внедрение НГ в ПЭО-покрытие подтверждается присутствием алюминия, входящего в состав нанотрубок: на картах распределения элементов (рис. 3). Кремний и кислород, входящие в состав компонентов дисперсной и дисперсионной сред, образуют основную массу ПЭО-слоя, состоящего как из внедренных НГ, так

Толщина и параметры шероховатости полученных покрытий

Образец	R_a , мкм	R_z , мкм	Толщина, мкм	Пористость, %
H0	$1,7 \pm 0,4$	$9,6 \pm 2,2$	51 ± 5	$5,53 \pm 0,17$
H10	$2,0 \pm 0,3$	$10,8 \pm 2,8$	53 ± 5	$5,65 \pm 0,21$
H20	$2,5 \pm 0,6$	$12,2 \pm 2,9$	55 ± 5	$8,24 \pm 0,14$
H30	$3,0 \pm 0,7$	$15,5 \pm 2,9$	59 ± 6	$9,35 \pm 0,32$
H40	$3,4 \pm 0,7$	$16,5 \pm 3,1$	62 ± 8	$10,91 \pm 0,14$

Примечание. R_a – среднеарифметическое отклонение профиля; R_z – наибольшая высота профиля (высота неровностей профиля по десяти точкам).

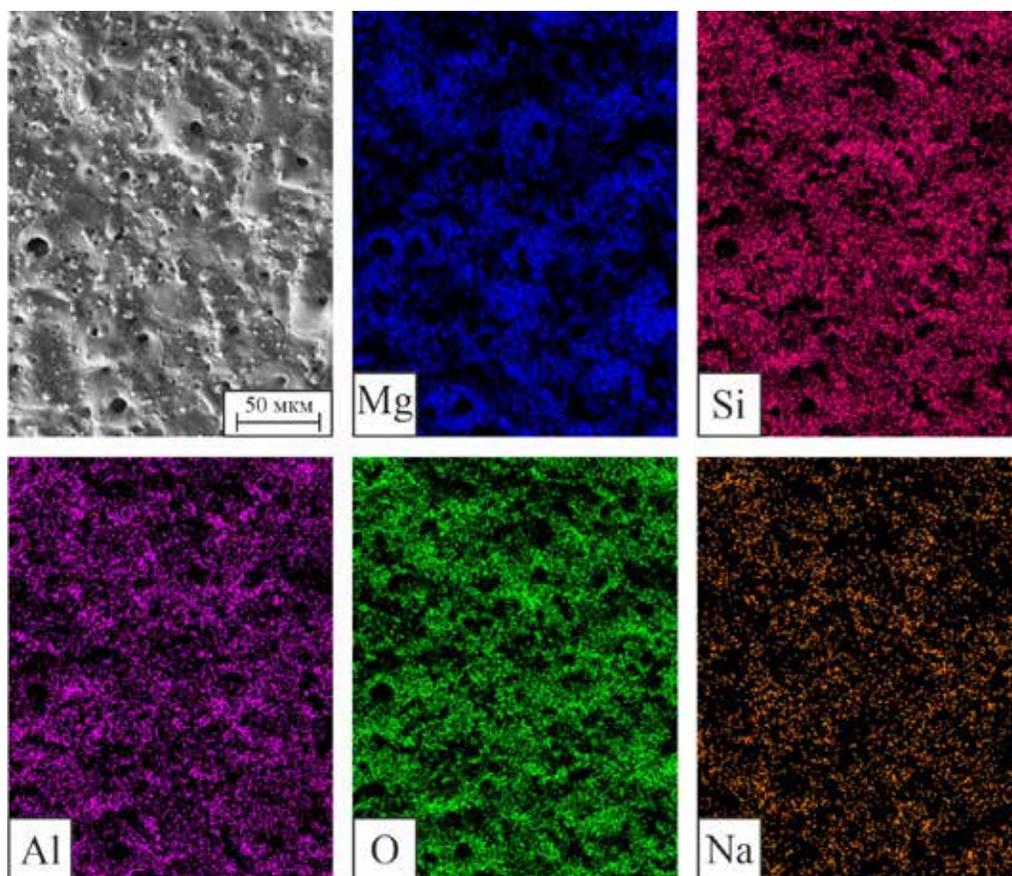


Рис. 3. Микрофотография поверхности и ЭДС-карты распределения Mg, Si, Al, O, Na на поверхности образца H40

и из продуктов окисления и взаимодействия магниевого субстрата с электролитом (MgO , Mg_2SiO_4 , MgF_2 и др.). Присутствие натрия на поверхности полученных ПЭО-покрытий объясняется сорбцией его катионов из электролита.

На изображениях, полученных методом ЭДС-картирования поперечных шлифов покрытий, можно отметить участки с высокой плотностью распределения алюминия, отвечающие агломератам нанотрубок (рис. 4). Кроме того, наблюдается постепенный рост содержания алюминия от внутреннего слоя покрытия к внешнему, что объясняется ростом основной части покрытия за счет окисления

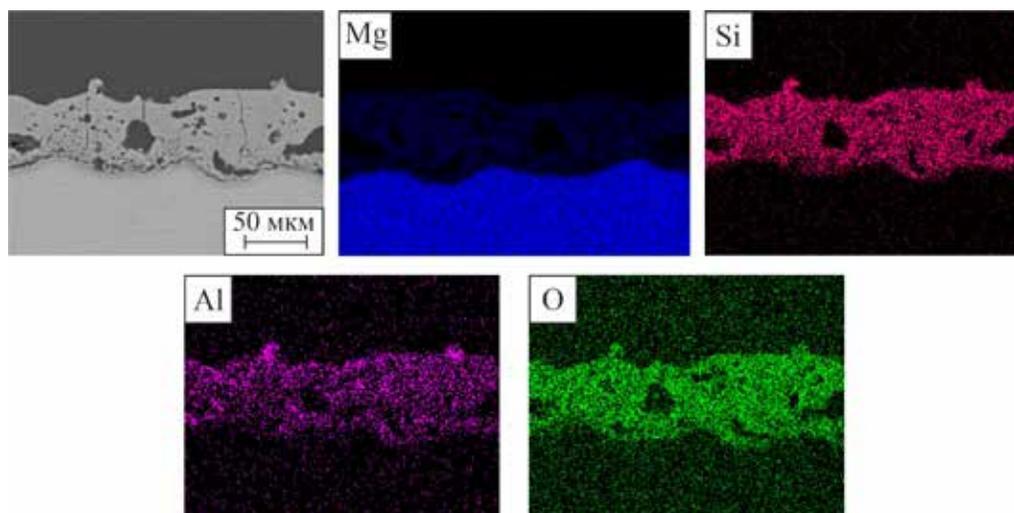


Рис. 4. Микрофотография поперечного шлифа и ЭДС-карты распределения Mg, Si, Al, O по толщине покрытия H40

магниевого подложки. ПЭО-слой частично растет вглубь магниевого подложки, что делает внутреннюю часть покрытия труднодоступной для довольно объемных НГ.

По данным энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа, содержание алюминия увеличивается пропорционально концентрации НГ в электролите (табл. 2).

Таблица 2

Элементный состав полученных покрытий

Образец	Содержание, ат.%						
	O	Si	Al	Mg	Na	Mn	Другое
H0	52,8	13,3	–	28,3	2,7	1,9	1,0
H10	45,1	17,4	7,2	26,4	2,6	0,9	0,4
H20	46,2	19,5	10,8	19,7	2,5	0,8	0,5
H30	46,6	20,5	12,6	15,9	3,0	0,7	0,7
H40	47,3	22,6	14,8	11,5	2,7	0,7	1,1

Электрохимические свойства покрытий

Экспериментальные данные ЭИС представлены в виде зависимостей модуля импеданса ($|Z|$) и фазового угла (θ) от частоты (f). Зависимости фазового угла от частоты тестового сигнала в большинстве случаев демонстрируют наличие двух временных констант (рис. 5, а, б), которые могут быть описаны соответствующей двухцепочечной последовательно-параллельной ЭЭС, включающей в себя сопротивление электролита R_e и две $R-CPE$ цепочки (рис. 5, в). При моделировании полученных спектров использовался элемент постоянного сдвига фазы, CPE (constant phase element), более точно описывающий электрохимическое поведение гетерооксидных слоев по сравнению с идеальной емкостью. Импеданс CPE определяется по формуле:

$$Z_{CPE}(\omega) = 1 / Q(i\omega)^n,$$

где $\omega = 2\pi f$ – угловая частота, i – мнимая единица, n и Q – показатель степени ($-1 \leq n \leq 1$) и предэкспоненциальный множитель соответственно.

Низкочастотная временная постоянная для образца Н40 после 24-часовой выдержки трудно идентифицируема из-за его пористой структуры (поры заполняются электролитом в процессе выдержки в 3% растворе NaCl), поэтому полученные для Н40 экспериментальные зависимости описываются упрощенной одно-печочной ЭЭС (рис. 5, з).

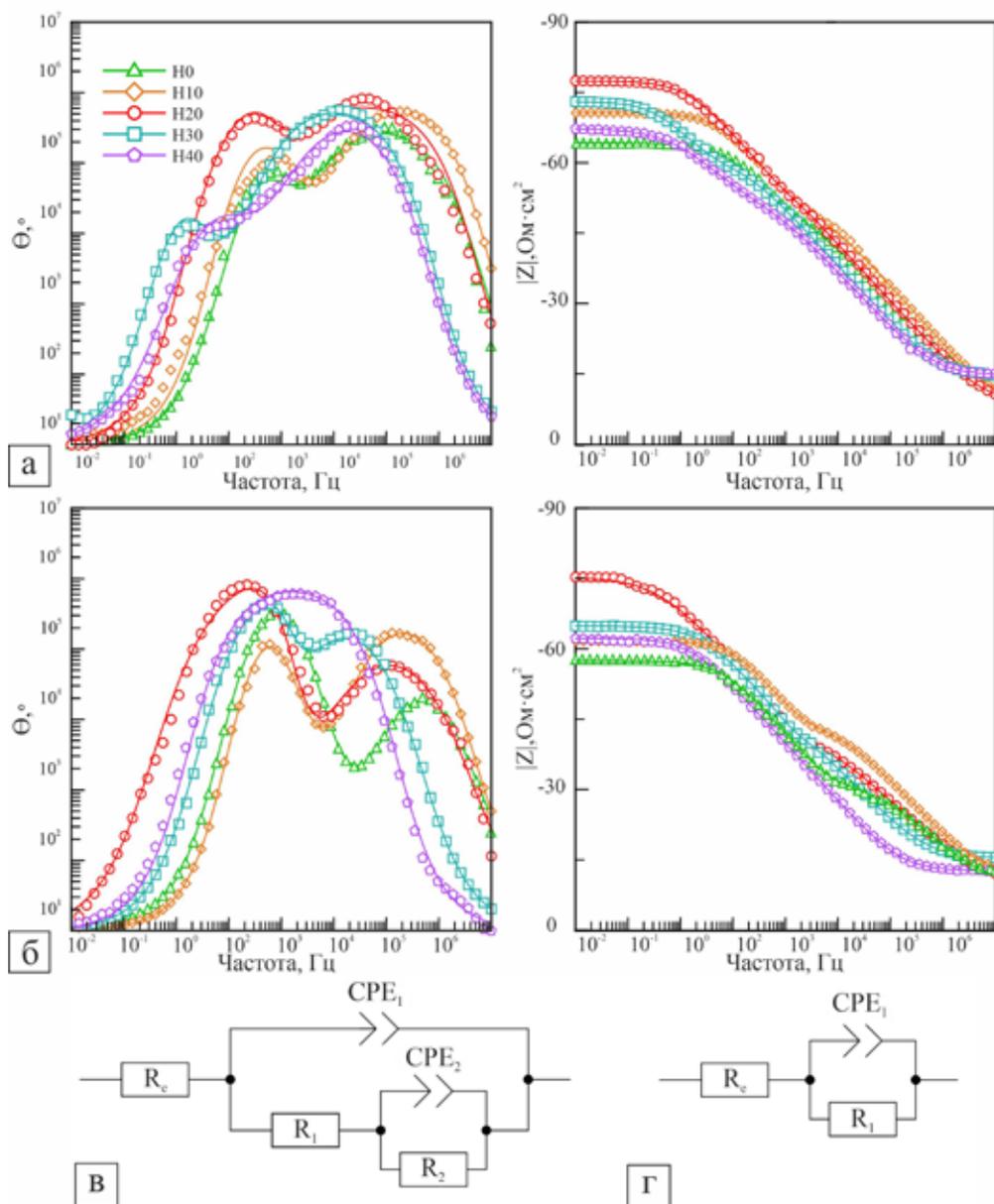


Рис. 5. Диаграммы Бode для образца с базовым ПЭО-покрытием (Н0) и образцов, содержащих нанотрубки галлуазита (Н10, Н20, Н30, Н40), после выдержки в 3%-м растворе NaCl в течение 2 ч (а) и 24 ч (б) (сплошные линии – теоретические кривые; символы – экспериментальные точки) и ЭЭС (в, з), используемые для построения теоретических зависимостей

Расчетные параметры ЭЭС для образцов, выдержанных в коррозионно-активной среде в течение 2 ч, представлены в табл. 3. Все образцы, модифицированные НГ, показали более высокие значения модуля импеданса по сравнению с базовым ПЭО-покрытием. Образец Н20 продемонстрировал самую высокую величину модуля импеданса на низкой частоте, $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$, равную $1,26 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, что в 10 раз превышает значение, полученное для Н0 ($1,21 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$). Параметры CPE_2 , Q_2 и R_2 показывают, что при концентрации НГ 20 г/л толщина и сопротивление беспористой части покрытия имеют максимальные значения. Концентрации нанотрубок галлуазита свыше 20 г/л приводят к увеличению Q_2 (следовательно, к уменьшению толщины беспористой части покрытия) и снижению R_2 и $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$ для образцов Н30 и Н40. Следует отметить, что при внедрении наноразмерных материалов в электролите с концентрацией НГ 20 г/л (Н20) толщина беспористого слоя является наибольшей, о чем свидетельствует наименьшая величина Q_2 среди покрытий всей серии.

Таблица 3

Расчетные параметры ЭЭС для исследуемых образцов после выдержки в 3%-м растворе NaCl в течение 2 ч

Образец	$ Z _{f=0,01 \text{ Гц}}$, Ом·см ²	R_1 , Ом·см ²	CPE_1		R_2 , Ом·см ²	CPE_2	
			Q_1 , Ом·см ⁻² ·с ⁿ	n		Q_2 , Ом·см ⁻² ·с ⁿ	n
Н0	$1,21 \cdot 10^5$	$2,23 \cdot 10^4$	$3,40 \cdot 10^{-7}$	0,79	$1,06 \cdot 10^5$	$6,45 \cdot 10^{-8}$	0,92
Н10	$4,61 \cdot 10^5$	$3,57 \cdot 10^4$	$1,80 \cdot 10^{-7}$	0,77	$1,56 \cdot 10^5$	$7,36 \cdot 10^{-8}$	0,91
Н20	$1,26 \cdot 10^6$	$1,72 \cdot 10^5$	$1,12 \cdot 10^{-7}$	0,82	$1,30 \cdot 10^6$	$6,51 \cdot 10^{-9}$	0,95
Н30	$7,02 \cdot 10^5$	$1,20 \cdot 10^5$	$2,20 \cdot 10^{-7}$	0,82	$6,28 \cdot 10^5$	$5,97 \cdot 10^{-7}$	0,86
Н40	$2,61 \cdot 10^5$	$3,36 \cdot 10^4$	$3,10 \cdot 10^{-7}$	0,80	$2,76 \cdot 10^5$	$9,04 \cdot 10^{-7}$	0,71

Из табл. 3 следует, что предэкспоненциальный множитель Q_1 в CPE_1 , являющийся аналогом геометрической емкости, уменьшается для покрытий, содержащих НГ, что может быть объяснено увеличением толщины покрытия. Характер изменения сопротивления R_1 , отвечающего за сопротивление электролита в порах, указывает на сложное разветвленное строение пористой части Н20 и Н30. Значения сопротивления беспористого слоя (R_2) подтверждают эту тенденцию.

Анализ импедансных спектров после 24-часовой выдержки образцов в агрессивной среде показал общее снижение антикоррозионных свойств покрытий (табл. 4). Такое поведение является результатом проникновения агрессивной

Таблица 4

Расчетные параметры ЭЭС для исследуемых образцов после 24-часовой выдержки в 3%-м растворе NaCl в течение 24 ч

Образец	$ Z _{f=0,01 \text{ Гц}}$, Ом·см ²	R_1 , Ом·см ²	CPE_1		R_2 , Ом·см ²	CPE_2	
			Q_1 , Ом·см ⁻² ·с ⁿ	n		Q_2 , Ом·см ⁻² ·с ⁿ	n
Н0	$8,18 \cdot 10^4$	$1,40 \cdot 10^3$	$4,09 \cdot 10^{-7}$	0,73	$6,64 \cdot 10^6$	$2,90 \cdot 10^{-7}$	0,93
Н10	$1,18 \cdot 10^5$	$9,53 \cdot 10^3$	$1,15 \cdot 10^{-7}$	0,79	$1,17 \cdot 10^5$	$1,09 \cdot 10^{-7}$	0,95
Н20	$9,94 \cdot 10^5$	$8,27 \cdot 10^3$	$5,47 \cdot 10^{-7}$	0,71	$1,05 \cdot 10^6$	$6,36 \cdot 10^{-8}$	0,95
Н30	$1,52 \cdot 10^5$	$1,73 \cdot 10^4$	$5,27 \cdot 10^{-7}$	0,78	$1,92 \cdot 10^5$	$2,29 \cdot 10^{-8}$	0,98
Н40	$1,20 \cdot 10^5$	–	–	–	$1,39 \cdot 10^5$	$1,06 \cdot 10^{-6}$	0,83

среды к материалу подложки через дефекты ПЭО-покрытий. Общие тенденции электрохимического поведения образцов остались неизменными: аналогично результатам 2-часовой выдержки, Q имеет наименьшие величины у образцов с наилучшими защитными свойствами (Н20).

Механические характеристики покрытий

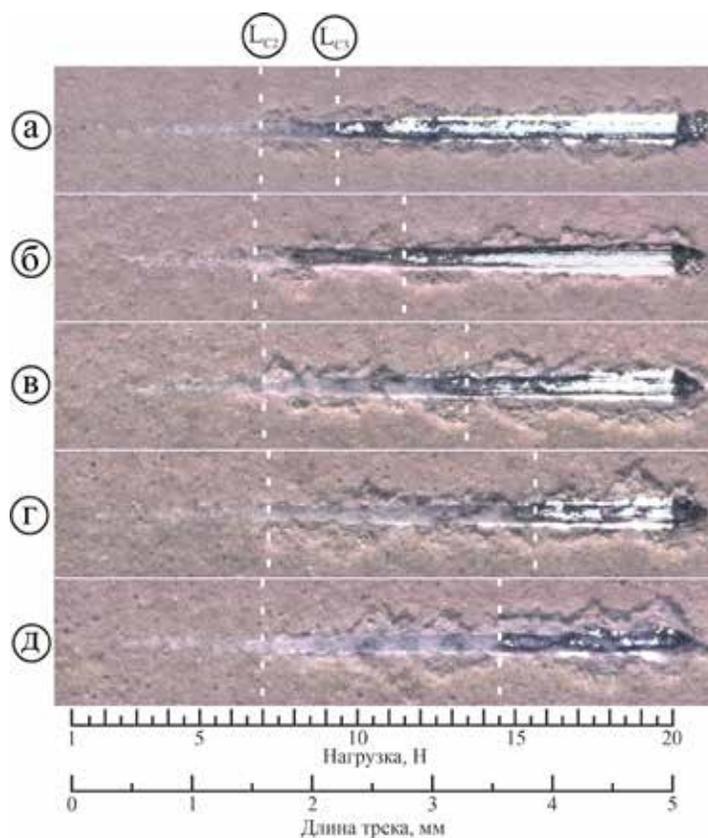
Механические характеристики ПЭО-покрытий в значительной степени зависят от их состава и морфологии. Покрытия, сформированные в электролитах, содержащих 10 и 20 г/л НГ, демонстрируют наибольшие среди исследуемых образцов микротвердость и модуль Юнга (табл. 5), что, предположительно, связано как с содержанием продуктов дегидроксилирования НГ [18, 19], образующихся под действием высоких температур в канале плазменного разряда, так и с относительно низкой пористостью данных образцов среди покрытий всей серии.

Таблица 5

Механические характеристики полученных покрытий

Образец	H_{μ} , ГПа	Модуль Юнга, ГПа	L_{C2} , Н	L_{C3} , Н
Н0	$4,5 \pm 0,4$	76 ± 10	$5,0 \pm 0,2$	$9,1 \pm 0,6$
Н10	$7,3 \pm 0,3$	139 ± 6	$5,2 \pm 0,1$	$9,8 \pm 0,4$
Н20	$7,3 \pm 0,5$	143 ± 10	$6,1 \pm 0,1$	$10,5 \pm 0,8$
Н30	$6,3 \pm 0,9$	118 ± 11	$8,3 \pm 0,1$	$14,9 \pm 0,4$
Н40	$5,7 \pm 0,6$	107 ± 9	$5,9 \pm 0,5$	$11,9 \pm 0,3$

Рис. 6. Внешний вид царапин, полученных методом скретч-тестирования на образцах с базовым ПЭО-покрытием (Н0) (а) и покрытиями, содержащими нанотрубки галлуазита: Н10 (б), Н20 (в), Н30 (г), Н40(д)



Несмотря на то что базовое ПЭО-покрытие также имеет низкую пористость, значение его микротвердости в 1,5 раза уступает величинам, полученным для Н10 и Н20, что, вероятно, связано с присутствием в последних Al_2O_3 как продукта дегидроксилирования НГ [18]. Снижение микротвердости покрытий, сформированных в электролитах с концентрацией нанотрубок выше 20 г/л, можно также объяснить увеличением пористости, о чем уже упоминалось выше.

На рис. 6 представлен внешний вид царапин, полученных для выявления механизма разрушения покрытия с помощью скретч-теста. Значения параметров L_{C2} и L_{C3} для покрытий, содержащих НГ, значительно превышают эти величины для базового ПЭО-покрытия. Самые высокие значения L_{C2} , L_{C3} продемонстрировал образец Н30. Адгезионная прочность определяется комплексом морфологических характеристик, включающих пористость и толщину, совокупность которых оптимальна для образца Н30. Снижение критических нагрузок наблюдается для образца Н40, структура которого характеризуется высокой пористостью и малой толщиной беспористого подслоя.

Выводы

Исследование влияния нанотрубок галлуазита на морфологическую структуру, механические и электрохимические свойства ПЭО-покрытий на магниевом сплаве МА8 показало, что внедрение нанотрубок галлуазита в ПЭО-покрытие приводит к увеличению толщины, пористости и неоднородности сформированных слоев пропорционально содержанию наноразмерного материала в электролите. Нанотрубки галлуазита и продукты их плазмохимических превращений оказывают благоприятное влияние на механические и антикоррозионные свойства полученных покрытий.

Образец Н20 продемонстрировал самое высокое значение модуля импеданса $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$ как после 2 ч, так и после 24 ч выдержки в 3 % растворе NaCl, что указывает на его повышенную коррозионную стойкость и объясняется относительно низкой пористостью данных покрытий, заполнением их пор химически стойкими нанотрубками.

Было установлено, что покрытия, сформированные в электролитах с концентрациями нанотрубок галлуазита 10 и 20 г/л, имеют наибольшую микротвердость среди исследуемых. Значение микротвердости для образца Н20 в 1,5 раза превышает величину, полученную для базового ПЭО-покрытия.

Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод, что внедрение нанотрубок галлуазита в состав покрытий создает возможности для повышения их защитных свойств.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Song J., She J., Chen D., Pan F. Latest research advances on magnesium and magnesium alloys worldwide // Journal of Magnesium and Alloys. 2020. Vol. 8, N 1. P. 1–41. DOI: 10.1016/j.jma.2020.02.003
2. Furuya H., Kogiso N., Matunaga S., Senda K. Applications of magnesium alloys for aerospace structure systems // Materials Science Forum. 2000. Vol. 350/351. P. 341–348. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.350-351.341
3. Kulekci M.K. Magnesium and its alloys applications in automotive industry // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2008. Vol. 39, N 9/10. P. 851–865. DOI: 10.1007/s00170-007-1279-2

4. Gray J.E., Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys – a critical review // *Journal of Alloys and Compounds*. 2002. Vol. 336. № 1-2. P. 88–113. DOI: 10.1016/S0925-8388(01)01899-0
5. Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M., Nadaraia K.V., Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Ustinov A.Yu., Samokhin A.V., Gnedenkov S.V. Influence of ZrO₂/SiO₂ nanomaterial incorporation on the properties of PEO layers on Mg-Mn-Ce alloy // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2021. Vol. 10, N 2. P. 513–526. DOI: 10.1016/j.jma.2021.04.013
6. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Imshinetskiy I.M., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. New approach to formation of coatings on Mg–Mn–Ce alloy using a combination of plasma treatment and spraying of fluoropolymers // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2022. Vol. 10. P. 1033–1050. DOI: 10.1016/j.jma.2021.07.020
7. Mashtalyar D.V., Sinebryukhov S.L., Imshinetskiy I.M., Gnedenkov A.S., Nadaraia K.V., Ustinov A.Yu., Gnedenkov S.V. Hard wearproof PEO-coatings formed on Mg alloy using TiN nanoparticles // *Applied Surface Science*. 2020. Vol. 503, N 144062. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.144062
8. Li W., Tang M., Zhu L., Liu H. Formation of microarc oxidation coatings on magnesium alloy with photocatalytic performance // *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 258, N 24. P. 10017–10021. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.06.066
9. Hu H.J., Liu X.Y., Ding C.X. Bioactive porous and nanostructured TiO₂ coating prepared by plasma electrolytic oxidation // *Journal of Inorganic Materials*. 2011. Vol. 26, N 6. P. 585–590. DOI: 10.3724/SP.J.1077.2011.00585
10. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Plekhova N.G., Imshinetskiy I.M., Piatkova M.A., Pleshkova A.I., Kislova S.E., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Antibacterial Ca/P-coatings formed on Mg alloy using plasma electrolytic oxidation and antibiotic impregnation // *Materials Letters*. 2022. Vol. 317. P. 132099. DOI: 10.1016/j.matlet.2022.132099
11. Santos A.C., Ferreira C., Veiga F., Ribeiro A.J., Panchal A., Lvov Yu., Agarwal A. Halloysite clay nanotubes for life sciences applications: From drug encapsulation to bioscaffold // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2018. Vol. 257. P. 58–70. DOI: 10.1016/j.cis.2018.05.007
12. Shchukina E., Grigoriev D., Sviridova T., Shchukin D. Comparative study of the effect of halloysite nanocontainers on autonomic corrosion protection of polyepoxy coatings on steel by salt-spray tests // *Progress in Organic Coatings*. 2017. Vol. 108. P. 84–89. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2017.03.018
13. Shchukina E., Wang H., Shchukin D.G. Nanocontainer-based self-healing coatings: current progress and future perspectives // *Chemical Communications*. 2019. Vol. 55, N 27. P. 3859–3867. DOI: 10.1039/C8CC09982K
14. Sun M., Yerokhin A., Bychkova M.Y., Shtansky D.V., Levashov E.A., Matthews A. Self-healing plasma electrolytic oxidation coatings doped with benzotriazole loaded halloysite nanotubes on AM50 magnesium alloy // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 111. P. 753–769.
15. Harikrishnan S., Sedev R., Beh C.C., Priest C., Foster R.N. Loading of 5-fluorouracil onto halloysite nanotubes for targeted drug delivery using a subcritical gas antisolvent process (GAS) // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2020. Vol. 159. P. 104756. DOI: 10.1016/j.supflu.2020.104756
16. Tan D., Yuan P., Annabi-Bergaya F., Liu D., Wang L., Liu H., He H. Loading and in vitro release of ibuprofen in tubular halloysite // *Applied Clay Science*. 2014. Vol. 96. P. 50–55. DOI: 10.1016/j.clay.2014.01.018
17. Biddeci G., Spinelli G., Massaro M., Riela S., Bonaccorsi P., Barattucci A., Di Blasi F. Study of uptake mechanisms of halloysite nanotubes in different cell lines // *International Journal of Nanomedicine*. 2021. Vol. 16. P. 4755–4768. DOI: 10.2147/IJN.S303816
18. Kamrani S., Fleck C. Biodegradable magnesium alloys as temporary orthopaedic implants: a review // *BioMetals*. 2019. Vol. 32, N 2. P. 185–193. DOI: 10.1007/s10534-019-00170-y
19. Guimarães L., Enyashin A., Seifert G., Duarte H.A. Structural, electronic, and mechanical properties of single-walled halloysite nanotube models // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010. Vol. 114, N 26. P. 11358–11363. DOI: 10.1021/jp100902e

REFERENCES

1. Song J., She J., Chen D., Pan F. Latest research advances on magnesium and magnesium alloys worldwide. *J. Magnes Alloy*. 2020;8(1):1-41. DOI: 10.1016/j.jma.2020.02.003
2. Furuya H., Kogiso N., Matunaga S., Senda K. Applications of magnesium alloys for aerospace structure systems. *Mater. Sci. Forum*. 2000;350/351:341-348. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.350-351.341

3. Kulekci M.K. Magnesium and its alloys applications in automotive industry. *Int. J. Adv. Manuf Technol.* 2008;39(9-10):851-865. DOI: 10.1007/s00170-007-1279-2
4. Gray J.E., Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys – a critical review. *J. Alloys Compd.* 2002;336(1-2):88-113. DOI: 10.1016/S0925-8388(01)01899-0
5. Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M., Nadaraia K.V., Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Ustinov A.Y., et al. Influence of ZrO₂/SiO₂ nanomaterial incorporation on the properties of PEO layers on Mg-Mn-Ce alloy. *J. Magnes. Alloy.* 2021;10(2):513-526. DOI: 10.1016/j.jma.2021.04.013
6. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Imshinetskiy I.M., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. New approach to formation of coatings on Mg–Mn–Ce alloy using a combination of plasma treatment and spraying of fluoropolymers. *J. Magnes. Alloy.* 2022;10(4):1033-1050. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.07.020>
7. Mashtalyar D.V., Sinebryukhov S.L., Imshinetskiy I.M., Gnedenkov A.S., Nadaraia K.V., Ustinov A.Yu., et al. Hard wearproof PEO-coatings formed on Mg alloy using TiN nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 2020;503:144062. <https://doi.org/10.3390/ma13184121>
8. Li W., Tang M., Zhu L., Liu H. Formation of microarc oxidation coatings on magnesium alloy with photocatalytic performance. *Appl. Surf. Sci.* 2012;258(24):10017-10021. DOI: 10.1016/j.apusc.2012.06.066
9. Hu H.J., Liu X.Y., Ding C.X. Bioactive porous and nanostructured TiO₂ coating prepared by plasma electrolytic oxidation. *J. Inorg. Mater.* 2011;26(6):585-590. DOI: 10.3724/SP.J.1077.2011.00585
10. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Plekhova N.G., Imshinetskiy I.M., Piatkova M.A., Pleshkova A.I., et al. Antibacterial Ca/P-coatings formed on Mg alloy using plasma electrolytic oxidation and antibiotic impregnation. *Mater. Lett.* 2022;317:132099. DOI: 10.1016/j.matlet.2022.132099
11. Santos A.C., Ferreira C., Veiga, F, Ribeiro A.J., Panchal A., Lvov Y., et al. Halloysite clay nanotubes for life sciences applications: From drug encapsulation to bioscaffold. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2018;257:58-70. DOI: 10.1016/j.cis.2018.05.007
12. Shchukina E., Grigoriev D., Sviridova T., Shchukin D. Comparative study of the effect of halloysite nanocontainers on autonomic corrosion protection of polyepoxy coatings on steel by salt-spray tests. *Prog. Org. Coatings.* 2017;108:84-89. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2017.03.018
13. Shchukina E., Wang H., Shchukin D.G. Nanocontainer-based self-healing coatings: current progress and future perspectives. *Chem. Commun.* 2019;55(27):3859-3867. <https://doi.org/10.1039/C8CC09982K>
14. Sun M., Yerokhin A., Bychkova M.Y., Shtansky D.V., Levashov E.A., Matthews A. Self-healing plasma electrolytic oxidation coatings doped with benzotriazole loaded halloysite nanotubes on AM50 magnesium alloy. *Corros. Sci.* 2016 Oct;111:753-769. DOI: 10.1016/j.corsci.2016.06.016
15. Harikrishnan S., Sedev R., Beh C.C., Priest C., Foster N.R. Loading of 5-fluorouracil onto halloysite nanotubes for targeted drug delivery using a subcritical gas antisolvent process (GAS). *J. Supercrit. Fluids.* 2020;159:104756. DOI: 10.1016/j.supflu.2020.104756
16. Tan D., Yuan P., Annabi-Bergaya F., Liu D., Wang L., Liu H., et al. Loading and in vitro release of ibuprofen in tubular halloysite. *Appl. Clay Sci.* 2014;96:50-55. DOI: 10.1016/j.clay.2014.01.018
17. Biddeci G., Spinelli G., Massaro M., Riela S., Bonaccorsi P., Barattucci A., et al. Study of uptake mechanisms of halloysite nanotubes in different cell lines. *Int. J. Nanomedicine.* 2021;16:4755-4768. DOI: 10.2147/IJN.S303816
18. Kamrani S., Fleck C. Biodegradable magnesium alloys as temporary orthopaedic implants: a review. *BioMetals.* 2019;32(2):185-193. DOI: 10.1007/s10534-019-00170-y
19. Guimarães L., Enyashin A.N., Seifert G., Duarte H.A. Structural, electronic, and mechanical properties of single-walled halloysite nanotube models. *J. Phys. Chem. C.* 2010;114(26):11358-11363. DOI: 10.1021/jp100902e

Обзорная статья
УДК 546.07.273
DOI: 10.37102/0869-7698_2023_227_01_8
EDN: SZMLJR

Бораты LiMBO_3 ($M = \text{Cd}, \text{Zn}$): синтез, строение и перспективы применения

Т.Н. Хамаганова

Татьяна Николаевна Хамаганова

кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник
Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Россия
khama@binm.ru
[https:// orcid.org/0000-0002-8970-1481](https://orcid.org/0000-0002-8970-1481)

Аннотация. Обобщены литературные данные о методах синтеза, условиях выращивания кристаллов, полиморфизме, кристаллических структурах и физико-химических свойствах боратов лития с кадмием и цинком. Кратко рассмотрены результаты основных исследований и перспективы применения соединений в качестве люминесцентных матриц, пигментов, материалов для электродов литий-ионных аккумуляторов.

Ключевые слова: бораты, полиморфизм, кристаллические структуры, люминесцентные материалы, пигменты, анодные материалы литий-ионных аккумуляторов

Для цитирования: Хамаганова Т.Н. Бораты LiMBO_3 ($M = \text{Cd}, \text{Zn}$): синтез, строение и перспективы применения // Вестн. ДВО РАН. 2023. № 1. С. 93–111. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_8.

Благодарности. Экспериментальные данные получены с помощью оборудования ЦКП БИП СО РАН.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание БИП СО РАН № 0273-2021-0008).

Borates LiMBO_3 ($M = \text{Cd}, \text{Zn}$): synthesis, structure and prospects for applications

T.N. Khamaganova

Tatyana N. Khamaganova

Candidate of Sciences in Chemistry, Associate Professor, Senior Researcher

Baikal Institute of Nature Management, SB RAS, Ulan-Ude, Russia

khama@binm.ru

<https://orcid.org/0000-0002-8970-1481>

Abstract. Literature data on synthesis methods, crystal growth conditions, polymorphism, crystal structures, and physicochemical properties of lithium borates with cadmium and zinc are summarized. The results of the main studies and the prospects for the use of compounds as luminescent matrices, pigments, and materials for electrodes of lithium-ion batteries are briefly considered.

Keywords: borates, polymorphism, crystal structures, luminescent materials, pigments, anode materials for lithium-ion batteries

For citation: Khamaganova T.N. Borates LiMBO_3 ($M = \text{Cd}, \text{Zn}$): synthesis, structure and prospects for applications. *Vestnik of the FEB RAS*. 2023;(1):93-111. (In Russ.). [http: dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_8](http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_8).

Acknowledgments. Experimental data were obtained using the equipment of the Collective Use Center BINM SB RAS.

Financing. The work was supported by Basic Project of BINM SB RAS N 0273-2021-0008.

Введение

Боратные соединения в настоящее время очень привлекательны для научного сообщества в связи с широким спектром их приложений. Они выделяются среди других неорганических материалов многообразием составов, кристаллических структур и проявляют уникальную совокупность механических и физико-химических свойств [1–7]. Перспективность боратов определяется широкой областью прозрачности, значительным лазерным порогом повреждения, оптическим качеством, химической устойчивостью и термической стабильностью [8–12]. Способность атома бора проявлять двоякую координацию, образуя кислородные группы $[\text{BO}_3]^{3-}$ и $[\text{BO}_4]^{5-}$, приводит к поливариантности кристаллических структур. Среди анионных групп внимание привлекают плоские изолированные $[\text{BO}_3]^{3-}$ -группы, край фундаментального поглощения которых лежит дальше в УФ-области (170–200 нм), чем у $[\text{BO}_4]^{5-}$ (160 нм) и анионных групп других классов неорганических соединений, а нелинейная восприимчивость их выше.

Благодаря уникальным свойствам кристаллы некоторых боратов становятся кандидатами для создания материалов нелинейной оптики, мини-лазеров, люминофоров [13–17].

В последнее время неуклонно растет интерес к боратам переходных металлов вследствие возможного применения их в дизайне и изготовлении электронных и оптических устройств. Полианионы с сильными ковалентными связями, такие как PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , BO_3^{3-} , повышают окислительно-восстановительную энергию переходного металла через индуктивный эффект и стабилизацию структуры, тем самым обеспечивая высокую производительность и химическую безопасность материала. Как известно, желательными характеристиками материалов для литий-ионных батарей считаются однофазность, равномерная морфология микрочастиц, однородность и развитая площадь поверхности. Существует необходимость в разработке новых электродных материалов низкой стоимости, нетоксичных, обладающих высокой плотностью энергии и стабильной структурой для широкой области применений.

В настоящем обзоре основное внимание уделяется методам получения боратов LiMBO_3 , где $\text{M} = \text{Cd}, \text{Zn}$. Обсуждаются также имеющиеся данные о их полиморфизме, кристаллических структурах, возможностях использования в качестве пигментов, люминофоров, электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА).

Полиморфизм и синтез порошков LiMBO_3

Впервые упоминание о борате ZnLiBO_3 содержится в [18]. Соединение обнаружено при исследовании диаграммы состояния системы $\text{ZnO}-\text{LiBO}_2$ методом термического анализа и рентгенографии. Борат ZnLiBO_3 получен при нагревании оксида ZnO с избытком LiBO_2 при 800°C и экстракцией непрореагировавшего LiBO_2 в метаноле. Моноборат ZnLiBO_3 плавится инконгруэнтно с выделением ZnO .

Позднее по результатам рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии была построена диаграмма состояния системы LiBO_2-CdO [19]. По мнению авторов [19], в системе LiBO_2-CdO образуются два соединения: $\text{Li}_3\text{CdB}_3\text{O}_7$ и LiCdBO_3 , которые плавятся конгруэнтно при 780 и 835°C соответственно. Двойной борат LiCdBO_3 образуется в виде мелкокристаллических агрегатов белого цвета со стекляннм блеском. При температуре около 760°C он испытывает рентгенографически различимые $\alpha \rightarrow \beta$ полиморфные превращения: низкотемпературная (α) модификация существует до $760 \pm 20^\circ\text{C}$, выше этой температуры она переходит в высокотемпературную (β) модификацию. Сравнение межплоскостных расстояний α - и β -модификаций LiCdBO_3 , полученных в работе [19] с триклинной и гексагональной модификациями двойного бората LiCdBO_3 , выделенными гидротермально в системе $\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{LiOH}-\text{H}_2\text{O}$ [20–22], показало, что они являются идентичными соединениями. Фазовая диаграмма системы LiBO_2-CdO также исследовалась Л. Вэй с соавторами [23]. В системе обнаружено только одно соединение LiCdBO_3 , которое плавится инконгруэнтно выше 867°C по реакции: $\text{LiCdBO}_3 \rightarrow \text{L (liquid)} + \text{CdO}$.

В работе [23] проводили отжиг таблетированной под давлением смеси LiBO_2 и CdCO_3 . В процессе кристаллизации жидких образцов, по мнению авторов, $\beta\text{-LiCdBO}_3$ формируется сначала при 320°C , существует до 520°C , затем

переходит в α -LiCdBO₃. Авторами [19, 23] получены две полиморфные формы двойного бората LiCdBO₃. Гексагональная фаза LiCdBO₃ исследована в работе [24].

Изучение субсолидусной области тройных оксидных систем Li₂O–MO–B₂O₃ (M = Cd, Zn) подтвердило образование только одного соединения состава LiMBO₃ [25–29]. В [25] указаны недостатки при проведении синтеза LiCdBO₃ авторами [19], приведшие к ошибочным результатам. В частности, авторы пытались достичь равновесия реакции, отжигая предварительно расплавленные образцы.

В [27–29] в условиях проводимого эксперимента были получены высокотемпературные модификации β -LiMBO₃. Согласно [30] структурный тип LiZnBO₃ зависит от условий синтеза соединений: так, высокотемпературная фаза получена твердофазным методом при 1000 °С, кристаллы низкотемпературной фазы LiZnBO₃ – гидротермально [31].

К.-С. Чангом [32] приготовлен однофазный поликристаллический образец α -LiZnBO₃ нагреванием эквимолярной смеси LiBO₂·8H₂O и ZnO сначала при 620 °С в течение 1 ч, затем при 1000 °С в течение 12 ч. Однофазный α -LiZnBO₃ может быть получен из тех же исходных реагентов отжигом при 600 °С в течение 1 мес. [33]. В [34] при образовании LiZnBO₃ стехиометрическую смесь Li₂CO₃ + ZnO + H₃BO₃ растворяли в разбавленной азотной кислоте. Раствор выпаривали для удаления воды и азотной кислоты, нагревали при 600 °С и выдерживали до 3 нед. с промежуточной гомогенизацией продуктов. Отмечено, что в синтезируемом образце наблюдалось небольшое количество ZnO, что связано с улетучиванием Li₂O во время прокаливания. Авторы цитируемой работы аналогичным образом получали LiCdBO₃, выдерживая смесь при 700 °С с последующей закалкой.

В исследовании [35] в качестве исходного материала вместо Li₂CO₃ использован LiOH·H₂O, температура нагрева составила 1000 °С.

Имеются сведения о синтезе α -LiZnBO₃ золь-гель технологией [36]. Как известно, этим методом получают наноразмерные частицы. Процесс заключается в переводе (гидролиз и поликонденсация) жидкого раствора в гель. Стехиометрические соотношения нитрата лития, гексагидрата нитрата цинка (II) и борной кислоты (1 : 1 : 1) растворяли в пропионовой кислоте, которая служила растворителем. Далее раствор перемешивали и нагревали при 100 °С до формирования желтого геля, который сушили, а высохший порошок прокаливали при 700 °С в инертной атмосфере. Частицы полученного бората LiZnBO₃ имели сферическую форму (рис. 1).

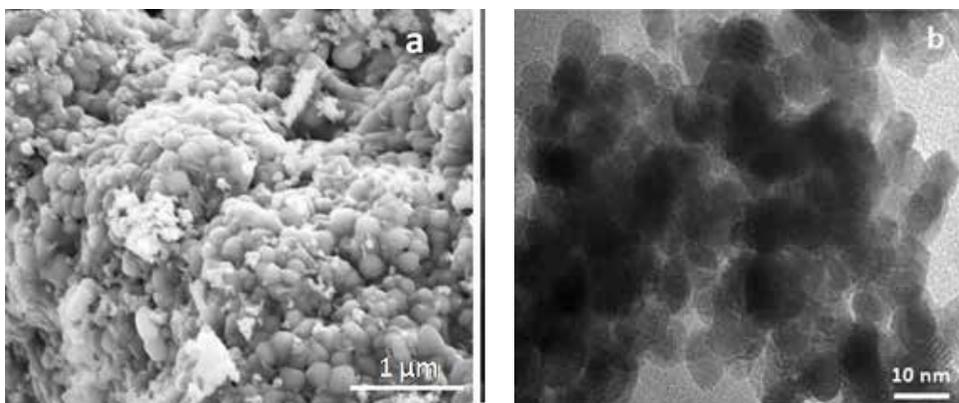


Рис. 1. Морфология материала LiZnBO₃: *a* – СЭМ-, *b* – ТЕМ-изображение частиц малого размера [36]

Условия выращивания кристаллов LiMBO_3

Двойной борат лития-кадмия LiCdBO_3 обладает полиморфизмом и существует в трех модификациях: триклинной, моноклинной и гексагональной [19–24, 28, 31, 32].

Исследованные ортобораты LiMBO_3 плавятся инконгруэнтно с выделением оксида MO [23, 28]. Температура и характер плавления LiCdBO_3 , установленные в работе [19], отличаются от данных других авторов. Причиной тому могут служить выбранные условия синтеза соединения, которые привели к получению неравновесного образца.

Литий-цинковый борат имеет более высокую температуру плавления (табл. 1). На термограмме охлаждения обнаружен резкий пик при 745°C , который по мнению авторов [18] принадлежит фазе, которая очевидно кристаллизуется при охлаждении. По-видимому, пик отвечает фазовому переходу и не проявляется на термограмме нагревания, поскольку практически совпадает с температурой синтеза 800°C . Подобное мы наблюдали при образовании высокотемпературной формы $\beta\text{-LiCdBO}_3$, синтезированной при 650°C . На кривой охлаждения имел место эффект на 636°C , отвечающий переходу из α - в β -форму [25]. Ввиду отсутствия кривой охлаждения LiZnBO_3 авторами [28] не была зафиксирована температура фазового перехода.

Таблица 1

Термические характеристики LiMBO_3

M	$T_{\text{ф.п.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Характер плавления	Ссылка
Cd	760	835	Конгруэнтный	[19]
Cd	690 ± 10	867 ± 3	Инконгруэнтный	[23]
Cd	636	862	-«-	[25]
Zn	–	1104	-«-	[28]
Zn	–	1120	-«-	[18]

Прозрачные и бесцветные кристаллы двух полиморфных модификаций LiCdBO_3 – гексагональной и триклинной, пригодные для рентгеноструктурного анализа (РСТА), получены гидротермально [20, 21]. Кристаллы LiCdBO_3 гексагонального габитуса с развитым пинакоидом $\{001\}$ и плотностью $4,58 \text{ г/см}^3$ оптически положительны. Главные показатели преломления их, определенные в иммерсии методом центрального экранирования, составили $N_g = 1,785(2)$, $N_p = 1,767(2)$. В ультрафиолете кристаллы люминесцировали красным цветом. Обе модификации кристаллизуются в одной и той же системе $\text{CdO-B}_2\text{O}_3\text{-LiOH-H}_2\text{O}$, но гексагональная форма LiCdBO_3 – при 450°C , а триклинная – 250°C [21]. Триклинные кристаллы призматического габитуса люминесцировали в УФ свете розовым цветом, а в ИК – желтым.

В [23] при выращивании кристаллов обеих полиморфных модификаций LiCdBO_3 в качестве растворителя использовали хлорид лития LiCl . Кристаллы моноклинной фазы получены медленным охлаждением расплава с 750 до 730°C . Кристаллы гексагональной модификации выращены охлаждением расплава ниже 650°C . В обоих случаях выделены прозрачные и бесцветные кристаллы.

В работе [32] прозрачные бесцветные кристаллы триклинной модификации LiZnBO_3 выращены медленным охлаждением расплава, содержащего

1ZnO : 1,1LiBO₂, с 1370 до 800 К, а затем до комнатной температуры. Для выращивания α-LiZnBO₃ в работе [33] использована многокомпонентная порошковая смесь из Li₂CO₃ + ZnO + H₃BO₃ + Li₂B₄O₇, взятых в молярном соотношении 4 : 8 : 8 : 3.

В [34] при получении кристаллов LiZnBO₃ (1) и LiCdBO₃ (2) в качестве растворителя использовали Bi₂O₃. Порошковую смесь реагентов аналитической чистоты Li₂CO₃ + ZnO + H₃BO₃ + Bi₂O₃ в молярном отношении 2 : 1 : 6 : 4 выдерживали при 750 °С в течение недели. Затем очень медленно охлаждали до 100 °С и закаливали на воздухе. В результате образовывались бесцветные, прозрачные, пластинчатые кристаллы (1). Такие же режимы охлаждения использованы при выращивании светло-желтых призматических кристаллов (2), где исходные вещества LiBO₂·8H₂O, CdO, H₃BO₃, Bi₂O₃ брали в соотношении 2 : 5 : 4 : 4.

В табл. 2 приведены методы получения ортоборатов LiMBO₃ (M = Cd, Zn).

Таблица 2

Методы синтеза и практические свойства LiMBO₃

Матрица	Легирующие ионы	Метод синтеза	Область возможного применения	Ссылка
α-LiZnBO ₃	Mn ²⁺	Твердофазный	Красный люминофор	[37]
α-LiZnBO ₃	Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺	Твердофазный	Пигменты	[38]
LiZnBO ₃		Золь-гель	Катодный материал для ЛИА	[36]
Композит				
LiZnBO ₃ /C	Sm ³⁺		Анодный материал для ЛИА	[39]
LiZnBO ₃		Сжигание раствора	Белые светодиоды	[40]
α-LiCdBO ₃		Твердофазный	Розовый люминофор	[19]
β-LiCdBO ₃		Твердофазный	Красный люминофор	[19]
α-LiCdBO ₃	Mn ²⁺	Раствор-расплавная технология	Нелинейная оптика	[24]
α-LiCdBO ₃		Твердофазный	Нелинейная оптика	[29]

Кристаллическое строение боратов LiMBO₃

Для системы Li₂O–CdO–B₂O₃ исследование фазовых равновесий привело к открытию одной тройной фазы, LiCdBO₃ [23, 25]. Это соединение кристаллизуется в трех полиморфных формах, которые к настоящему времени структурно охарактеризованы. Кристаллографические характеристики LiCdBO₃, полученные рентгеноструктурным анализом на монокристаллах, приведены в табл. 3.

Впервые кристаллические структуры определены на монокристаллах сначала для гексагональной модификации LiCdBO₃ – I [20, 22], а затем и триклинной LiCdBO₃ – II [21]. Уточнение структуры LiCdBO₃ – I показало, что она собрана из бесконечных гексагональных призм, в которые заключены колонка Cd-полуоктаэдров, «метацепочка» из Li-тетраэдров и «нитка» В-треугольников [20]. Основу структуры триклинной модификации LiCdBO₃ – II составляют вытянутые зигзагообразные цепочки из спаренных общими ребрами Cd-полуоктаэдров, ориентированных псевдоквадратными основаниями в противоположные стороны вдоль оси *c*. Cd-цепочки жестко соединяются между собой спарившимися Li-тетраэдрами, причем каждая связана с четырьмя Cd-цепочками (с двумя по общему ребру (3,057 Å), с двумя через общую кислородную вершину), а также дискретными В-треугольниками, которые скрепляют по три Cd-цепочки [21].

Кристаллографические характеристики LiMBO_3

М	Сингония	Пр. гр.*	Параметры ячейки, Å			Углы крист. решетки, °	Z**	Ссылка
			a	b	c			
Cd	Гекс.	$P\bar{6}$	6,324(2)		3,2638(7)		3	[20]
Cd	Трикл.	$P\bar{1}$				$\alpha = 91,46(3)$ $\beta = 89,64(4)$ $\gamma = 104,85(4)$	4	[21]
Cd	Монокл.	$P2_1/c$	10,4159(14)	9,005(2)	10,756(2)	$\beta = 92,521(13)$	16	[34]
Zn	««	$C2/c$	5,094(1)	8,806(3)	10,374(4)	$\beta = 91,09(3)$	8	[31]
Zn	««	$C2/c$	8,746(2)	5,091(1)	6,129(1)	$\beta = 118,75(13)$	4	[33]
Zn	Трикл.	$P\bar{1}$	5,0915(9)	5,059(1)	6,156(1)	$\alpha = 65,81(1)$ $\beta = 65,56(1)$ $\gamma = 59,77(1)$	8	[32]
Zn	««	$P\bar{1}$	5,0559(15)	6,097(2)	8,0359(18)	$\alpha = 75,75(2)$ $\beta = 89,86(2)$ $\gamma = 89,79(3)$	4	[34]

* Пространственная группа симметрии.

** Число формульных единиц в ячейке.

Структура моноклинного LiCdBO_3 долгое время не была определена из-за отсутствия качественных монокристаллов. Так, авторам [23] удалось определить только параметры элементарной ячейки на монокристалле. Набор систематических погасаний был противоречив и не позволил установить даже пространственную группу симметрии (пр. гр.) кристалла.

Полная расшифровка кристаллической структуры моноклинной формы двойного бората LiCdBO_3 была сделана недавно впервые и стала возможной после получения пригодных для РСТА монокристаллов [34]. Основными строительными блоками в структуре LiCdBO_3 являются CdO_5 -тригональные бипирамиды, VO_3 -треугольники. Каждая CdO_5 -бипирамида разделяет два ребра с соседними бипирамидами, формируя $^1_\infty[\text{CdO}_3]^{4-}$ одномерные цепочки, идущие вдоль направления $[\bar{1}02]$ (рис. 2, а). Эти цепочки удерживаются вместе плоскими группами VO_3 , формируя трехмерную $^3_\infty[\text{CdO}_3]^{1-}$ сетку. Группы VO_3 и кадмий-кислородные цепи соединяются таким образом, что три O-вершины каждого треугольника VO_3 расположены в трех разных $^1_\infty[\text{CdO}_3]^{4-}$ цепочках. Трехмерный каркас содержит два вида открытых каналов, идущих параллельно направлению $[001]$: большой, имеющий в поперечном сечении восьмивершинник, и малый – с четырехвершинной пустотой. Первый занят катионами Li, тогда как второй слишком мал для заполнения другими атомами (рис. 2, б). Каждый атом Li координирован четырьмя атомами O. Средние расстояния Li–O в тетраэдрах варьируют от 1,949 до 1,974 Å и хорошо согласуются с ожидаемым значением 1,970 Å, рассчитанным из радиуса Li-иона ($KЧ = 4$) по [41]. Величины углов в борокислородных треугольниках лежат в пределах от 118,6(5) до 121,4(5)° и указывают на их практически плоскую форму. Расстояния B–O находятся в пределах 1,355(7)–1,385(7) Å и близки к литературным значениям.

Впервые кристаллическая структура монокристалла высокотемпературной формы $\beta\text{-LiZnBO}_3$, полученного гидротермально, определена О.С. Бондаревой с

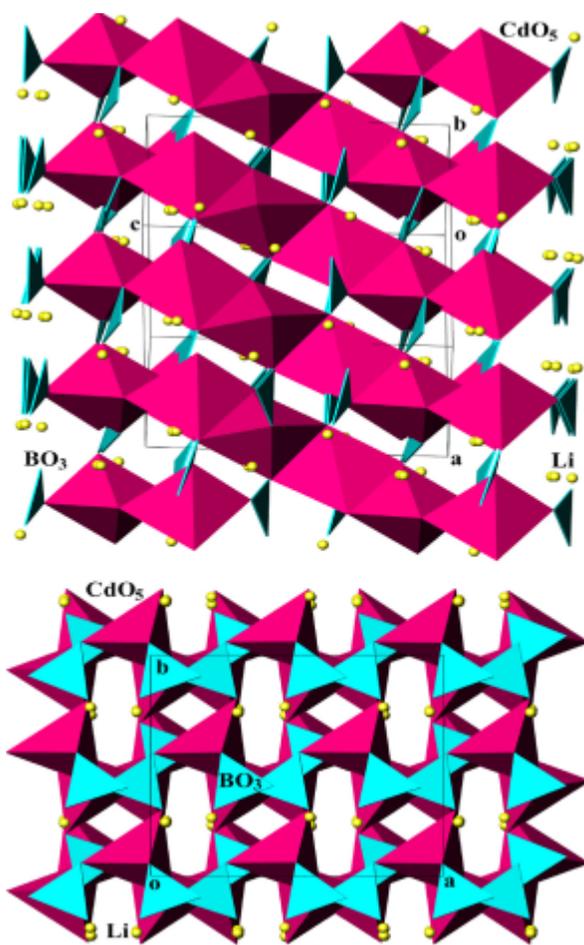


Рис. 2. Проекция структуры LiCdBO_3 на плоскости (230) (a) и (001) (b) [34]

три треугольных пустот каркаса. Несмотря на представленное в работе описание структуры моноклинной фазы $\alpha\text{-LiZnBO}_3$, авторы допускают модель беспорядка $\text{Li}^+/\text{Zn}^{2+}$, поскольку дополнительные структурные уточнения показали, что атомы лития и цинка занимают две очень близкие позиции ($\text{Li1-Zn1} = 0,631(12) \text{ \AA}$) с коэффициентом занятости 0,5. Отмечено, что в кристалле моноклинной формы $\beta\text{-LiZnBO}_3$ [31] атомы Li и Zn занимают две статистически близкие позиции ($\text{Li1-Li2} = 1,09(6) \text{ \AA}$, $\text{Zn1-Zn2} = 0,4242(4) \text{ \AA}$ соответственно). Параметры элементарных ячеек моноклинных поликристаллов LiZnBO_3 , полученных авторами [28, 36], хорошо согласуются с результатами, представленными в [33].

По данным [32] структура триклинного кристалла LiZnBO_3 содержит слои из плоских BO_3 -групп и зигзагообразные полосы чередующихся Li- и Zn-многогранников, которые объединяются в единый трехмерный каркас. Атомы Li и Zn совместно занимают искаженные LiO_4 - и ZnO_4 -тетраэдры, причем положение атомов металлов неупорядочены.

Недавно появились результаты расшифровки триклинного кристалла LiZnBO_3 [34]. Основу структуры составляют ZnO_4 - и LiO_4 -тетраэдры, тригональные бипирамиды ZnO_5 и BO_3 -треугольники. Смежные ZnO_5 -бипирамиды, связываясь

соавторами [31]. Позднее была описана структура этой модификации, но названа $\alpha\text{-LiZnBO}_3$ [33]. По данным обеих работ структура моноклинной формы кристаллизуется в пр. гр. $C2/c$, однако параметры решетки и объемы кристаллов отличаются. Это касается и триклинной модификации LiZnBO_3 , параметры ячеек которой также разнятся [32, 34].

По [33] в структуре $\alpha\text{-LiZnBO}_3$ выделены тетраэдры ZnO_4 , пятивершинники LiO_5 и BO_3 -треугольники. Два тетраэдра ZnO_4 , связываясь вместе общими ребрами, образуют Zn_2O_6 – димеры. Каждый димер Zn_2O_6 связан с шестью другими общими O-вершинами, образуя трехмерный ZnO-каркас. В каркасе выделены шестигранные каналы, занятые атомами Li, как показано на рис. 3. Атомы бора располагаются вну-

общими ребрами, образуют Zn_2O_8 -димеры. Димеры, соединяясь общими вершинами с ZnO_4 -тетраэдрами, формируют бесконечные одномерные ${}^1_{\infty}[ZnO_3]^{4-}$ цепочки, параллельные кристаллографической оси b . На рис. 4 показана проекция кристаллической структуры $LiZnBO_3$ вдоль направлений $[100]$ (a) и $[010]$ (b). Цепочки сшиваются вместе BO_3 -треугольниками, образуя трехмерный ${}^3_{\infty}[ZnBO_3]^{1-}$ анионный каркас. Внутри каркаса имеются

одномерные открытые каналы, проходящие параллельно направлению $[010]$, где расположены катионы Li^+ . Выделены два типа искаженных LiO_4 -тетраэдров. Геометрические параметры более искаженного LiO_4 составили: $Li-O = 1,905(14)–2,290(14) \text{ \AA}$, $O-Li-O = 89,9(5)–121,5(7)^\circ$; для Li_2O_4 : $1,893(13)–2,033(13) \text{ \AA}$, $O-Li-O = 95,6(6)–119,2(7)^\circ$. Средние расстояния $Zn-O$ в тетраэдрах ($1,953 \text{ \AA}$, КЧ = 4) немного короче, чем в тригональных бипирамидах ($2,123 \text{ \AA}$, КЧ = 5). Два независимых атома В имеют треугольную кислородную координацию с расстояниями $B-O$ в пределах от $1,369(9)$ до $1,394(9) \text{ \AA}$ и углами от $117,9(6)$ до $122,6(7)^\circ$. Отмечено, что результаты расшифровки структуры согласуются с балансом валентных усилий связей на атомах Li , Zn и B .

По мнению авторов [34], фазы $LiZnBO_3$, полученные ранее [31–33], метастабильны, в их структурах обнаружены статистически заполненные позиции металлов. К примеру, в [32] при одинаковой пр. гр. $P\bar{1}$ объем ячейки почти вдвое меньше, чем в кристалле, полученном в [34]. Наблюдаемая неупорядоченность в положениях атомов Li и Zn , как полагают авторы, указывает на ее нестабильность.

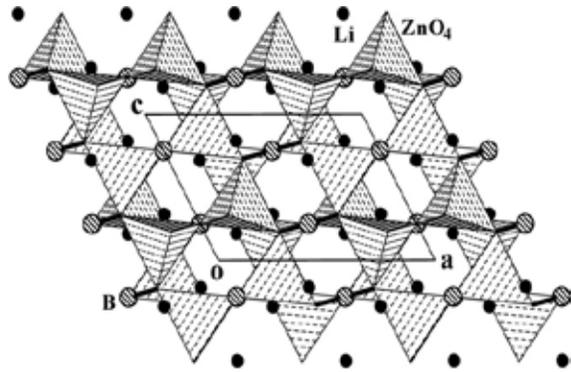


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры α - $LiZnBO_3$ вдоль оси b [33]

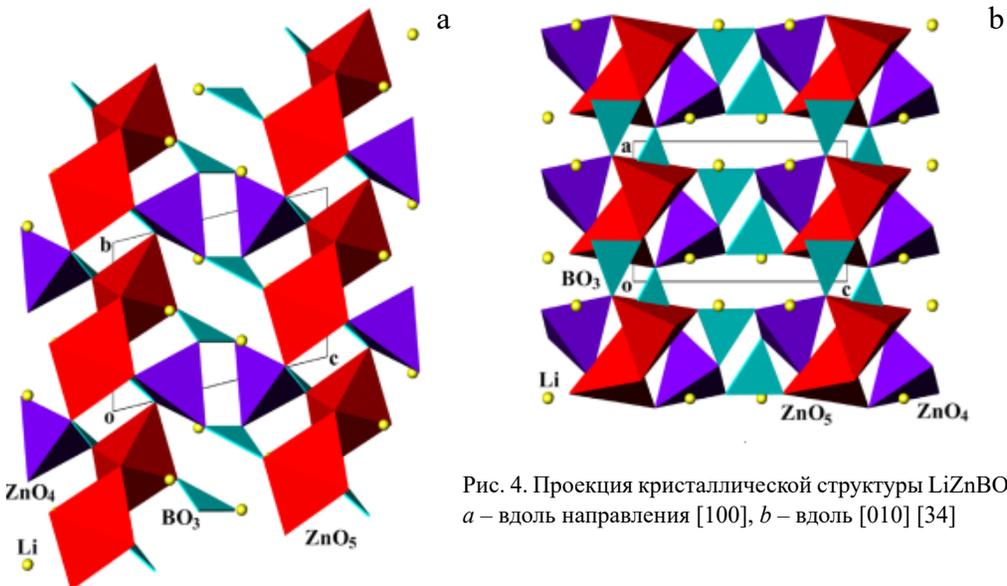


Рис. 4. Проекция кристаллической структуры $LiZnBO_3$: a – вдоль направления $[100]$, b – вдоль $[010]$ [34]

Напротив, по их данным, в триклинной структуре наблюдается упорядоченное положение атомов Li и Zn, указывая на ее стабильность.

Таким образом, двойные бораты LiMBO_3 ($M = \text{Cd}, \text{Zn}$) кристаллизуются в трех полиморфных модификациях. Все полиморфные формы LiCdVO_3 , из которых две низкотемпературные (триклинная, гексагональная (обе – α -)) и высокотемпературная (β -), структурно охарактеризованы. Соединение $\alpha\text{-LiCdVO}_3$ кристаллизуется в гексагональной сингонии (пр. гр. $\text{P}\bar{6}$ и проявляет большой эффект генерации второй оптической гармоники (коэффициент эффективной нелинейной восприимчивости $d_{\text{eff}} = 3$ относительно $d_{\text{eff}} \text{KH}_2\text{PO}_4$ [24]. В кристаллической структуре плоские тригональные анионные VO_3^{3-} -группы изолированы друг от друга [20–22]. Кристаллические структуры LiZnVO_3 определены для триклинной и моноклинной модификаций. Гексагональная структура низкотемпературной формы остается неопианной ввиду сложности выделения ее монокристаллов. Структуры ортоборатов характеризуются наличием изолированных VO_3^{3-} -групп.

Прикладные свойства LiMBO_3

Пигменты

Бораты лития с LiMBO_3 ($M = \text{Zn}, \text{Cd}$) могут найти широкое применение благодаря оптическим, электрическим, люминесцентным свойствам в квантовой электронике, лазерной технике, производстве литий-ионных аккумуляторов и пигментов [35–40].

В настоящее время существует большой интерес к разработке высокоэффективных пигментов. В эту категорию попадают ярко окрашенные пигменты с хорошей химической стабильностью в термальной зоне и такими дополнительными функциональными возможностями, как инфракрасная отражательная способность. Большинство новых пигментов, о которых сообщалось в последнее время, содержат ионы переходного металла. В них цвет возникает из-за электронных переходов в частично занятых d-состояниях этих ионов. Цветные неорганические соединения, которые поглощают в видимой области и отражают в дальней ИК-области, называются «холодными пигментами». Согласно современным разработкам новых пигментных материалов, замещение ионов в оксидах на ионы переходных металлов приводит к искаженным и необычным координационным геометриям, обеспечивая яркость цветов и функциональность новых высокоэффективных пигментов [42]. В работе [38] исследованы фазы на основе $\alpha\text{-LiZnVO}_3$, легированные двухвалентными металлами Co, Ni, Cu и трехвалентными Mn, Fe для оценки возможности применения этих соединений в качестве холодных пигментов. Основанием для этого явилась неупорядоченная кристаллическая структура матрицы $\alpha\text{-LiZnVO}_3$ с точки зрения заполнения Zn- и Li-полиэдров. Были исследованы спектры отражения фаз $\alpha\text{-LiZn}_{1-x}\text{Co}_x\text{VO}_3$ ($x = 0,10$ и $0,25$), $\alpha\text{-LiZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{VO}_3$ ($0 < x \leq 0,05$), $\alpha\text{-LiZn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{VO}_3$ ($x = 0,10$) в ближнем ИК-диапазоне. Спектры $\alpha\text{-LiZn}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{VO}_3$ и $\alpha\text{-LiZn}_{0,90}\text{Cu}_{0,10}\text{VO}_3$ демонстрируют около 20 % отражательной способности с пиками отражения и поглощения, которые соответствуют электронным переходам в тетраэдрических $\text{Co}^{\text{II}}d^7$ и $\text{Cu}^{\text{II}}d^9$ соответственно. Установлено, что Ni-замещенный $\alpha\text{-LiZn}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{VO}_3$ имеет самую высокую отражательную способность в ближней ИК-области – около 45 % с поглощением, соответствующим тетраэдрическим переходам $\text{Ni}^{\text{II}}d^9$.

Замена ионами Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} положений Zn^{II} в $\alpha\text{-LiZnBO}_3$ обуславливает яркую окраску: синюю для Co^{II} , пурпурную для Ni^{II} и фиолетовую для Cu^{II} . Цветовые координаты $\alpha\text{-LiZn}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{BO}_3$ соответствуют пурпурной области диаграммы цветности CIE 1931, показанной на рис. 5.

Замещение Fe^{III} и Mn^{III} , однако, не дает какого-либо четкого цвета. Оптические спектры поглощения производных $\alpha\text{-LiZnBO}_3$ были интерпретированы на основе переходов поля лигандов, которые происходят в искаженном тетраэдрическом хромофоре MO_4 . Исходя из спектров в ближней инфракрасной области (NIR), Ni-замещенное соединение имеет более высокую отражательную способность NIR, чем другие исследованные соединения. Спектральные данные показали, что эти производные проявляют умеренную ИК отражательную способность, которая существенна для применения их в качестве «холодных пигментов».

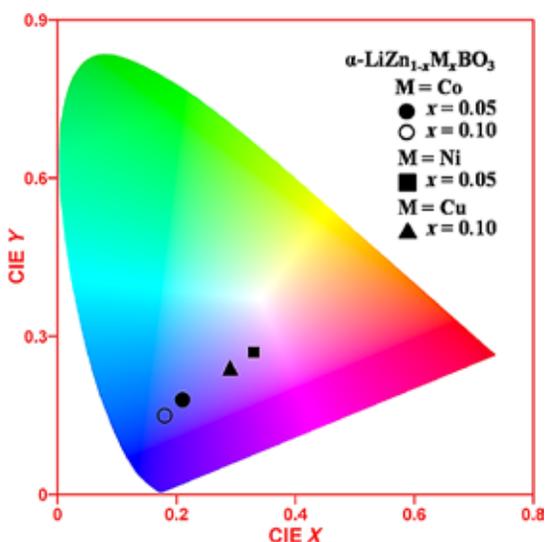


Рис. 5. Диаграмма цветности CIE для соединений $\alpha\text{-LiZn}_{1-x}\text{M}_x\text{BO}_3$ (M = Co, Ni, Cu) по [38]

Люминофоры

Для создания новых люминесцентных материалов важное значение имеют ионы Mn^{2+} . На основе их люминесценции изготовлены хорошо известные зеленые люминофоры [43]. В то же время активно разрабатываются узкополосные красные люминофоры с областью свечения 620–650 нм для светодиодов теплого белого света. Поскольку положение низшего возбужденного состояния Mn^{2+} сильно зависит от напряженности кристаллического поля, это позволит смещать излучение замещенных центров Mn^{2+} с зеленого на красный цвет. Обычно тетраэдрически координированный ион Mn^{2+} (слабое кристаллическое поле) дает зеленое излучение, тогда как октаэдрически координированный Mn^{2+} (сильное кристаллическое поле) – оранжево-красное [43]. В [37] исследовали $\alpha\text{-LiZnBO}_3:\text{Mn}^{2+}$, ожидая, что ионы Mn^{2+} заместят ионы Zn^{2+} в тетраэдре ввиду близких ионных радиусов. Синтез образцов $\alpha\text{-LiZnBO}_3$, легированных Mn^{2+} , осуществляли традиционным твердофазным методом.

Присутствие ионов Mn^{2+} в матрице $\alpha\text{-LiZnBO}_3$ подтверждали спектрами ЭПР. В спектрах отражения света всех легированных образцов обнаружены узкие сильные полосы поглощения, расположенные в интервале 400–450 нм. При возбуждении на 431 нм наблюдалась аномальная красная эмиссионная полоса на длине волны 550–800 нм, обусловленная сильным кристаллическим полем из-за искаженного тетраэдра. Спектры излучения показали широкую полосу красного излучения с максимумом при 647 нм для всех легированных образцов независимо от длины волны возбуждения и концентрации Mn^{2+} (рис. 6). Для тетраэдрически координированного Mn^{2+} в $\alpha\text{-LiZnBO}_3$ красное излучение является аномальным.

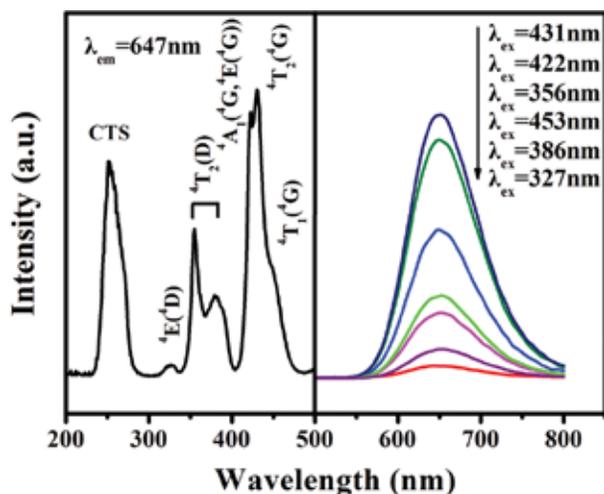


Рис. 6. Спектры возбуждения на 647 нм и излучения на разных длинах волн $\text{LiZnBO}_3:0,07\text{Mn}^{2+}$ при комнатной температуре [37]

конкретной структуре соединения. Авторы указывают, что аномальное красное свечение в соединениях цинка с тетраэдрически координированным ионом марганца ранее было обнаружено в [44, 45].

Методом сжигания раствора получен оранжево-красный люминофор $\text{LiZnBO}_3:\text{Sm}^{3+}$ [40]. Оптические свойства его исследованы методами фотолуминесцентной и ультрафиолетовой/видимой спектроскопии. В спектре излучения при длине волны возбуждения 401 нм зарегистрированы пики при 565, 602 и 648 нм, отнесенные к электрическим дипольным переходам. Ширина запрещенной зоны материала, рассчитанная по спектру диффузного отражения, составила 5,8 эВ. Сделан вывод о возможном применении настоящего люминофора в светодиодах ближнего УФ-излучения.

Материалы электродов для литий-ионных аккумуляторов

В последнее время отдельные исследования были сосредоточены на LiZnBO_3 как электродном материале для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), которые являются перспективными устройствами для хранения энергии, обладающими высокой плотностью запасаемой энергии и низким уровнем саморазряда. Для разработки легких, компактных и вместе с тем емких ЛИА ведется активный поиск новых материалов. Химический состав и особенности структур материалов катодов и анодов определяют рабочие характеристики ЛИА [46, 47]. Принцип работы ЛИА: в процессе заряда ионы лития из материала положительного электрода переходят в электролит, затем взаимодействуют с материалом отрицательного электрода. При разряде протекают обратные процессы [47].

В работе [35] исследовали электрохимическое поведение моноклинного LiZnBO_3 , обладающего каркасной структурой, для использования в качестве катодного материала. Каждый образец измельчали в пасту с ацетиленовым черным и политетрафторэтиленовым (PTFE) связующим при массовом соотношении 84 : 4 : 12, и смесь прижимали никелевой сеткой для измерения внедрения/

Авторы [37] связывают его с дальнейшим расщеплением d -уровня Mn^{2+} при переходе из возбужденного состояния в основное ${}^4T_1(4G) \rightarrow {}^6A_1(6S)$. При концентрации 7 мол.% Mn^{2+} наблюдалось тушение люминесценции. Рассчитанная координата цветности люминофора (0,66; 0,34) очень близка к стандартному красному цвету (0,66; 0,33) [37].

В [37] отмечено, что аномальное явление привлекает все большее внимание, поскольку является важным для понимания люминесцентных свойств ионов Mn^{2+} в кон-

извлечения лития. В качестве эталонного использовали (Ag / Ag^+) электрод для неводного растворителя, в качестве противоположного электрода – природный графит. Измерение процесса внедрения/извлечения Li выполнено в гальваностатическом режиме с $0 \leq x \leq 0,5$, где x – содержание Li в формульной единице Li_xZnBO_3 . Проводимость компактного порошка LiZnBO_3 составила $2,12 \times 10^{-9}$ С/см, что намного меньше, чем у LiFeBO_3 ($1,52 \times 10^{-4}$ С/см) [48] и LiFePO_4 ($2,2 \times 10^{-9}$ С/см) [49]. Электрохимическую емкость образцов ($\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$) оценивали по весу активных материалов. Отмечено, что сравнительные эксперименты с использованием ZnO в качестве активного материала не показали таких заряд-разрядных значений. Емкость LiZnBO_3 по сравнению с Li/Li^+ составила $17 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ в интервале потенциалов 1,3–4,3 В. Она оказалась больше, чем у ZnO . Вероятно, это связано с тем, что LiZnBO_3 действовал как конденсатор двойного электрического слоя (EDLC) и электрический заряд накапливался в области раздела между электролитом и порошком LiZnBO_3 . Авторы считают, что низкая электропроводность лития предполагает улучшение значений проводимости путем обработки углеродом.

В [36] изучены оптические и электрохимические свойства моноклинной модификации LiZnBO_3 с пр. гр. C2/c для использования в качестве катодного материала. Частицы исследуемого вещества, полученного золь-гель методом, имели наноразмеры и форму сфер. В спектре поглощения образца обнаружена сильная полоса при ~ 216 нм, ширина запрещенной зоны составила 5,57 эВ. Получены широкие спектры люминесценции, свидетельствующие о наличии в материале дефектов индуцированного свечения. Проводимость материала LiZnBO_3 определяли измерением импеданса, используя электрод $\text{Ag} / \text{LiZnBO}_3 / \text{Ag}$ на переменном токе (200 мВ) и в диапазоне частот 10 Гц – 10 МГц. Расчетная электропроводность образца равна $9,52 \times 10^{-9}$ С/см. Измерение заряд-разрядных характеристик выполнено в гальваностатическом режиме при скорости $\text{C} / 10$ в интервале потенциалов 2–4,8 В. Изученный материал обеспечивает емкость первого заряда $78,82 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ и первую разрядную емкость $12,8 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Разрядная емкость в 10-м цикле составляет $7 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Снижение мощности катода LiZnBO_3 объясняется высокой поляризацией и формированием на поверхности твердого слоя электролита. По результатам спектров импеданса выявлено, что материал LiZnBO_3 , полученный золь-гель методом, проявляет характеристики диэлектрика. Авторы заключают, что увеличения пропускной способности можно достичь за счет оптимизации условий синтеза, легирования и токопроводящего покрытия.

В [39] исследовали сочетание углерода с боратом LiZnBO_3 и формирование композита для использования в качестве анодного материала для ЛИА. Авторы описали приготовление и испытание анода на основе сетчатого композита LiZnBO_3/C , синтезированного простым методом пиролиза полимера при 600°C в течение 7 ч в атмосфере аргона. Были предложены механизмы протекающих реакций заряда и разряда. Материал продемонстрировал высокую начальную емкость ($860 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$) и отличную циклическую стабильность. При токе $500 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ обратимая емкость достигала $590 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ во втором цикле, что составило 94,47 %. После 600 циклов достигнута остаточная емкость $559 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Композит показал начальную удельную разрядную емкость $1103,8 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ и емкость $622,7 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ через 50 циклов. В работе получены весьма высокие результаты в отношении емкости и длительности циклирования. Отмечена превосходная стабильность полученного материала.

Заклучение

Поликристаллические бораты LiMBO_3 ($M = \text{Zn}, \text{Cd}$) получают традиционно высокотемпературными твердофазными реакциями (проводят спекание карбоната лития, оксида MO и борной кислоты). Некоторые авторы использовали в качестве исходного вещества предварительно синтезированный или заводской борат лития LiBO_2 . Ввиду инконгруэнтного характера плавления наиболее приемлемой и распространенной методикой выращивания кристаллов является раствор-расплавная технология. В качестве растворителей используются легкоплавкие хлориды, например LiCl , оксид Bi_2O_3 и простые бораты типа $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Гидротермальный метод позволяет получать кристаллы при невысоких температурах – от 250 до 450 °С. Однако этот метод требует специальных автоклавов и ампул, использование которых приводит к дополнительным расходам.

Двойные бораты LiMBO_3 ($M = \text{Cd}, \text{Zn}$) обладают полиморфизмом. Борат LiCdBO_3 существует в трех модификациях: триклинной, моноклинной и гексагональной. Все полиморфные формы LiCdBO_3 , из которых две низкотемпературные α -формы (триклинная, гексагональная) и одна высокотемпературная β -форма, структурно охарактеризованы. Борат $\alpha\text{-LiCdBO}_3$, кристаллизующийся в ацентричной пр. гр. $\bar{P}6$, характеризуется значительным эффектом второй оптической гармоник и может проявлять нелинейно оптические свойства. Установлено, что коэффициент его эффективной нелинейной восприимчивости в 3 раза превышает значение для дигидроортофосфата калия (KH_2PO_4). Особенностью кристаллического строения ортоборатов LiMBO_3 ($M = \text{Cd}, \text{Zn}$) является наличие в их структурах изолированных BO_3^{3-} -групп. Кристаллические структуры LiZnBO_3 определены для триклинной и моноклинной модификаций. Структура моноклинной фазы LiZnBO_3 с пр. гр. $C2/c$ характеризуется статистическим заполнением позиций атомами Li и Zn . Эта особенность структуры определяет функциональные свойства соединения.

Замещение ионов цинка в LiZnBO_3 на двухвалентные Co , Ni , Cu приводит к получению уникальных синего, пурпурного, фиолетового цветов, имеющих важное значение для разработки современных, недорогих и экологичных пигментных материалов. Порошковая матрица $\alpha\text{-LiZnBO}_3$, легированная ионами Mn^{2+} , может быть использована как перспективный красный компонент для создания белого светодиода. Введение в структуру $\alpha\text{-LiZnBO}_3$ активных ионов Sm^{3+} приводит к образованию красно-оранжевого люминофора, пригодного для использования в светодиодах ближнего УФ-излучения.

Высокие эксплуатационные показатели (емкость, циклируемость, стабильность при циклировании) нового сетчатого композита LiZnBO_3/C позволяют говорить о перспективах его как анодного материала для литий-ионных аккумуляторов.

К настоящему времени, несмотря на многообещающие возможности приложенных изученных соединений, свойства их остаются малоизученными.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Shiosaki T., Adachi M., Kawabata A. Growth and properties of piezoelectric lithium tetraborate crystal for BAW and SAW devices // 6th IEEE Intern. Symp. on Applications of Ferroelectrics. IEEE Publ., 1986. P. 455–464.

2. Eimerl D., Davis L., Velsko S., Graham E.K., Zalkin A. Optical, mechanical, and thermal properties of barium borate // *J. Appl. Phys.* 1987. Vol. 62, N 5. P. 1968–1983.
3. Леонюк Н.И., Леонюк Л.И. Кристаллохимия безводных боратов. М.: Изд-во МГУ, 1983. 215 с.
4. Keszler D.A. Synthesis, crystal chemistry, and optical properties of metal borates // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 1999. Vol. 4. P. 155–162.
5. Isaenko L., Vasilyeva I., Merkulov A., Tomilenko A., Bogdanova I., Malakhov V., Drebushak V. CsLiB₆O₁₀ crystals with Cs deficit: structure and properties // *J. Cryst. Growth.* 2005. Vol. 282. P. 407–413.
6. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб.: Наука, 2008. 760 с.
7. Dong Y.Z., Zhao Y.M., Shi Z.D., An X.N., Fu P., Chen L. The structure and electrochemical performance of LiFeBO₃ as a novel Li-battery cathode material // *Electrochim. Acta.* 2008. Vol. 53. P. 2339–2345.
8. Chen C., Wu Y., Li R. The development of new NLO crystals in the borate series // *J. Cryst. Growth.* 1990. Vol. 99. P. 790–798.
9. Volkov S.N., Bubnova R.S., Filatov S.K., Krivovichev S.V. Synthesis, crystal structure and thermal expansion of a novel borate, Ba₃Bi₂(BO₃)₄ // *Z. Kristallogr.* 2013. Vol. 228, N 9. P. 436–443. DOI: 10.1524/zkri.2013.1636.
10. Becker P. Borate materials in nonlinear optics // *Adv. Mater.* 1998. Vol. 10, N 13. P. 979–992. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199809\)10:13<979::AID-ADMA979>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199809)10:13<979::AID-ADMA979>3.0.CO;2-N)
11. Sasaki T., Mori Y., Yoshimura M., Yap Y.K., Kamimura T. Recent development of nonlinear optical borate crystals: key materials for generation of visible and UV light // *Mater. Sci. Eng.: R: Reports.* 2000. Vol. 30. P. 1–54. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(00\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(00)00025-5)
12. Lin S., Sun Z., Wu B., Chen C. The nonlinear optical characteristics of a LiB₃O₅ crystal // *J. Appl. Phys.* 1990. Vol. 67, iss. 2. P. 634–638. DOI:10.1063/1.345765.
13. Gaume R., Haumesser P.-H., Antic-Fidancev E., Porcher P., Viana B., Vivien D. Crystal field calculations of Yb³⁺-doped double borate crystals for laser applications // *J. Alloys Compds.* 2002. Vol. 341. P. 160–164.
14. Das S., Reddy A.A., Prakash G.V. Strong green upconversion emission from Er³⁺-Yb³⁺ co-doped KCaBO₃ phosphor // *Chem. Phys. Lett.* 2011. Vol. 504. P. 206–210. DOI: 10.1016/j.cplett.2011.02.004.
15. Liu Y., Yang Z., Yu Q., Li X., Yang Y., Li P. Luminescence properties of Ba₂LiB₅O₁₀:Dy³⁺ phosphor // *Mater. Lett.* 2011. Vol. 65, iss. 12. P. 1956–1958. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.04.002.
16. Zhao S., Zhang G., Yao J., Wu Y. K₃YB₆O₁₂: A new nonlinear optical crystal with a short UV cutoff edge // *Mater. Res. Bull.* 2012. Vol. 47. P. 3810–3813. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.05.062.
17. Han B., Zhang J., Wang Z., Liu Y. Spectroscopic characteristic of Ce³⁺ at two different sites in Ba₃Lu(BO₃)₃ under ultraviolet excitation // *Optika i spektroskopiya.* 2014. Vol. 117, N 1. P. 70–75. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21699007>
18. Von Lehmann H.-A., Schadow H. Zur Chemie und Konstitution borsaurer Salze. XV. Bildung und Darstellung von gemischten Monoboraten des Typs MeLiBO₃ (Me = Co, Zn, Mn) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1966. Vol. 348. P. 42–49.
19. Булудов Н.Т., Караев З.Ш., Абдуллаев Г.К. Система LiBO₂-CdO // *Журн. неорган. химии.* 1985. Т. 30, вып. 6. С. 1523–1526.
20. Казанская Е.В., Сандомирский П.А., Симонов М.А., Белов Н.В. Кристаллическая структура LiCdBO₃ // *Докл. АН СССР.* 1978. Т. 238, № 6. С. 1340–1343.
21. Соколова Е.В., Боронихин В.А., Симонов М.А., Белов Н.В. Кристаллическая структура триклинной модификации LiCdBO₃ // *Докл. АН СССР.* 1979. Т. 246, № 5. С. 1126–1129.
22. Соколова Е.В., Симонов М.А., Белов Н.В. Уточненная кристаллическая структура гексагональной модификации LiCdBO₃ // *Кристаллография.* 1980. Т. 25, № 6. С. 1285–1286.
23. Wei L., Huang Q., Zhou Z., Yin X., Dai G., Liang J. Phase diagram of the LiBO₂-CdO system, phase transition, and structure of LiCdBO₃ // *J. Solid State Chem.* 1990. Vol. 89, iss. 1. P. 16–22.
24. Yin X., Huang Q., Ye S., Lei S., Chen C. Search for the borate nonlinear optical materials: synthesis of lithium cadmium borate α-LiCdBO₃ // *Acta Chim. Sin.* 1985. Vol. 43, N 9. P. 822–826.
25. Хамаганова Т.Н., Хумаева Т.Г. Фазовые равновесия в системе Li₂O-CdO-B₂O₃ // *Журн. неорган. химии.* 2014. Т. 59, № 1. С. 76–80. DOI: 10.7868/S0044457X1401005X.
26. Хамаганова Т.Н., Хумаева Т.Г. Система Li₂O-ZnO-B₂O₃ // *Вестн. БГУ.* 2014. Вып. 3. С. 6–8.
27. Хамаганова Т.Н., Хумаева Т.Г. Способ получения бората лития и цинка: Патент РФ на изобретение № 2550206 от 10.05.2015. Бюл. № 13.

28. Хамаганова Т.Н. Синтез высокотемпературных модификаций ортоборатов LiMeBO_3 , $\text{Me} = \text{Cd}, \text{Zn}$ // XVIII Междунар. науч.-практ. конф. «Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов». Ч. 1. Чита: ЗабГУ, 2018. С. 145–149.
29. Хамаганова Т.Н. Способ получения бората $\alpha\text{-LiCdBO}_3$: Патент РФ на изобретение № 2729805 от 12.08. 2020. Бюл. № 23.
30. Belkébir A., Tarte P., Rulmont A., Gilbert B. Synthesis, structural and vibrational analysis of LiM-BO_3 orthoborates ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Zn}$) // *New J. Chem.* 1996. Vol. 20, iss. 3. P. 311–316.
31. Бондарева О.С., Симонов М.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Белов Н.В. Кристаллические структуры $\text{LiZn[BO}_3]$ и $\text{LiMn[BO}_3]$ // *Кристаллография.* 1978. Т. 23, № 3. С. 487–491.
32. Chang K.-S. LiZnBO_3 : Crystal structure // *J. Korean Chem. Soc.* 2001. Vol. 45, N 3. P. 251–255.
33. Chen X., Yang C., Chang X., Zang H., Xiao W. Synthesis and characterization of two alkali-metal zinc borates, $\alpha\text{-LiZnBO}_3$ and $\text{Li}_{0.48}\text{Na}_{0.52}\text{ZnBO}_3$ // *Solid State Sci.* 2009. Vol. 11. P. 2086–2092. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2009.08.024.
34. Chen X., Wang K., Chang X., Xiao W. Syntheses and characterization of two alkaline and transition metal orthoborates, LiMBO_3 ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$) // *Solid State Sci.* 2016. Vol. 52. P. 132–140. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.12.014>
35. Tsuyumoto I., Kihara A. Synthesis, characterization and charge-discharge properties of layer-structure lithium zinc borate, LiZnBO_3 // *Mater. Sci. Appl.* 2013. Vol. 4. P. 246–249. DOI: 10.4236/msa.2013.44030.
36. Ragupathi V., Krishnaswamy S., Panigrahi P., Subramaniam G., Nagarajan G.S. Spherical LiZnBO_3 : Structural, optical and electrochemical properties // *Mater. Sci. Energy Technol.* 2019. Vol. 2. P. 267–271. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2018.12.003>
37. Wang H., Wu L., Yi H., Wang B., Wu L., Gu Y., Zhang Y. Abnormal luminescent property of Mn^{2+} in $\alpha\text{-LiZnBO}_3\text{:Mn}^{2+}$ // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44. P. 1427–1434. DOI: 10.1039/c4dt02626h.
38. Tamilarasan S., Reddy M.L.P., Natarajan S., Gopalakrishnan J. Developing intense blue and magenta colors in $\alpha\text{-LiZnBO}_3$: The role of 3d-metal substitution and coordination // *Chem. Asian J.* 2016. Vol. 11. P. 3234–3240. DOI: 10.1002/asia.201601124.
39. Li A., Xu L., Li C.M., Qian Y. Mesh-like LiZnBO_3/C composites as a prominent stable anode for lithium ion rechargeable batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2016. Vol. 4. P. 5489–5494. DOI: 10.1039/c6ta01624c.
40. Mahajan R., Kumar S., Prakash R., Kumar V. Synthesis and luminescent properties of Sm^{3+} activated lithium zinc borate phosphor // *AIP Conf. Proc.* 2018. Vol. 2006, iss. 1. 030045. <https://doi.org/10.1063/1.5051301>
41. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Cryst.* 1976. A32. P. 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
42. Smith M. High performance pigments. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2002. 451 p.
43. Blasse G., Grabmaier B.C. A general introduction to luminescent materials // *Luminescent Materials.* Berlin: Heidelberg: Springer-Verl., 1994. P. 1–9. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-642-79017-1>
44. Duan C.J., Delsing A.C.A., Hintzen H.T. Photoluminescence properties of novel red-emitting Mn^{2+} -activated MZnOS ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}$) phosphors // *Chem. Mater.* 2009. Vol. 21, iss. 6. P. 1010–1016. <https://doi.org/10.1021/cm801990r>
45. Shi Y., Wen Y., Que M., Zhu G., Wang Y. Structure, photoluminescent and cathodoluminescent properties of a rare-earth free red emitting $\beta\text{-Zn}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{:Mn}^{2+}$ phosphor // *Dalton Trans.* 2014. Vol. 43. P. 2418–2423. <https://doi.org/10.1039/C3DT52405A>
46. Корнилов Д.Ю., Губин С.П. Анодные материалы на основе графена для литий-ионных аккумуляторов // *Радиоэлектроника. Наносистемы. Информ. технологии.* 2016. Т. 8, № 1. С. 39–48. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26635176>
47. Морачевский А.Г., Попович А.А., Демидов А.И. Перспективные анодные материалы для натрий-ионных аккумуляторов // *Науч.-техн. ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки.* 2018. Т. 24, № 4. С. 185–195. DOI: 10.18721/JEST.24418.
48. Dong Y.Z., Zhao Y.M., Fu P., Zhou H., Hou X.M. Phase relations of $\text{Li}_2\text{O-FeO-B}_2\text{O}_3$ ternary system and electrochemical properties of LiFeBO_3 compound // *J. Alloys Compds.* 2008. Vol. 461, N 1–2. P. 585–590. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.07.099.
49. Wang D., Li H., Shi S., Huang X., Chen L. Improving the rate performance of LiFePO_4 by Fe-site doping // *Electrochim. Acta.* 2005. Vol. 50, N 14. P. 2955–2958. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.11.045.

REFERENCES

1. Shiosaki T., Adachi M., Kawabata A. Growth and properties of piezoelectric lithium tetraborate crystal for BAW and SAW devices. In: *6th IEEE Intern. Symp. on Applications of Ferroelectrics*. IEEE Publ.; 1986. P. 455-464.
2. Eimerl D., Davis L., Velsko S., Graham E.K., Zalkin A. Optical, mechanical, and thermal properties of barium borate. *J. Appl. Phys.* 1987;62(5):1968-1983.
3. Leonyuk N.I., Leonyuk L.I. Kristallohimiya besvodnykh boratov = [Crystal chemistry of anhydrous borates]. Moscow: Moscow Univ. Press; 1983. 215 p. (In Russ.).
4. Keszler D.A. Synthesis, crystal chemistry, and optical properties of metal borates. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 1999;4:155-162.
5. Isaenko L., Vasilyeva I., Merkulov A., Tomilenko A., Bogdanova I., Malakhov V., Drebushak V. CsLiB₆O₁₀ crystals with Cs deficit: structure and properties. *J. Cryst. Growth.* 2005;282:407-413.
6. Bubnova R.S., Filatov S.K. Wisokotemperaturnaya kristallohimiya boratov i silikatov = [High-temperature crystal chemistry of borates and borosilicates]. St. Petersburg: Nauka; 2008. 760 p. (In Russ.).
7. Dong Y.Z., Zhao Y.M., Shi Z.D., An X.N., Fu P., Chen L. The structure and electrochemical performance of LiFeBO₃ as a novel Li-battery cathode material. *Electrochim. Acta.* 2008;53:2339-2345.
8. Chen C., Wu Y., Li R. The development of new NLO crystals in the borate series. *J. Cryst. Growth.* 1990;99:790-798.
9. Volkov S.N., Bubnova R.S., Filatov S.K., Krivovichev S.V. Synthesis, crystal structure and thermal expansion of a novel borate, Ba₃Bi₂(BO₃)₄. *Z. Kristallogr.* 2013;228(9):436-443. DOI: 10.1524/zkri.2013.1636.
10. Becker P. Borate Materials in Nonlinear Optics. *Adv. Mater.* 1998;10(13):979-992. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199809\)10:13<979::AID-ADMA979>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199809)10:13<979::AID-ADMA979>3.0.CO;2-N)
11. Sasaki T., Mori Y., Yoshimura M., Yap Y.K., Kamimura T. Recent development of nonlinear optical borate crystals: key materials for generation of visible and UV light. *Mater. Sci. Eng.:R: Reports.* 2000;30:1-54.
12. Lin S., Sun Z., Wu B., Chen C. The nonlinear optical characteristics of a LiB₃O₅ crystal. *J. Applied Physics.* 1990;67(2):634-638. DOI:10.1063/1.345765.
13. Gaume R., Haumesser P.-H., Antic-Fidancev E., Porcher P., Viana B., Vivien D. Crystal field calculations of Yb³⁺-doped double borate crystals for laser applications. *J. Alloys Compds.* 2002;341:160-164.
14. Das S., Reddy A.A., Prakash G. V. Strong green upconversion emission from Er³⁺-Yb³⁺ co-doped KCaBO₃ phosphor. *Chem. Phys. Lett.* 2011;504:206-210. DOI: 10.1016/j.cplett.2011.02.004.
15. Liu Y., Yang Z., Yu Q., Li X., Yang Y., Li P. Luminescence properties of Ba₂LiB₅O₁₀: Dy³⁺ phosphor. *Mater. Lett.* 2011;65(12):1956-1958.
16. Zhao S., Zhang G., Yao J., Wu Y. K₃YB₆O₁₂: A new nonlinear optical crystal with a short UV cutoff edge. *Mater. Res. Bull.* 2012;(47):3810-3813.
17. Han B., Zhang J., Wang Z., Liu Y. Spectroscopic characteristic of Ce³⁺ at two different sites in Ba₃Lu(BO₃)₃ under ultraviolet excitation. *Optika i spektroskopiya.* 2014;117(1):70-75. (In Russ.). <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21699007>
18. Von Lehmann H.-A., Schadov H. Zur Chemie und Konstitution borsaurer Salze. XV. Bildung und Darstellung von gemischten Monoboraten des Typs MeLiBO₃ (Me = Co, Zn, Mn). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1966;348:42-49.
19. Buludov N.T., Karaev Z.Sh., Abdullaev G.K. Sistema LiBO₂-CdO = [LiBO₂-CdO system]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii.* 1985;30(6):1523-1526. (In Russ.).
20. Kazanskaya E.V., Sandomirsky P.A., Simonov M.A., Belov N.V. Kristallicheskaya struktura LiCdBO₃ = [Crystal structure of LiCdBO₃]. *Doklady Akademii nauk SSSR.* 1978;238(6):1340-1343. (In Russ.).
21. Sokolova E.V., Boronikhin V.A., Simonov M.A., Belov N.V. Kristallicheskaya struktura triklinnoi modifikatsii LiCdBO₃ = [Crystal structure of the LiCdBO₃ triclinic modification]. *Doklady Akademii nauk SSSR.* 1979;246(5):1126-1129. (In Russ.).
22. Sokolova E.V., Simonov M.A., Belov N.V. Utochnennaya kristallicheskaya struktura geksagonal'noi modifikatsii LiCdBO₃ = [Refined crystal structure of the hexagonal LiCdBO₃ modification]. *Kristallografiya.* 1980;25(6):1285-1286. (In Russ.).
23. Wei L., Huang Q., Zhou Z., Yin X., Dai G., Liang J. Phase diagram of the LiBO₂-CdO system, phase transition, and structure of LiCdBO₃. *J. Solid State Chem.* 1990;89(1):16-22.
24. Yin X., Huang Q., Ye S., Lei S., Chen C. Search for the borate nonlinear optical materials: synthesis of lithium cadmium borate α-LiCdBO₃. *Acta Chim. Sin.* 1985;43(9):822-826.

25. Khamaganova T.N., Khumaeva T.G. Fasovye ravnovesiya v sisteme $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3$ = [Phase equilibria in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3$ system]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 2014;59(1):76-80. (In Russ.).
26. Khamaganova T.N., Khumaeva T.G. Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ = [$\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ system]. *Vestnik Buryatskogo Gosudarstvennogo Universita*. 2014;(3):6-8. (In Russ.).
27. Khamaganova T.N., Khumaeva T.G. Sposob polucheniya borata litiya I tsinka: patent RF na izobrenenie No. 2550206 ot 05.10.2015 = [Method for producing lithium and zinc borate: Patent Russian Federation No. 2550206 dated 05.10.2015]. Bull. N 13. (In Russ.).
28. Khamaganova T.N. Sintez vysokotemperaturnykh modifikatsii ortoboratorov LiMeBO_3 , Me = Cd, Zn = [Synthesis of high-temperature modifications of orthoborates LiMeBO_3 , Me = Cd, Zn]. In: *XVIII Intern. Sci. Pract. Conf. "Kulagin Readings: Technique and Technology of Processes". Pt 1*. Chita: Izdatel'stvo Zabaikal'skogo gosudarstvennogo universiteta; 2018. P. 145-149. (In Russ.).
29. Khamaganova T.N. Sposob polucheniya borata $\alpha\text{-LiCdBO}_3$: Patent RF na izobrenenie No. 2729805 ot 12.08.2020 = [Method for obtaining borate $\alpha\text{-LiCdBO}_3$: Patent Russian Federation No. 2729805 dated 12.08.2020]. Bull. No. 23. (In Russ.).
30. Belkébír A., Tarte P., Rulmont A., Gilbert B. Synthesis, structural and vibrational analysis of LiMBO_3 orthoborates (M = Mg, Co, Zn). *New J. Chem.* 1996;20(3):311-316.
31. Bondareva O.S., Simonov M.A., Egorov-Tismenko Yu.K., Belov N.V. Kristallicheskie struktury $\text{LiZn}[\text{BO}_3]$ i $\text{LiMn}[\text{BO}_3]$ = [Crystal structures of $\text{LiZn}[\text{BO}_3]$ and $\text{LiMn}[\text{BO}_3]$]. *Kristallografiya*. 1978;23(3):487-491. (In Russ.).
32. Chang K.-S. LiZnBO_3 : Crystal Structure. *J. Korean Chem. Soc.* 2001;45(3):251-255.
33. Chen X., Yang C., Chang X., Zang H., Xiao W. Synthesis and characterization of two alkali – metal zinc borates, $\alpha\text{-LiZnBO}_3$ and $\text{Li}_{0.48}\text{Na}_{0.52}\text{ZnBO}_3$. *Solid State Sci.* 2009;11:2086-2092. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2009.08.024.
34. Chen X., Wang K., Chang X., Xiao W. Syntheses and characterization of two alkaline and transition metal orthoborates, LiMBO_3 (M = Zn, Cd). *Solid State Sci.* 2016;52:132-140. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.12.014>
35. Tsuyumoto I., Kihara A. Synthesis, characterization and charge-discharge properties of layer-structure lithium zinc borate, LiZnBO_3 . *Mater. Sci. Appl.* 2013;4:246-249. DOI: 10.4236/msa.2013.44030.
36. Ragupathi V., Krishnaswamy S., Panigrahi P., Subramaniam G., Nagarajan G.S. Spherical LiZnBO_3 : Structural, optical and electrochemical properties. *Mater. Sci. Energy Technol.* 2019;2:267-271. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2018.12.003>
37. Wang H., Wu L., Yi H., Wang B., Wu L., Gua Y., Zhang Y. Abnormal luminescent property of Mn^{2+} in $\alpha\text{-LiZnBO}_3:\text{Mn}^{2+}$. *Dalton Trans.* 2015;44:1427-1434. DOI: 10.1039/c4dt02626h.
38. Tamilarasan S., Reddy M.L.P., Natarajan S., Gopalakrishnan J. Developing intense blue and magenta colors in $\alpha\text{-LiZnBO}_3$: The role of 3d-metal substitution and coordination. *Chem. Asian J.* 2016;11:3234-3240. DOI: 10.1002/asia.201601124.
39. Li A., Xu L., Li C.M., Qian Y. Mesh-like LiZnBO_3/C composites as a prominent stable anode for lithium ion rechargeable batteries. *J. Mater. Chem. A.* 2016;4:5489-5494. DOI: 10.1039/c6ta01624c.
40. Mahajan R., Kumar S., Prakash R., Kumar V. Synthesis and luminescent properties of Sm^{3+} activated lithium zinc borate phosphor. *AIP Conf. Proc.* 2018;2006(1):030045. <https://doi.org/10.1063/1.5051301>
41. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* 1976;A32:751-767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
42. Smith M. High performance pigments. Weinheim, Germany: Wiley-VCH; 2002. 451 p.
43. Blasse G., Grabmaier B.C. A general introduction to luminescent materials. In: *Luminescent Materials*. Berlin; Heidelberg: Springer-Verl.; 1994. 233 P. 1-9. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-642-79017-1>
44. Duan C.J., Delsing A.C.A., Hintzen H.T. Photoluminescence properties of novel red-emitting Mn^{2+} -activated MZnOS (M = Ca, Ba) phosphors. *Chem. Mater.* 2009;21(6):1010-1016. <https://doi.org/10.1021/cm801990r>
45. Shi Y., Wen Y., Que M., Zhu G., Wang Y. Structure, photoluminescent and cathodoluminescent properties of a rare-earth free red emitting $\beta\text{-Zn}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Mn}^{2+}$ phosphor. *Dalton Trans.* 2014;43:2418-2423. <https://doi.org/10.1039/C3DT52405A>
46. Kornilov D.Yu., Gubin S.P. Anodnye materialy na osnove grafena dlya litii-ionnykh akkumulyatorov = [Anode materials based on graphene for lithium-ion batteries]. *Radioelektronika. Nanosistemy. Informatsionnye tekhnologii*. 2016;8(1):39-48. (In Russ.). <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26635176>
47. Morachevskiy A.G., Popovich A.A., Demidov A.I. Perspektivnyye anodnye materialy dlya natrii-ionnykh akkumulyatorov = [Promising anode materials for sodium-ion batteries]. *St. Petersburg polytechnic*

university journal of engineering science and technology. 2018;24(4):185-195. (In Russ.). DOI: 10.18721/JEST.24418.

48. Dong Y.Z., Zhao Y.M., Fu P., Zhou H., Hou X.M. Phase relations of $\text{Li}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{B}_2\text{O}_3$ ternary system and electrochemical properties of LiFeBO_3 compound. *J. Alloys Compds.* 2008;461(1-2):585-590. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.07.099.

49. Wang D., Li H., Shi S., Huang X., Chen L. Improving the rate performance of LiFePO_4 by Fe-site doping. *Electrochim. Acta.* 2005;50(14):2955-2958. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.11.045.

Научная статья

УДК 662.769.21

DOI: 10.37102/0869-7698_2023_227_01_9

EDN: TUUMJC

Получение альтернативного вида топлива на нефтегазоконденсатных месторождениях: водород

И.С. Чемакина✉, Н.А. Девлешова, Е.В. Андрусенко

Ирина Сергеевна Чемакина

младший научный сотрудник

Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

i.s.chemakina@utmn.ru

<https://orcid.org/0000-0002-1745-1735>

Наталья Алексеевна Девлешова

лаборант-исследователь 2 категории

Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

n.a.devleshova@utmn.ru

<https://orcid.org/0000-0001-7844-6131>

Елена Владимировна Андрусенко

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник

Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

e.v.andrusenko@utmn.ru

<https://orcid.org/0000-0003-0588-4960>

Аннотация. Использование любого топлива истощает содержание кислорода в атмосфере, за одним исключением: водород, получаемый из воды. Актуальность исследований водорода как энергоносителя в мире значительно увеличилась, так как современные тенденции к снижению негативного воздействия на окружающую среду, а также текущие проблемы нефтегазовой отрасли стимулируют глобальный переход на возобновляемые источники энергии. Водород как энергоноситель имеет ряд преимуществ перед альтернативными источниками топлива: высокие экологические показатели, длительный срок хранения, а также совместимость со многими видами транспорта. На текущий момент в Российской Федерации нет промышленно реализуемых технологий получения водородного топлива, поскольку практическая реализация подобных проектов традиционно ассоциирована с рядом вызовов как с технологической, так и с экономической точки зрения (отсутствие локально отработанных технологий и высокий уровень капитальных и операционных затрат). Несмотря на это, подобные проекты представляют особый интерес для частных компаний нефтегазового сектора, поскольку продажа водорода может быть рассмотрена как дополнительная возможность для монетизации.

В данном аналитическом обзоре рассмотрены классификация видов водорода по методам получения и особенности обозначенных методов, а также сформулирова-

ны наиболее перспективные технологии для разработки на месторождениях. Выделены проблемы, затрудняющие сегодня развитие проектов по получению водородного топлива в Российской Федерации, а также проведена оценка применимости существующих методов получения водорода к российским практикам. Показано, что особый интерес для России представляют «желтый» и «голубой» виды водорода. Сделан вывод о необходимости дальнейших исследований по проведению пиролиза в пластовой воде и улавливанию и удерживанию углерода при пиролизе метана.

Ключевые слова: водород, водородная энергетика, электролиз воды, пиролиз метана, паровая конверсия метана, газификация угля

Для цитирования: Чемакина И.С., Девлешова Н.А., Андрусенко Е.В. Получение альтернативного вида топлива на нефтегазоконденсатных месторождениях: водород // Вестн. ДВО РАН. 2023. № 1. С. 112–121. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_9.

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержке правительства Тюменской области в рамках реализации Соглашения о предоставлении гранта в форме субсидии некоммерческим организациям № 89-ДОН от 07.12.2020 г.

Original article

Extraction of an alternative type of fuel at the oil/gas-condensate field: hydrogen

I.S. Chemakina, N.A. Devleshova, E.V. Andrusenko

Irina S. Chemakina

Junior Researcher

Tyumen State University, Tyumen, Russia

i.s.chemakina@utmn.ru

<https://orcid.org/0000-0002-1745-1735>

Natalia A. Devleshova

Second Grade Research Assistant

Tyumen State University, Tyumen, Russia

n.a.devleshova@utmn.ru

<https://orcid.org/0000-0001-7844-6131>

Elena V. Andrusenko

Candidate of Science in Chemistry, Senior Researcher

Tyumen State University, Tyumen, Russia

e.v.andrusenko@utmn.ru

<https://orcid.org/0000-0003-0588-4960>

Abstract. The use of any fuel depletes the oxygen content in the atmosphere, with one exception: hydrogen produced from water. The relevance of hydrogen research as an energy carrier in the world has increased significantly, as current trends towards reducing the negative impact on the environment, as well as current problems of the oil and gas industry, stimulate the global transition to renewable energy sources. Hydrogen as a fuel has a number of advantages over alternative energy sources: high environmental performance, long shelf life, as well as compatibility with

many types of transport. Currently, there are no commercially available technologies for producing hydrogen fuel in the Russian Federation, since the practical implementation of such projects is traditionally associated with a number of challenges both from technological and economical point of view (absence of locally proven technologies and high level of capital and operating expenses). Despite this, such projects are of particular interest to private companies in the oil and gas sector since the sale of hydrogen can be considered as an additional opportunity for monetization.

In this analytical review, the classification of hydrogen species by production methods and the features of these methods are considered, as well as the most promising technologies for field development are formulated. The problems hindering the development of hydrogen fuel production projects in the Russian Federation today are highlighted, and the applicability of existing methods of hydrogen production to Russian practices is assessed. It is shown that “yellow” and “blue” hydrogen are of particular interest to Russia. The conclusion is made about the need for further research on pyrolysis in reservoir water and carbon capture and retention during methane pyrolysis.

Keywords: hydrogen, hydrogen energy, electrolysis of water, pyrolysis of methane, steam conversion of methane, coal gasification

For citation: Chemakina I.S., Devleshova N.A., Andrusenko E.V. Extraction of an alternative type of fuel at the oil/gas-condensate field: hydrogen. *Vestnik of the FEB RAS*. 2023;(1):112-121. (In Russ.). http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_9.

Funding. The study was carried out with the financial support of the Tyumen Region as part of the implementation of the Grant Agreement in the form of a grant to non-profit organizations No. 89-DON dated 07.12.2020.

Введение

Водородная энергетика с каждым годом приобретает всю большую популярность ввиду усиления тренда на декарбонизацию в промышленности, истощения легко извлекаемых запасов углеводородов и нерентабельного освоения трудно извлекаемых запасов [1]. Многие нефтегазовые компании заявляют о строительстве установок промышленного назначения и масштаба получения водорода к 2025–2026 гг., однако к данному моменту ни одна из них не запустила вышеупомянутые проекты. Основные трудности для ввода таких установок связаны со слабой изученностью процессов, сложностью транспортировки водорода и улавливания углекислого газа. Водородная энергетика имеет ряд преимуществ: экологичность, эффективность, универсальность (подходит для множества видов транспорта) [2]. Во многих нефтегазовых компаниях получение водорода рассматривается как дополнительный метод монетизации и бизнес-возможность в условиях удорожания нефтяных кейсов и дестабилизации нефтяного рынка, что повышает спрос на новые возможности увеличения экономической эффективности проектов и добывающих активов.

Однако нахождение водорода в свободном виде на Земле ограничено. Как правило, он присутствует в составе вулканических газов, в некоторых породах земной коры, на угольных и нефтегазоносных бассейнах, а также, в следовых количествах, в атмосфере [3]. В связи с этим необходимо развивать технологии его получения. В данной работе рассматривается мировой опыт добычи водорода как энергетического ресурса, а также оценивается применимость данного опыта к российским практикам на нефтегазконденсатных месторождениях, где

присутствуют газообразные углеводороды в виде попутного нефтяного газа либо основного добываемого флюида. Необходимые условия месторождения: развитая инфраструктура, средняя обводненность скважин, присутствие в добываемом флюиде газа без содержания сероводорода. Подобным требованиям в Российской Федерации соответствуют месторождения Ханты-Мансийского и Ямало-Ненецкого автономных округов.

Мировой опыт получения водорода

В зависимости от методов получения и их экологичности водород классифицируют на шесть разновидностей: «зеленый», «желтый», «бирюзовый», «серый», «голубой» и «бурый».

«Зеленый» водород получают с помощью электролиза воды, используя возобновляемые источники энергии: ветрогенераторы, солнечную либо гидроэнергию [4–6]. Под электролизом воды подразумевают ее разложение на кислород и водород при помощи электрического тока. В странах ЕС соотношение «зеленого» водорода и природного газа для обеспечения бытовых потребностей граждан в газотранспортной системе составляет 1:9. Основным ресурсом для получения водорода является озерная или морская вода. К сожалению, в данный момент получение «зеленого» водорода на нефтегазоконденсатных месторождениях в условиях Крайнего Севера затруднено ввиду недостаточных масштабов производства возобновляемых источников энергии [7].

«Желтый» водород получают таким же способом, как и «зеленый», но в качестве источника энергии используют атомные электростанции (АЭС). В перспективе генерация «желтого» водорода может получить широкое распространение в России, поскольку проект его получения разрабатывается компанией «Росатом» и планируется к запуску в 2024 г. [8]. Данный вариант получения не является абсолютно экологичным, так как предполагает тепловое загрязнение.

Получение «бирюзового» водорода предполагает пиролиз метана, т.е. его термическое разложение при повышенной температуре в инертной атмосфере. Продуктами данного процесса являются водород и твердый углерод. Привлекательность этого способа двоякая: во-первых, он не требует технологий улавливания и хранения выбросов, во-вторых, вместо углекислого газа производится дополнительный материал, от продажи которого можно получать дополнительную прибыль [6, 9]. Крупные корпорации изучают возможность реализации процесса пиролиза на нефтегазоконденсатных месторождениях, однако чаще его рассматривают для получения углерода (сажи), нежели как источник водорода [10]. Пиролиз – ключевой процесс нефтехимии ввиду простоты процесса, аппаратурного оформления технологии, универсальности сырьевой базы и технической реализуемости на месторождении. Недостатками данного метода можно считать высокие капитальные затраты на установку и высокую температуру, которая приводит к увеличению операционных затрат и повышенному уровню опасности.

Получение «серого» водорода реализуется путем паровой конверсии метана, который является основным компонентом природного газа. В ходе данного процесса метан нагревается паром в присутствии катализатора, в результате чего образуется синтез-газ (смесь монооксида углерода и водорода). Синтез-газ используется во многих сферах жизнедеятельности: органический синтез, энергетика и др. Реализация паровой конверсии на месторождении возможна ввиду высокой

каталитической активности никелевого катализатора и низких капитальных затрат на установку данной технологии. Паровая конверсия – хорошо отработанный процесс в промышленности. Стоит отметить, что использование данного типа водорода по эмиссии углеводородов сопоставимо с природным газом, вследствие чего применение «серого» водорода в качестве топлива неэкологично [11].

«Голубой» водород получают так же, как и «серый», – паровой конверсией метана совместно с улавливанием и хранением выделившегося углерода. Принято считать данный метод наиболее перспективным по сравнению со всеми остальными ввиду наличия богатой сырьевой базы, значительного опыта предприятий, а также высокого потенциала развития методов получения водорода с помощью мембранных технологий [5, 12].

«Бурый» водород синтезируется с помощью газификации бурого угля, при этом образуется смесь газов: углекислый газ, монооксид углерода, водород, метан, этилен и др. Данный процесс невозможно рассматривать для применения на месторождении нефтегазоконденсатных ввиду несоответствия исходного сырья. Кроме того, такой способ получения водорода оказывает негативное влияние на окружающую среду.

Краткие характеристики видов водорода представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики видов водорода

Источник	Вид водорода	Метод получения	Ресурс
Вода	«Зеленый»	Электролиз	Возобновляемые источники энергии
	«Желтый»		Атомная энергия
Полезные ископаемые	«Бирюзовый»	Пиролиз	Метан
	«Серый»	Паровая конверсия	-«-
	«Голубой»	Паровая конверсия с удерживанием углерода	-«-
	«Бурый»	Газификация	Бурый уголь

Перспективы внедрения технологий добычи водорода в России на месторождениях

Повышенный спрос на водородные энергоносители в мире стимулирует интерес нефтедобывающих компаний к внедрению новых методик получения водорода с целью овладения новым источником прибыли, а также управления рисками в условиях волатильности рынка. В рамках данной работы проведен анализ видов водорода на предмет пригодности для внедрения на российских месторождениях. Критериями для оценки перспективности методов являлись следующие количественные характеристики экологичности процесса: количество прямых выбросов CO₂ и энергоемкость процесса, а также факторы увеличения его себестоимости. Результаты анализа приведены в табл. 2 [13–16].

Как видно из табл. 2, каждый вид водорода обладает рядом преимуществ и недостатков с точки зрения экологичности и рентабельности процесса. Так, водород, получаемый с помощью электролиза, может быть охарактеризован как высокоэкологичный энергоноситель, не требующий дополнительных инвестиций, с одной стороны, однако обладающий высокой себестоимостью – с другой,

Характеристика видов водорода с точки зрения экологичности и рентабельности процесса

Вид	Прямые выбросы CO ₂ , кг CO ₂ /кг H ₂	Минимальное энергопотребление, кДж/моль H ₂	Увеличение себестоимости процесса, %
«Зеленый»	0	286	0
«Желтый»	0	286	0
«Бирюзовый»	0	37	0
«Серый»	8,85	27	20–40
«Голубой»	0	27	20–40
«Бурый»	1780	118,5	0

поскольку подразумевает колоссальные по сравнению с другими методами затраты. Несмотря на то что «серый» и «голубой» виды водорода являются более энергетически выгодными, обязательные для данных видов технологии улавливания углекислого газа влекут за собой увеличение себестоимости процессов до 40 %. Технология получения «бурого» водорода, хоть и является относительно дешевым и хорошо изученным процессом, крайне неблагоприятна для окружающей среды в связи с большим количеством прямых выбросов CO₂ и потому далее не рассматривается. Отдельно стоит отметить, что появление самого экологичного, «зеленого», водорода на месторождениях в России может стать возможным при обеспечении в стране возобновляемых источников энергии. Таким образом, наиболее перспективными видами водорода для получения на нефтегазоконденсатном месторождении могут стать «голубой» и «желтый».

Очевидно, что развитие водородной энергетики влечет за собой интенсивное исследование таких направлений, как добыча водорода в составе газа из недр Земли, подготовка смеси газов, химический процесс, транспортировка получившегося соединения. Подготовка должна учитывать эффективное разделение имеющихся компонентов на фракции, отделение воды от других компонентов. Для пластовой воды требуется полный цикл подготовки: отстаивание, обессоливание, дегазация воды. Для электролиза данные этапы подготовки должны быть полностью осуществимы. Реализацию синтеза водорода на нефтегазоконденсатном месторождении необходимо рассматривать с учетом простоты аппаратуры, высокой конверсии и селективности технологии, условий химического процесса и капитальных и операционных затрат получения водорода. Хранение и транспортировка водорода подразумевает его сжижение до состояния, которое позволит использовать не дорогостоящий трубопровод, а более экономичный вариант – цистерны для железнодорожного транспорта.

«Желтый» водород в перспективе может получить наиболее широкое распространение на российских месторождениях, поскольку его можно получать электролизом пластовой воды, которая извлекается попутно при добыче флюида и источника энергии около месторождений. Предположительно, альтернативой АЭС может выступать либо попутно добываемый газ, либо близлежащие электрические сети, делая данный метод еще более устойчивым.

Как сказано, исходным сырьем в мире для получения «зеленого» и «желтого» водорода является озерная и морская вода. В России для получения рассматриваемых типов водорода можно использовать морскую (океаническую) воду на Крайнем Севере ввиду ее доступности, однако суровый климат предполагает здесь дополнительные капитальные и операционные затраты для оптимальной работы установки. Также рассматривается вариант использования воды рек и озер.

Однако многие водные ресурсы в стране уже используются для нужд человека: генерация электричества (ГЭС), аграрная отрасль, химическая промышленность, быт и др. Вследствие этого пластовая вода, добываемая попутно вместе с углеводородным флюидом, могла бы быть перспективным сырьем для получения «зеленого» и «желтого» водорода. Стоит отметить, что данный тип воды необходимо предварительно подготовить ввиду наличия в ней органических и механических примесей и высокой минерализации. Проблему с примесями любой природы можно решить с помощью подготовки воды прямо на месторождении, данный процесс хорошо изучен и постоянно совершенствуется. Тем не менее требующей дополнительных исследований остается проблема высокой солености пластовой воды. Блок ее подготовки не предполагает аппараты обессоливания воды, так как пресную воду использовать в системе поддержания пластового давления не рекомендуется: порода в ней подвержена разбуханию, и размер пор в ней уменьшается, что негативно сказывается на процессе добычи.

Вопрос о высокой минерализации нуждается в изучении: неподготовленную пластовую воду подвергать электролизу непосредственно на месторождении нельзя, поскольку соли (в частности хлориды), содержащиеся в ней, также могут вступать в процесс разложения электрическим током, что сегодня осложняет процесс не только с точки зрения технологии, но и со стороны капитальных и операционных затрат. В качестве решения проблемы подготовки пластовых вод для электролиза предлагается рассмотреть возможность адаптации технологии обессоливания морской воды, которая уже показала готовность к промышленной реализуемости. В настоящее время для опреснения данного природного объекта применяется два способа: термический [17–19] и мембранный [20–22]. В условиях нефтегазового промысла термическое обессоливание нерентабельно, поскольку операционные затраты на оборудование для дистилляции превышают возможную прибыль при продаже «желтого» водорода, поэтому возможность внедрения подобных технологий подробнее не рассматриваем. Среди мембранных методов удаления анионов из морской воды особое место занимает обратный осмос – процесс пропускания высокоминерализованной воды через полупроницаемые мембраны под воздействием давления, существенно превышающего разницу осмотических давлений обессоленной и минерализованной воды [23]. Несомненно, внедрение методик обратного осмоса для опреснения высокоминерализованных пластовых вод требует высоких затрат электроэнергии для поддержания необходимого давления. Перспективным направлением здесь может стать подача попутно добываемого на месторождении природного газа – побочного продукта нефтедобычи для генерации электроэнергии, способного питать осмотические установки. Внедрение подобного производственного цикла позволит дополнительно снизить углеродный «след» в отрасли, избегая сжигания ПНГ в факельных системах на установке подготовки нефти и газа на месторождении с целью утилизации газа. Таким образом, наиболее капиталоемким вложением при внедрении данной технологии останется содержание осмотической установки.

Кроме того, рассматриваются лабораторные методы, которые требуют дополнительного изучения в практических и промышленных целях. Рассматривается мембранное обессоливание воды с помощью гибридных мембранных материалов нового поколения на основе графена, обладающего незначительной толщиной, сравнимой с толщиной атома, и, как следствие, позволяющего проводить более эффективную водоочистку в сравнении с традиционными полимерными

мембранами [24]. Помимо этого, в работе [25] рассмотрено мембранное обессоливание с помощью других материалов в качестве мембраны, например супергидрофобной поливинилиденфторидной мембраны. Однако принципиально новый физический процесс, лежащий в основе обессоливания, пока не определен. Разработан способ для предотвращения выделения хлора при электролизе: покрытие анода отрицательно заряженным веществом, вследствие чего будет происходить отталкивание ионов хлора (тоже обладающих отрицательным зарядом), тем самым снизится скорость распада металла [26].

«Голубой» водород представляет особый интерес с точки зрения относительной распространенности процесса паровой конверсии метана. Кроме того, возможность углубленной переработки с улавливанием выделяющегося углерода нивелирует главный недостаток этой технологии. Так, к настоящему времени проведены работы по моделированию процесса в специальных программных продуктах в рамках изучения возможности его запуска. Получена модель паровой конверсии природного газа с блоком выделения водорода из синтез-газа, которая позволяет рассчитать материальный и тепловой баланс процесса, а также показатели всех аппаратов в цепочке [27]. К сожалению, опыт применения технологий хранения выделившегося углерода на месторождении еще не внедрен, вследствие чего необходимо усилить поисковую работу, исследования и экспериментальные работы в рамках развития упомянутого направления.

Заключение

Таким образом, получение водорода является интеграцией нескольких технологических процессов: добыча флюида из недр Земли, подготовка к химическому процессу (очистка от примесей, разделение на фазы и др.), синтез водорода, улавливание углекислого газа во время химического процесса и транспортировка водорода. Стадии данного процесса до конца еще не изучены, поскольку практический интерес к получению водорода на месторождении возник не так давно. Еще несколько десятилетий назад адаптация подобных технологий под нефтепромысел представлялась не только нерентабельной, но и технически невыполнимой. Самый неразвитый участок данной технологической цепочки – снижение углеродного следа. Декарбонизация нефтегазовой отрасли является драйвером для адаптации методик получения водородных энергоносителей, однако для развития данного направления требуется большое участие компаний. Актуальным вопросом остается разработка технологий обессоливания пластовой воды, а также снижения эмиссии побочных продуктов – парниковых газов, что требует дальнейших исследований.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Hermesmann M., Müller T.E. Green, Turquoise, Blue, or Grey? Environmentally friendly Hydrogen Production in Transforming Energy Systems // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2022. № 4. P. 1–28.
2. Белый Ю.И., Терегулов Т.Р. Водородная энергетика: преимущества и недостатки // *Вестн. науки и образования*. 2016. № 12 (24). С. 8–10.
3. Гресов А.И., Обжиров А.И., Яцук А.В. К вопросу водородоносности угольных бассейнов Дальнего Востока // *Вестн. Камчат. рег. ассоциации «Учебно-научный центр»*. Серия: Науки о Земле. 2010. № 1 (15). С. 19–32.

4. Сосна М.Х., Масленникова М.В., Крючков М.В., Пустовалов М.В. «Зеленый» и/или «голубой» водород // НефтеГазоХимия. 2020. № 3/4. С. 21–23.
5. Noussan M., Raimondi P.P., Scita R., Hafner M. The Role of Green and Blue Hydrogen in the Energy Transition // A Technological and Geopolitical Perspective. Sustainability. 2021. N 13 (1). P. 1–26.
6. Dvoynikov M., Buslaev G., Kunshin A., Sidorov D., Kraslawski A., Budovskaya M. New Concepts of Hydrogen Production and Storage in Arctic Region // Resources. 2021. N 10 (1). P. 1–18.
7. Барсук Н.Е., Хайдина М.П., Хан С.А. «Зеленый» газ в газотранспортной системе Европы // Газовая промышленность. 2018. № 10 (775). С. 104–109.
8. Попадько Н.В., Рожнятовский Г.И., Дауди Д.И. Водородная энергетика и мировой энергопереход // Инновации и инвестиции. 2021. № 4. С. 59–64.
9. Van Ressen S. The hydrogen solution? // Nature climate change. 2020. № 10. P. 799–801.
10. Бандалетова А.А., Димитриев А.С. Эффективное использование профицита попутного нефтяного газа для нефтегазовых месторождений на примере технологии получения технического углерода // PRO нефть. 2021. Т. 6, № 4. С. 131–137.
11. Лесюкова В.В. Характеристики водорода как топлива и накопителя энергии // Энергетика и цифровая трансформация: Тинчуринские чтения-2021. Казань, 2021. С. 528–531.
12. Дауди Д., Рожняковский Г., Ишмурзин А., Кодряну Н., Попадько Н. Перспективы «голубого» водорода в России // Энергетическая политика. 2021. № 2 (157). С. 34–43.
13. Конопляник А. Чистый водород из природного газа // Корпоративный журнал «Газпром». 2020. № 9. С. 20–29.
14. Водородная энергетика. – <https://www.gazprom.ru/sustainability/environmental-protection/hydrogen> (дата обращения: 12.07.2022).
15. Анализ рынка углерода технического в России // Маркетинговое агентство DISCOVERY Research Group. – https://club.cnews.ru/blogs/entry/analiz_rynka_ugleroda_tehnicheskogo_v_rossii (дата обращения: 12.07.2022).
16. Экологическая эффективность технологии газификации угля на примере Красноярской агломерации / О.В. Тасейко, С.В. Михайлюта, Т.П. Спицына, А.А. Леженин, В.С. Соколов, Р.Г. Хлебоброс // Современные проблемы. Красноярск: Библиотека им. Елены Евдокимовой, 2010. – <https://www.modernproblems.org.ru/ecology/24> (дата обращения: 12.07.2022).
17. Волков В.В., Мчедлишвили Б.В., Ролдугин В.И., Иванчев С.С., Ярославцев А.Б. Мембраны и нанотехнологии // Российские нанотехнологии. Обзоры. 2008. Т. 3, № 11–12. С. 67–99.
18. Лешков И.И. Опреснение соленой воды // Colloquium-journal. 2019. № 22-1 (46). С. 52–53.
19. Кулагин В.А., Ивченко О.А., Кулагина Л.В. Актуальные тенденции развития мембранных технологий // Журн. Сиб. федер. ун-та. Серия: Техника и технологии. 2017. № 10 (1). С. 24–35.
20. Алиева О.О. Технология утилизационного опреснения морской воды // Вестн. науки и образования. 2022. № 1 (121). С. 26–41.
21. Qiblawey H.M., Banat F. Solar thermal desalination technologies // Desalination. 2008. N 220 (1-3). P. 633–644.
22. Mittelman G., Kribus A., Mouchtar O., Dayan A. Water desalination with concentrating photovoltaic/thermal (CPVT) systems // Solar Energy. 2009. N 83 (8). P. 1322–1334.
23. Николенко И.В., Котовская Е.Е., Король И.В. Пути повышения энергетической эффективности при опреснении морской воды по технологии обратного осмоса // Экономика строительства и природопользования. 2017. № 3 (64). С. 80–87.
24. Raza A., Hassan J.Z., Mahmood A., Nabgan W., Ikram M. Recent advances in membrane-enabled water desalination by 2D frameworks: Graphene and beyond // Desalination. 2022. Vol. 531. P. 1–33.
25. Azeem M.A., Lawal D.U., Abdulgader H.A.I., Baroud T.N. Enhanced performance of superhydrophobic polyvinylidene fluoride membrane with sandpaper texture for highly saline water desalination in air-gap membrane distillation // Desalination. 2022. Vol. 528. Art. No. 115603.
26. Макаров В.. Водородное топливо из морской воды: теперь – дешево и просто // ПопМех. 2019. – <https://www.popmech.ru/technologies/news-470412-vodorodnoe-toplivo-iz-morskoy-vody-teper-deshevo-i-prosto>
27. Newborough M., Cooley G. Green hydrogen: The only oxygen and water balanced fuel // Fuel Cells Bull. 2021. N 3. P. 16–19.

REFERENCES

1. Hermesmann M., Müller T.E. Green, Turquoise, Blue, or Grey? Environmentally friendly Hydrogen Production in Transforming Energy Systems. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2022;(4):1-28.

2. Bely Yu.I., Teregulov T.R. Hydrogen energy: advantages and disadvantages. *Bulletin of Science and Education*. 2016;(12(24)):8-10. (In Russ.).
3. Gresov A.I., Obzhairov A.I., Yatsuk A. On the issue of hydrogen content of coal basins of the Far East. *Bulletin of the Kamchatka Regional Association Educational and Scientific Center. Series: Earth Sciences*. 2010;(1(15)):19-32. (In Russ.).
4. Sosna M.H., Maslennikova M.V., Kryuchkov M.V., Pustovalov M.V. “Green” and/or “blue” hydrogen. *Oil and gas chemistry*. 2020;(3-4):21-23. (In Russ.).
5. Noussan M., Raimondi P.P., Scita R., Hafner M. The Role of Green and Blue Hydrogen in the Energy Transition. *A Technological and Geopolitical Perspective. Sustainability*. 2021;(13(1)):1-26.
6. Dvoynikov M., Buslaev G., Kunshin A., Sidorov D., Kraslawski A., Budovskaya M. New Concepts of Hydrogen Production and Storage in Arctic Region. *Resources*. 2021;(10(1)):1-18.
7. Barsuk N.E., Khaidina M.P., Khan S.A. “Green” gas in the gas transportation system of Europe. *Gas industry*. 2018;(10(775)):104-109. (In Russ.).
8. Popadko N.V., Rozhnyatovsky G.L., Daudi D.I. Hydrogen energy and the global energy transition. *Innovations and investments*. 2021;(4):59-64. (In Russ.).
9. Ressen S.V. The hydrogen solution? *Nature climate change*. 2020;(10):799-801.
10. Bandaletova A.A., Dimitriev A.S. Efficient use of the associated petroleum gas surplus for oil and gas fields on the example of carbon black production technology. *Pro OIL*. 2021;6(4):131-137. (In Russ.).
11. Lesyukova V.V. Characteristics of hydrogen as a fuel and energy storage. *Tinchurin Readings-2021 “Energy and digital transformation”*. 2021:528-531. (In Russ.).
12. Daudi D., Rozhnyakovskiy G., Ishmurzin A., Codreanu N., Popadko N. Prospects of “blue” hydrogen in Russia. *Energy Policy*. 2021;(2(157)):34-43. (In Russ.).
13. Konoplyanik A. Pure hydrogen from natural gas. *Gazprom Corporate Magazine*. 2020;(9):20-29. (In Russ.).
14. Hydrogen energy. – <https://www.gazprom.ru/sustainability/environmental-protection/hydrogen> (accessed: 12.07.2022).
15. Analysis of the carbon technical market in Russia. *DISCOVERY Research Group Marketing Agency*. – https://club.cnews.ru/blogs/entry/analiz_rynka_ugleroda_tehnicheskogo_v_rossii (accessed: 12.07.2022).
16. Taseyko O.V., Mikhaylyuta S.V., Spitsyna T.P., Lezhenin A.A., Sokolov V.S., Khlebopros R.G. (eds). Ecological efficiency of coal gasification technology on the example of the Krasnoyarsk agglomeration. *Modern problems*. Krasnoyarsk: Library named after. Elena Evdokimova, 2010. (In Russ.). – <https://www.modernproblems.org.ru/ecology/24> (accessed: 12.07.2022).
17. Volkov V.V., Mchedlishvili B.V., Roldugin V.I., Ivanchev S.S., Yaroslavtsev A.B. Membranes and nanotechnologies. *Russian nanotechnologies. Reviews*. 2008;3(11-12):67-99. (In Russ.).
18. Leshkov I.I. Desalination of salt water. *Colloquium-journal*. 2019;(22-1(46)):52-53. (In Russ.).
19. Kulagin V.A., Ivchenko O.A., Kulagina L.V. Current trends in the development of membrane technologies. *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. 2017;(10(1)):24-35. (In Russ.).
20. Alieva O.O. Technology of utilization desalination of sea water. *Bulletin of Science and Education*. 2022;(1(121)):26-41. (In Russ.).
21. Qiblawey H.M., Banat F. Solar thermal desalination technologies. *Desalination*. 2008;(220(1-3)):633-644.
22. Mittelman G., Kribus A., Mouchtar O., Dayan A. Water desalination with concentrating photovoltaic/thermal (CPVT) systems. *Solar Energy*. 2009;(83 (8)):1322-1334.
23. Nikolenko I.V., Kotovskaya E.E., Korol I.V. Ways to increase energy efficiency during desalination of seawater by reverse osmosis technology. *Economics of construction and environmental management*. 2017;(3(64)):80-87. (In Russ.).
24. Raza A., Hassan J.Z., Mahmood A., Nabgan W., Ikram M. Recent advances in membrane-enabled water desalination by 2D frameworks: Graphene and beyond. *Desalination*. 2022;531:1-33.
25. Azeem M.A., Lawal D.U., Abdulgader H.A.I., Baroud T.N. Enhanced performance of superhydrophobic polyvinylidene fluoride membrane with sandpaper texture for highly saline water desalination in air-gap membrane distillation. *Desalination*. 2022;528:11563.
26. Makarov V. Hydrogen fuel from seawater: now – cheap and simple. *PopMeh*. 2019. – <https://www.popmech.ru/technologies/news-470412-vodorodnoe-toplivo-iz-morskoy-vody-teper-deshevo-i-prosto> (accessed 12.07.2022) (In Russ.).
27. Newborough M., Cooley G. Green hydrogen: The only oxygen and water balanced fuel. *Fuel Cells Bulletin*. 2021;(3):16-19.

Научная статья

УДК 619:579:615.32:633.826

DOI: 10.37102/0869-7698_2023_227_01_10

EDN: UQVPDP

Антибактериальная активность настойки куркумы и йодопирона

С.С. Дикунина✉, Т.В. Миллер

Светлана Сергеевна Дикунина
научный сотрудник
Дальневосточный зональный научно-
исследовательский ветеринарный
институт, Благовещенск, Россия
675005@bk.ru
<http://orcid.org/0000-0003-3176-6490>

Татьяна Викторовна Миллер
кандидат биологических наук,
ведущий научный сотрудник
Дальневосточный зональный научно-
исследовательский ветеринарный
институт, Благовещенск, Россия
tmiller2004@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0002-4409-987X>

Аннотация. В настоящее время одной из серьезнейших проблем в мире является антибиотико-резистентность. Длительное использование антибиотиков для борьбы с возбудителями болезней животных и человека привело к тому, что некоторые бактерии приобрели устойчивость к лекарственным препаратам, поэтому поиск альтернативных методов и средств лечения с применением природных лекарственных веществ является актуальным. Несмотря на то что антимикробные свойства куркумы известны давно, ее действие на отдельные группы бактерий изучено недостаточно. Представленные результаты исследований свидетельствуют о способности 70%-й настойки куркумы и 0,5%-го раствора йодопирона подавлять рост бактерий патогенной микрофлоры *Enterobacter cloacae*, *Proteus mirabilis*, *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas aeruginosa* и имеют большую практическую ценность в ветеринарной дерматологии.

Ключевые слова: куркума, куркумин, йодопирон, йод, антибактериальные свойства, тест-культуры

Для цитирования: Дикунина С.С., Миллер Т.В. Антибактериальная активность настойки куркумы и йодопирона // Вестн. ДВО РАН. 2023. № 1. С. 122–128. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_10.

Antibacterial activity of Turmeric and Iodopyrone tincture

S.S. Dikunina, T.V. Miller

Svetlana S. Dikunina
Researcher
Far Eastern Zonal Scientific Research
Veterinary Institute, Blagoveshchensk,
Russia
675005@bk.ru
<http://orcid.org/0000-0003-3176-6490>

Tatyana V. Miller
Candidate of Sciences in Biology,
Leading Researcher
Far Eastern Zonal Scientific Research
Veterinary Institute, Blagoveshchensk,
Russia
tmiller2004@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0002-4409-987X>

Abstract. Today, one of the most serious problems worldwide is antibiotic resistance. The long-term use of antibiotics to combat pathogens in animals and humans has led to the fact that some bacteria have become resistant to drugs and no longer respond to treatment. Therefore, the search for alternative methods and means of treatment with the use of natural medicinal substances is relevant. Despite the fact that the antimicrobial properties of turmeric have been known for a long time, its effect on certain groups of bacteria has not been studied enough. The presented research results indicate the ability of 70% tincture of turmeric and 0.5% solution of iodopyrone to suppress the growth of bacteria of the pathogenic microflora *Enterobacter cloacae*, *Proteus mirabilis*, *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas aeruginosa* and are of great practical value in veterinary dermatology.

Keywords: turmeric, curcumin, iodopyrone, iodine, antibacterial properties, test cultures

For citation: Dikunina S.S., Miller T.V. Antibacterial activity of Turmeric and Iodopyrone tincture. *Vestnik of the FEB RAS.* 2023;(1):122-128. (In Russ.). http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_10.

Введение

В организме животного ассоциированы сотни видов различных микроорганизмов, они встречаются во многих областях тела, изменяясь лишь количественно. Основными патогенами, которые вызывают бактериальное воспаление кожи у животных, являются *Enterobacter cloacae*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Proteus mirabilis* и *Proteus vulgaris*. Приоритет в лечении местных инфекционных процессов отдается антибиотикам и антисептикам. Основной преградой, препятствующей успеху лечения, является антибиотикорезистентность [1–3].

В мире наблюдается повышенный интерес к использованию лекарственного природного сырья и препаратов на его основе [4–6]. В растениях содержатся ценные биологически активные вещества, оказывающие разностороннее влияние на живой организм, перспективной в этом плане является куркума, в корневище которой содержится желтый краситель – куркумин. Пищевая и лекарственная ценность куркумы связана с высоким содержанием куркуминоидов – гептадиеновых

соединений фенольной природы, в частности производных и близких аналогов оксикоричных кислот. С применением различных методов хроматографии были выделены и идентифицированы три доминирующих куркуминоида (куркумин, дезметоксикуркумин и бисдезметоксикуркумин), а также сесквитерпеновый кетон (ар-гурмерон) [7, 8].

Куркумин считают природным антибиотиком за его противовоспалительные свойства, также он является естественным антисептиком и антибактериальным средством. Один из механизмов противовоспалительного действия куркумина связывают с его способностью блокировать синтез провоспалительной арахидоновой кислоты [8]. Также проявил себя в качестве антисептического средства йод, оказывающий бактерицидное действие в отношении широкого спектра грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов [2]. Поэтому изучение антибактериальных свойств куркумина и йода, проявляющихся при воздействии на отдельные виды патогенной микрофлоры, с целью дальнейшего их применения как природных антибиотиков является актуальным.

Цель исследований – изучить антимикробное действие куркумина и йода на пяти грамотрицательных бактериях, выделенных от больных телят (*Enterobacter cloacae*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Proteus mirabilis* и *Proteus vulgaris*).

Материалы и методы исследований

Для изучения антибактериальных свойств йода и куркумина использовали раствор йодопирона и настойку куркумы в различных разведениях.

В состав 1%-го раствора йодопирона входят активное вещество (йод), вспомогательные вещества (йодид калия, повидон низкомолекулярный, вода очищенная). Непосредственно перед исследованиями готовили 0,1–0,5%-е водные растворы из йодопирона. Полученный образец – темно-коричневого цвета, без запаха. Порошковую форму куркумы настаивали в течение 3 недель на 96%-м этиловом спирте. По истечении этого срока настойку фильтровали, фильтрат разводили в различных концентрациях спирта (40–96 %). Полученный образец имел ярко-желтый цвет, слабоспецифический запах [2, 8].

В качестве тест-культур использовали полевые штаммы бактерий, изолированные от больных телят. Всего исследовано пять видов болезнетворных микроорганизмов: *Enterobacter cloacae*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Proteus mirabilis* и *Proteus vulgaris*.

Для оценки чувствительности бактерий к исследуемым растворам использовали дискдиффузный метод. Суточные культуры тестируемых микроорганизмов, выращенные на питательном агаре, смывали стерильным физиологическим раствором. Бактериальный смыв доводили до плотности, соответствующей 0,5 единицы объема по стандарту МакФарланда. Бактериальную суспензию засеивали «газоном» на поверхность чашки Петри с мясопептонным агаром. Затем чашки подсушивали при комнатной температуре в течение 15 мин. На поверхность среды помещали бумажные диски диаметром 6 мм, предварительно пропитанные приготовленными растворами. После аппликации дисков чашки Петри помещали в термостат сверху дном и инкубировали при температуре 37 °С в течение 24 ч. Антимикробная активность образцов оценивалась по диаметру зон задержки роста тест-культур (в мм) [4].

Результаты и обсуждение

Учет активности препарата всех образцов после инкубации проводили путем измерения зоны задержки роста микроорганизмов в миллиметрах штангенциркулем. Диаметр зон задержки роста меньше 10 мм оценивали как отсутствие антимикробной активности, 10–15 мм – как слабую активность, 15–20 мм – умеренную, 20 мм и более – выраженную.

При оценке задержки роста микроорганизмов установлено, что 0,1 и 0,5%-е водные растворы йодопирона имеют слабую антимикробную активность – к ним относятся тест-культуры *Proteus mirabilis* и *Proteus vulgaris*. Другие культуры показали отсутствие антимикробной активности, так как диаметр зон задержки роста был меньше 10 мм (табл. 1).

Таблица 1

Сравнительный анализ антимикробной активности 0,1–0,5%-го водного раствора йодопирона, $M \pm m$, $P > 0,05$

№ п/п	Тест-культура, мм	Водный раствор йодопирона	
		0,1%-й	0,5%-й
1	<i>Enterobacter cloacae</i>	8,2 ± 0,2	8,7 ± 0,4
2	<i>Escherichia coli</i>	8,0 ± 0,5	8,9 ± 0,3
3	<i>Proteus vulgaris</i>	10,5 ± 0,7	10,8 ± 0,2
4	<i>Proteus mirabilis</i>	10,4 ± 0,6	10,8 ± 0,5
5	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	8,0 ± 0,6	8,1 ± 0,3

При анализе антимикробной активности настойки куркумы в разведениях от 40 до 96 % этилового спирта из исследуемых пяти тест-культур только *Proteus vulgaris*, *Proteus mirabilis* и *Pseudomonas aeruginosa* показали слабую антимикробную активность. Отсутствие антимикробной активности выявили у тест-культур *Enterobacter cloacae* и *Escherichia coli*, так как диаметр зон задержки роста был меньше 10 мм (табл. 2).

Таблица 2

Сравнительный анализ антимикробной активности настойки куркумы в различных концентрациях этилового спирта, $M \pm m$, $P > 0,05$

№ п/п	Тест-культура, мм	Настойка куркумы, %					
		40	50	60	70	80	96
1	<i>Enterobacter cloacae</i> ,	8,0 ± 0,3	8,0 ± 0,3	8,0 ± 0,3	8,0 ± 0,3	8,0 ± 0,3	8,0 ± 0,3
2	<i>Escherichia coli</i>	9,0 ± 0,4	9,0 ± 0,4	9,0 ± 0,4	9,0 ± 0,4	9,0 ± 0,4	9,0 ± 0,4
3	<i>Proteus vulgaris</i>	10,9 ± 0,7	10,9 ± 0,7	10,9 ± 0,7	10,9 ± 0,7	10,9 ± 0,7	10,9 ± 0,7
4	<i>Proteus mirabilis</i>	13,0 ± 0,5	13,0 ± 0,5	13,0 ± 0,5	13,0 ± 0,5	13,0 ± 0,5	13,0 ± 0,5
5	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	12,3 ± 0,5	12,3 ± 0,5	12,3 ± 0,5	12,3 ± 0,5	12,3 ± 0,5	12,3 ± 0,5

Поскольку опытные образцы на основе куркумина и йода рекомендованы для наружного применения, для сравнительного анализа антимикробной активности были выбраны опытные образцы: 70%-я настойка куркумы и 0,5%-й водный раствор йодопирона (рис. 1). Это связано с тем, что наилучшее проникновение в глубокие слои эпидермиса отмечается при использовании 70%-го раствора этилового спирта, чем 95%-го, который оказывает дубящее действие на кожу и слизистые оболочки.

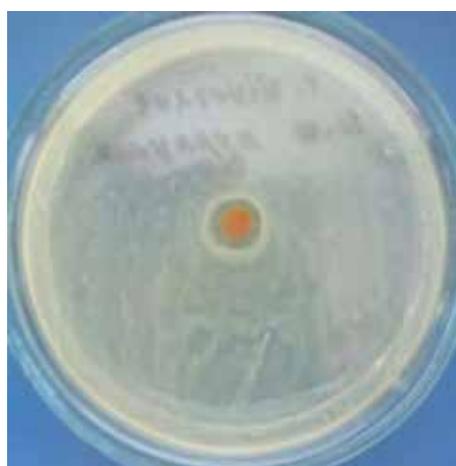
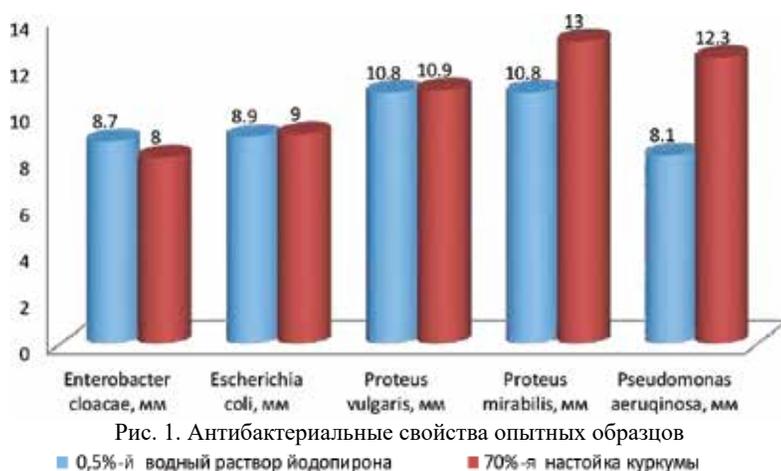


Рис. 2. Задержка роста тест-культуры *Proteus vulgaris*, 70%-я настойка куркумы

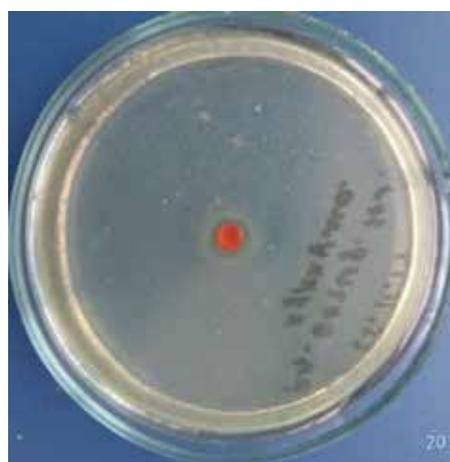


Рис. 3. Задержка роста тест-культуры *Proteus mirabilis*, 70%-я настойка куркумы



Рис. 4. Задержка роста тест-культуры *Pseudomonas aeruginosa*, изолированной от теленка, 70%-я настойка куркумы

В работе представлены результаты изучения антибактериального действия настойки куркумы и 0,5%-го раствора йодопирона. Результаты исследований свидетельствуют о способности куркумина подавлять рост бактерий. Сделан вывод о том, что 70%-я настойка куркумы обладает антибактериальными свойствами (рис. 1–4). Антибактериальная активность йодопирона была выявлена только по двум тест-культурам – *Proteus vulgaris* ($10,8 \pm 0,7$), *Proteus mirabilis* ($10,8 \pm 0,6$).

Заключение

Результаты экспериментов наглядно показали возможность использования 70%-й настойки куркумы в качестве антимикробного препарата при заболеваниях, в патогенезе которых принимают участие такие патогенные микроорганизмы, как *Pseudomonas aeruginosa*, *Proteus mirabilis* и *Proteus vulgaris*. Дальнейшее изучение антибактериальных свойств куркумина в отношении различных штаммов условно-патогенных микроорганизмов является актуальным.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Дикунина С.С., Шульга Н.Н., Котельникова Е.П., Миллер Т.В. Сравнительная антибактериальная эффективность настойки чаги березовой и препарата Бифунгин // Вестн. ДВО РАН. 2021. № 3. С. 124–127.
2. Миллер Т.В., Дикунина С.С., Котельникова Е.П. Оценка антибактериальных свойств настойки чистотела и йодопирона // Теория и практика ветеринарной фармации, экологии и токсикологии в АПК: материалы междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 100-летию кафедры фармакологии и токсикологии СПбГУВМ. СПб., 2021. С. 167–168.
3. Шульга Н.Н., Шульга И.С., Дикунина С.С., Котельникова Е.П. Антибактериальные свойства высшего гриба *Coprinus Comatus* // Ветеринарный врач. 2021. № 1. С. 63–70.
4. Овсепян В., Мартиросян Т. Использование имбиря и куркумы в лечебно-профилактических целях // Евразийский союз ученых. 2020. № 4–5 (73). С. 56–60.
5. Смирнова Т.А., Смирнов Ю.А., Жуховицкий В.Г. Антибактериальная активность куркумы длинной (*curcuma longa* l.) // Традиционная медицина. 2021. № 1 (64). С. 43–49.
6. Фахруллина Г.И., Хакимова Э.И., Ахатова Ф.С., Фахруллин Р.Ф. Изучение антимикробного эффекта наноконтейнеров на основе куркумина и галлуазита // Современные биотехнологии для науки и практики: материалы VI Междунар. конф., посвящ. Дню ДНК-2019 / Первый Санкт-Петербургский гос. мед. ун-т им. акад. И.П. Павлова. СПб., 2019. С. 54–55.
7. Жумакова С.С., Макашева Д.О., Кошетьова Ж.А. Подходы к новым биологически активным синтетическим аналогам куркумина // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XX Междунар. науч.-практ. конф. им. проф. Л.П. Кулева студентов и молодых ученых. Томск, 2019. С. 164–165.
8. Кароматов И.Д., Атамуратова Ш.Т. Противовоспалительные, антиоксидантные, иммуномодулирующие свойства куркумы // Биология и интегративная медицина. 2018. № 2. С. 117–131.

REFERENCES

1. Dikunina S.S., Shulga N.N., Kotelnikova E.P., Miller T.V. Comparative antibacterial efficacy of birch chaga tincture and Befungin preparation. *Vestnik of the FEB RAS*. 2021;(3):124-127. (In Russ.).
2. Miller T.V., Dikunina S.S., Kotelnikova E.P. Evaluation of the antibacterial properties of tincture of celandine and iodopyrone. In: *Theory and practice of veterinary pharmacy, ecology and toxicology in the agro-industrial complex: Proceedings of the international scientific and practical conference dedicated to the 100th anniversary of the Department of Pharmacology and Toxicology, St. Petersburg State University of Medicine, SPb; 2021. P. 167-168. (In Russ.).*
3. Shulga N.N., Shulga I.S., Dikunina S.S., Kotelnikova E.P. Antibacterial properties of the higher fungus *Coprinus Comatus*. *Veterinary doctor*. 2021;(1):63-70. (In Russ.).
4. Hovsepyan V., Martirosyan T. Use of ginger and turmeric for therapeutic and prophylactic purposes. *Eurasian Union of Scientists*. 2020;(4-5(73)):56-60. (In Russ.).
5. Smirnova T.A., Smirnov Yu.A., Zhukhovitsky V.G. Antibacterial activity of curcuma longa (*curcuma longa* l.). *Traditional medicine*. 2021:(1(64)):43-49. (In Russ.).
6. Fakhrullina G.I., Khakimova E.I., Akhatova F.S., Fakhrullin R.F. Study of the antimicrobial effect of nancontainers based on curcumin and halloysite. In: *Modern biotechnologies for science and practice. Collection of materials of the VI International Conference dedicated to DNA Day-2019. FSBEI HE "First*

St. Petersburg State Medical University named after I.I. academician I.P. Pavlova". Saint-Petersburg State Medical University. Academician I.P. Pavlova. SPb; 2019. P. 54-55. (In Russ.).

7. Zhumakova S.S., Makasheva D.O., Koshetova Zh.A. Approaches to new biologically active synthetic analogues of curcumin. In: *Chemistry and chemical technology in the XXI century*. Proceedings of the XX International Scientific and Practical Conference named after Professor L.P. Kulev students and young scientists. Tomsk; 2019. P. 164-165. (In Russ.).

8. Karomatov I.D., Atamuradova Sh.T. Anti-inflammatory, antioxidant, immunomodulatory properties of turmeric. *Biology and integrative medicine*. 2018;(2):117-131.

Научная статья
УДК 633.31.37:57.045:57.017.35
DOI: 10.37102/0869-7698_2023_227_01_11
EDN: ХННВУК

Адаптивность кормовых культур в условиях Камчатского края

А.А. Жданова✉, М.Б. Кочнева

Александра Алексеевна Жданова
кандидат сельскохозяйственных наук,
младший научный сотрудник
Камчатский научно-исследовательский
институт сельского хозяйства, с.
Сосновка, Елизовский р-н, Камчатский
край, Россия
Leksa_11.05@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-8189-4357>

Марина Борисовна Кочнева
старший научный сотрудник
Камчатский научно-
исследовательский институт
сельского хозяйства, с. Сосновка,
Елизовский р-н, Камчатский край,
Россия
Khasbiullina@kamniish.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1057-0838>

Аннотация. Представлены результаты оценки в условиях юго-востока Камчатского края 30 сортов четырех кормовых культур по адаптивности, стрессоустойчивости, компенсаторной способности, индексу фенотипической стабильности и экологической пластичности, рассчитанным по показателю «урожайность зеленой массы». Максимальная среднесортовая урожайность зеленой массы клевера лугового, а следовательно, наибольший индекс условий среды получены в 2015 г. (1-й год пользования) при нетипично малой для региона продолжительности солнечного сияния (–24,7 %) и увеличенном количестве осадков (+48,1 %). Наибольшая продуктивность и индекс условий среды вики яровой, козлятника восточного и люцерны изменчивой отмечены в 2016 г. (2-й год пользования на многолетних культурах) при нетипично высоких для региона сумме активных температур (+22,3 %) и количестве атмосферных осадков (+45,0 %). Наиболее адаптивной и продуктивной кормовой культурой для нестабильного климата является клевер луговой. К адаптивным сортам бобовых и зернобобовых культур с высокой урожайностью зеленой массы, стрессоустойчивостью, компенсаторной способностью, индексом фенотипической стабильности и экологической пластичности относятся: Узуновская 91 (вика яровая), Ялгинский (козлятник восточный), Сарга (люцерна изменчивая), Витязь (клевер луговой).

Ключевые слова: кормовые культуры, вика, козлятник, люцерна, клевер, адаптивность, стрессоустойчивость, экологическая пластичность

Для цитирования: Жданова А.А., Кочнева М.Б. Адаптивность кормовых культур в условиях Камчатского края // Вестн. ДВО РАН. 2023. № 1. С. 129–138. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_11.

Adaptability of forage crops in the conditions of the Kamchatka Territory

A.A. Zhdanova, M.B. Kochneva

Aleksandra A. Zhdanova
Candidate of Sciences in Agriculture,
Junior Researcher
Kamchatka Research Institute of
Agriculture, Sosnovka village, Elizovskiy
district, Kamchatka Territory, Russia
Leksa_11.05@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-8189-4357>

Marina B. Kochneva
Senior Researcher
Kamchatka Research Institute of
Agriculture, Sosnovka village,
Elizovskiy district, Kamchatka
Territory, Russia
Khasbiullina@kamniish.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1057-0838>

Abstract. The results of the evaluation of 30 varieties of four fodder crops in the conditions of the south-eastern region of the Kamchatka Territory in terms of adaptability, stress resistance, compensatory ability, phenotypic stability index and ecological plasticity calculated by the green mass yield indicator are presented. The maximum average yield of the green mass of meadow clover, and consequently the highest index of environmental conditions were obtained in 2015 (the first year of use), with an atypically short duration of sunshine (- 24.7 %) for the region and increased precipitation (+48.1 %). The highest productivity and the index of environmental conditions of spring vetch, Eastern galega and variegated alfalfa were noted in 2016 (the second year of use on perennial crops) with an atypically high amount of active temperatures (+22.3 %) and precipitation (+45.0 %) for the region. The most adaptive and productive fodder crop for an unstable climate is meadow clover. Adaptive varieties of legume crops with high yield of green mass, stress resistance, compensatory ability, phenotypic stability index and ecological plasticity include: spring vetch variety Uzunovskaya 91 (spring vetch), Yalginsky (Eastern galega), Sarga (variegated alfalfa), Vityaz (meadow clover).

Keywords: fodder crops, vetch, galega, alfalfa, clover, adaptability, stress resistance, ecological plasticity

For citation: Zhdanova A.A., Kochneva M.B. Adaptability of forage crops in the conditions of the Kamchatka Territory. *Vestnik of the FEB RAS.* 2023;(1):129-138. (In Russ). http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_11.

Введение

За 2020 г. 87,6 % посевных площадей Камчатского края приходилось на кормовые культуры (16 978 га), из них 18,7 % были под однолетними травами и 75,7 % – под многолетними [1]. При повышении продуктивности полевого кормопроизводства важная роль отводится выбору культуры и сорта, способных обладать адаптивностью и толерантностью к стрессовым факторам среды, эффективно использовать агроклиматические ресурсы региона. Для обеспечения устойчивого функционирования кормопроизводственной отрасли в условиях изменения климатических условий и изменчивого муссонного климата Камчатского края необходимо проводить оценку интродуцированных сортов и расширять зону их допуска [2, 3]. Расширение ассортимента сортов позволит предоставлять выбор сельхозтоваропроизводителям по урожайности и стоимости семенного материала.

Однолетние и многолетние травы, рационально использующие внешние ресурсы (эдафические факторы, солнечную радиацию, естественное увлажнение), являются доступным и стабильным сырьем при производстве кормов [4]. В поле-вом травосеянии наиболее значимыми мерами в улучшении качества кормов является использование бобовых и зернобобовых культур, при этом их способность к фиксации атмосферного азота сокращает потребность в минеральных удобрениях. Многолетние культуры сохраняют структуру почвы, улучшают экологический фон за счет сокращения механизированных обработок [5–7]. На практике подтверждено, что наиболее приспособленными к северным условиям Камчатки являются клевер луговой, горох посевной, люпин белый, люцерна изменчивая, вика посевная яровая; в последние годы на территорию края завозился семенной материал только этих бобовых и зернобобовых культур.

Выбор сорта определяет потенциальную продуктивность. Адаптационная способность сорта – основное условие реализации его продуктивного потенциала по годам пользования вне зависимости от условий среды, так как экологические стрессы могут свести урожайность к минимуму [8, 9]. Повсеместно проводятся исследования адаптационной способности культур и сортов, устойчивости к стрессорам, экологической пластичности [10, 11]. Это предопределяет значимость эколого-адаптивной направленности исследований для условий региона возделывания.

Цель исследования – оценить адаптивную способность однолетних и многолетних кормовых культур и их сортов по параметрам количественной изменчивости, адаптивной способности и экологической пластичности в условиях Камчатского края.

Материал и методы

Исследования проводили на опытных полях Камчатского НИИСХ в 2015–2017 гг. Объекты исследований:

8 сортов вики посевной яровой (*Vicia sativa* L.) – Вера, Луговская 85, Луговская 98 (Всероссийский НИИ кормов), Немчиновская 72, Немчиновская юбилейная, Людмила (Московский НИИСХ «Немчиновка»), Узуновская 91 (Московская СС), Юбилейная 110 (ВНЦ ЗБК);

3 сорта козлятника восточного (*Galega orientalis* Lam.) – Горноалтайский 87 (СибНИИ кормов), Гале (Калужский НИИСХ), Ялгинский (Мордовский НИИСХ);

7 сортов люцерны изменчивой (*Medicago varia* Mart.) – Сарга, Уралочка (Уральский НИИСХ), Находка, Вега, Лада (Московская СС), Марусинская 425 (Моршанская СС), Флора 7 (СибНИИ кормов);

12 сортов клевера лугового (*Trifolium pratense* L.) – Кудесник, Мартум, Витязь, Орфей (ФАНЦ Северо-Востока), Родник Сибири, СибНИИК 10 (СибНИИ кормов), Гефест, Светлячок (НИИСХ Северного Зауралья), Смоленский 29, Новичок, Надежный (Смоленская ГОСХОС), Командор (Приморский НИИСХ).

Коллекцию закладывали на охристой вулканической почве легкого механического состава. В пахотном слое почвы (на 100 г) содержится 5 мг подвижного фосфора, 13,5 мг обменного калия, 6 мг кальция, гидролитическая кислотность 3,8 мг-экв.; рН 5,0.

Обработка почвы общепринятая. Предшественник – картофель. Посев многолетних культур проводили в первой декаде июня 2014 г., однолетних – в первой

декаде июня 2015 г. вручную с междурядьями 15 см, глубина заделки 3–4 см. Минеральные удобрения из расчета $(\text{НРК})_{60}$ вносились под посев, весеннюю подкормку многолетних видов $\text{P}_{60}\text{K}_{60}$ проводили в начале отрастания. Площадь учетной делянки 2 м² с последовательным размещением. Норма высева при 100%-й всхожести, кг/га: вики посевной яровой – 120, козлятника восточного – 20, люцерны изменчивой – 14, клевера лугового – 15. Урожайность зеленой массы учитывали в фазу массового цветения. В работе применялись общепринятые методики.

Определяли урожайность зеленой массы культур среднюю по годам пользования ($Y_{\text{средняя}}$) и общую среднесортную ($Y_{\text{ср}}$) за период испытаний.

Рассчитаны индексы условий среды (I_j) и коэффициент линейной регрессии (экологической пластичности – b_1) по методике S.A. Eberhart и W.A. Russell в изложении В.А. Зыкина [12, 13]:

$$I_j = \sum Y_{\text{сорта } n} / v - \sum \sum Y_{\text{сорта } 1 \dots n} / (L_a \cdot L_b),$$

где $\sum Y_{\text{сорта } n}$ – сумма урожайности всех сортов за расчетный период, v – число степеней свободы, $\sum \sum Y_{\text{сорта } 1 \dots n}$ – суммарная урожайность всех сортов за все годы, L_a – количество сортов, L_b – число лет;

$$b_1 = (\sum Y_{\text{сорта}} \cdot I_j) / \sum I_j^2,$$

где $\sum Y_{\text{сорта}} \cdot I_j$ – сумма произведения урожайности сорта за конкретный период на соответствующую величину индекса условий среды, $\sum I_j^2$ – сумма квадратов индексов условий среды.

Значение адаптивности сортов рассчитывали по Л.А. Животкову с соавт. [14]:

$$\text{Адаптивность} = (Y_{\text{сорта } 1} / Y_{\text{ср в } 1 \text{ год}} + \dots + Y_{\text{сорта } n} / Y_{\text{ср в } L \text{ год}}) / L,$$

где $Y_{\text{сорта } 1}$, $Y_{\text{сорта } n}$ – урожайность сортов в годы испытаний, $Y_{\text{ср в } 1 \text{ год}}$, $Y_{\text{ср в } L \text{ год}}$ – среднесортная урожайность года, L – число лет.

Стрессоустойчивость (СУ) и компенсаторную способность (КС) определяли по методике А.А. Rosielle и J. Hamblin в изложении А.А. Гончаренко [15, 16]. Чем ближе значение стрессоустойчивости к нулю, тем устойчивее сорт. Параметр компенсаторной способности дополняет стрессоустойчивость, чем выше значение КС и ближе стрессоустойчивость к нулю, тем лучше сорт проявляет стрессоустойчивость:

$$\text{СУ} = Y_{\text{min}} - Y_{\text{max}},$$

где Y_{min} и Y_{max} – минимальная и максимальная урожайность сорта:

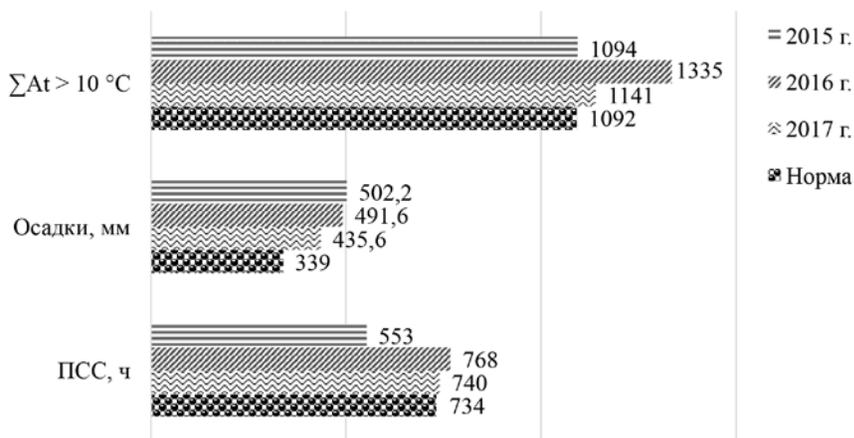
$$\text{КС} = (Y_{\text{min}} + Y_{\text{max}}) / 2.$$

Фактор стабильности (индекс фенотипической стабильности – SF) интересен как мера экологической устойчивости, его определяли по методике D. Lewis [17]:

$$\text{SF} = Y_{\text{max}} / Y_{\text{min}}.$$

Климатические условия в годы проведения исследований были различными по температурному режиму, увлажнению и продолжительности солнечного сияния.

Сумма активных температур выше 10 °C ($\sum At > 10\text{ °C}$) в 2015 г. составила 1094 °C и была на уровне среднееголетних значений (1092 °C), в 2016 и 2017 гг. превысила норму соответственно на 243 и 49 °C. За все периоды активной вегетации наблюдалось превышение нормы (339 мм) количества осадков – на 148,1, 145,0 и 128,5 %. Продолжительность солнечного сияния (ПСС) составляла 75,3, 104,6 и 100,8 % от нормы в 734 ч. Самым пасмурным стал 2015 г., самым теплым и влажным – 2016 г., а 2017 г. в большей степени соответствовал среднееголетнему климатическому режиму. В целом метеорологические условия в периоды активной вегетации культур были разнообразными, что способствовало более разностороннему исследованию (см. рисунок).



Метеоусловия в периоды активной вегетации кормовых культур

Результаты и обсуждение

Наиболее благоприятным для вики посевной, козлятника восточного и люцерны изменчивой стал 2016 г.: сформировалась наибольшая урожайность зеленой массы; сумма активных температур, количество осадков и солнечных дней значительно превышали типичные для региона показатели; индекс условий среды составил, соответственно культурам, 48,0, 14,3 и 14,0.

Наиболее благоприятные условия среды для клевера лугового сложились в 2015 г.: получена максимальная урожайность зеленой массы; индекс условий среды – 97,5; сумма активных температур соответствовала среднееголетним, осадков выпало значительно выше нормы, а солнечных дней было значительно меньше нормы. По всем годам изучения урожайность зеленой массы клевера лугового превышала урожайность вики, козлятника и люцерны (табл. 1).

За период изучения урожайность зеленой массы культур варьировала в пределах, т/га: у вики яровой – от 10,0 до 34,0, козлятника – 13,7–31,0, люцерны – 17,0–48,0, клевера лугового – 40,0–79,0; сортовые различия см. в табл. 2.

Адаптивность, или продуктивные возможности, сорта характеризует его потенциал в годы с различной метеорологической обстановкой. Адаптивность сорта наилучшим образом проявляется в неблагоприятные годы (потенциальная продуктивность – в благоприятные), если она превышает 100 % по всем годам изучения, сорт считается адаптивным. Адаптивными к условиям среды определили сорта вики посевной Юбилейная 110 и Людмила. Потенциально продуктивными –

**Индекс условий среды и средняя урожайность зеленой массы кормовых культур
в Камчатском крае, 2015–2017 гг.**

Культура	Параметр	2015 г.	2016 г.	2017 г.
Вика яровая посевная	I _j	-14,2	14,0	0,2
	Y _{средняя} , т/га	20,3	23,1	21,7
Козлятник восточный	I _j	-17,0	48,0	-31,0
	Y _{средняя} , т/га	18,7	25,2	17,3
Люцерна изменчивая	I _j	-11,4	14,3	-3,0
	Y _{средняя} , т/га	27,6	30,1	28,4
Клевер луговой	I _j	97,5	-54,1	-43,4
	Y _{средняя} , т/га	67,4	52,3	53,3

сорта Немчиновская 72 и Узуновская 91, в среднем их показатель адаптивности превышал 100 %, но по годам пользования (2015–2017) он нестабилен (Немчиновская 72: 79,0, 130,1 и 91,6 %; Узуновская 91: 113,6, 95,4 и 96,2 % соответственно). У козлятника восточного адаптивным определен сорт Ялгинский (127,0 %). Из сортов люцерны по адаптивности выделили сорта Флора 7, Сарга и Уралочка (122,5–148,6 %). Из сортов клевера адаптивные: Орфей, Кудесник, Мартум, Светлячок и Витязь (106,7–115,4 %), Командор – потенциально продуктивный (в среднем 105,3 %, но по годам пользования значения адаптивности составили 94,9, 80,4 и 140,6 %).

Стрессоустойчивость отражает колебания урожайности сорта по годам испытаний, чем ближе значение к нулю, тем выше устойчивость к стресс-факторам. При этом устойчивые сорта, как правило, в среднем менее урожайны в нестрессовых условиях, поэтому важно рассматривать СУ совместно с компенсаторной способностью. КС отражает продуктивность сорта в стрессовых и нестрессовых условиях произрастания; чем выше значение, тем больше соответствие генотипа условиям среды. Основная часть сортов с высокой КС обладала низкой СУ: сорта вики посевной Людмила и Юбилейная 110, люцерны – Уралочка и Флора 7, клевера – Мартум и Орфей. Высокие компенсаторную способность и стрессоустойчивость выявили на сортах: вики посевной – Узуновская 91 (КС = 22,0 т/га, СУ = -2,0 т/га), козлятника – Ялгинский (КС = 26,9 т/га, СУ = -8,2 т/га), люцерны – Сарга (КС = 37,8 т/га, СУ = -0,5 т/га), клевера – Витязь (КС = 65,3 т/га, при сниженной СУ = -10,6 т/га).

Индекс фенотипической стабильности позволяет оценивать норму реакции сорта в изменчивых условиях, при SF = 1 признак максимально стабилен, генотип идеально устойчив по фенотипу, среда оказывает наименьшее влияние на сорт. Чем большее отклонение SF от единицы, тем ниже стабильность. Максимальной фенотипической стабильностью обладали сорта люцерны Сарга и Вега 87 (SF = 1), снижена устойчивость у сортов вики посевной Узуновская 91, люцерны Марусинская 425 (SF = 1,1) и клевера лугового Витязь и Новичок (SF = 1,2). У сортов козлятника восточного в сравнении с сортами других культур SF снижен до 1,4 (Ялгинский и Горноалтайский 87).

Коэффициент экологической пластичности (b_i) отражает отзывчивость сорта на изменения среды произрастания, если значение показателя близко или равно

**Урожайность зеленой массы и параметры адаптивной способности,
экологической пластичности кормовых культур в Камчатском крае, 2015–2017 гг.**

Сорт	Урожайность, т/га		Адаптив- ность, %	СУ, т/га	КС, т/га	SF	b _i
	средняя	пределы					
Вика посевная яровая							
Вера	16,8	10,0–28,0	79,4	–18,0	19,0	2,8	–5,56
Луговская 85	17,3	15,0–19,0	80,0	–4,0	17,0	1,3	0,34
Немчиновская юбилейная	19,5	12,0–24,0	91,2	–12,0	18,0	2,0	–4,24
Луговская 98	21,7	10,0–30,0	98,4	–20,0	20,0	3,0	5,40
Немчиновская 72	22,0	16,0–30,0	100,2	–14,0	23,0	1,9	4,96
Узуновская 91	22,0	21,0–23,0	101,7	–2,0	22,0	1,1	–0,36
Юбилейная 110	26,7	20,0–30,0	122,1	–10,0	25,0	1,5	3,58
Людмила	27,3	23,0–34,0	125,2	–11,0	28,5	1,5	3,89
Y _{cc}	21,7	10,0–34,0					
Козлятник восточный							
Горноалтайский 87	17,1	15,0–21,0	84,1	–6,0	18,0	1,4	0,78
Гале	18,2	13,7–23,5	88,8	–9,8	18,6	1,7	1,14
Ялгинский	25,8	22,8–31,0	127,0	–8,2	26,9	1,4	1,07
Y _{cc}	20,4	13,7–31,0					
Люцерна изменчивая							
Вега 87	17,3	17,0–17,5	60,3	–0,5	17,3	1,0	–0,20
Марусинская 425	20,5	20,0–21,0	71,5	–1,0	20,5	1,1	0,36
Лада	22,8	17,5–28,0	78,9	–10,5	22,8	1,6	3,91
Находка	25,0	19,0–30,0	86,6	–11,0	24,5	1,6	3,97
Флора 7	34,9	29,0–44,0	122,5	–15,0	36,5	1,5	–5,22
Сарга	37,8	37,5–38,0	131,7	–0,5	37,8	1,0	0,16
Уралочка	42,8	37,5–48,0	148,6	–10,5	42,8	1,3	3,90
Y _{cc}	28,7	17,0–48,0					
Клевер луговой							
СибНИИК 10	49,0	40,5–64,0	84,0	–23,5	52,3	1,6	1,54
Новичок	50,0	46,0–54,0	87,3	–8,0	50,0	1,2	0,42
Родник Сибири	51,3	45,0–59,0	89,2	–14,0	52,0	1,3	0,76
Надежный	53,8	40,0–66,5	93,0	–26,5	53,3	1,7	1,24
Гефест	53,8	45,0–66,5	92,9	–21,5	55,8	1,5	1,28
Смоленский 29	54,2	42,5–64,0	93,9	–21,5	53,3	1,5	0,95
Командор	60,3	42,0–75,0	105,3	–33,0	58,5	1,8	0,50
Орфей	61,7	55,0–74,0	106,7	–19,0	64,5	1,3	1,26
Кудесник	62,5	50,0–72,5	108,6	–22,5	61,3	1,5	0,97
Мартум	64,7	55,0–79,0	111,6	–24,0	67,0	1,4	1,48
Светлячок	65,0	41,0–79,0	112,1	–38,0	60,0	1,9	1,56
Витязь	65,7	60,0–70,6	115,4	–10,6	65,3	1,2	0,04
Y _{cc}	57,7	40,0–79,0					

Примечание. СУ – стрессоустойчивость, КС – компенсаторная способность, SF – индекс фенотипической стабильности, b_i – коэффициент экологической пластичности.

единице ($b_i \approx 1$), сорт считается пластичным к изменениям условий произрастания. Наилучшие результаты проявили сорта: козлятника восточного – Ялгинский ($b_i = 1,07$), клевера лугового – Кудесник (0,97) и Смоленский 29 (0,95). Также экологически пластичными определили сорта: козлятника восточного Горноалтайский 87 (0,78) и Гале (-1,14), клевера лугового Родник Сибири (0,76) и Надежный (1,24). Из сортов вики посевной и люцерны изменчивой экологически пластичных не выявили.

Если значение коэффициента экологической пластичности значительно больше единицы ($b_i \gg 1$), сорта относят к интенсивному типу, они более требовательны к уровню агротехники, чем выше значение коэффициента, тем выше отзывчивость на хорошие условия. К данному типу относятся сорта: вики посевной – Юбилейная 110, Людмила, Немчиновская 2 и Луговская 72 ($b_i = 3,58-5,40$), люцерны – Уралочка, Лада и Находка (3,90–3,97) и клевера – Орфей, Гефест, Мартум, СибНИИК 10 и Светлячок (1,26–1,56). Если $b_i \ll 1$, то сорта относят к экстенсивному типу, они слабее реагируют на изменения условий. В эту категорию попадают сорта: вики – Луговская 85, Узуновская 91, Немчиновская юбилейная и Вера (b_i от 0,34 до -5,56), люцерны – Марусинская 425, Сарга, Вега 87 и Флора 7 (от 0,36 до -5,22), клевера – Командор, Новичок и Витязь (от 0,50 до 0,04).

Заключение

Наиболее адаптивной и продуктивной кормовой культурой в условиях Камчатского края является клевер луговой.

Адаптивными к условиям среды определили сорта: вики посевной – Юбилейная 110 и Людмила (122,1 и 125,2 %), козлятника восточного – Ялгинский (127,0 %), люцерны изменчивой – Флора 7, Сарга и Уралочка (122,5, 131,7 и 148,6 %), клевера лугового – Орфей, Кудесник, Мартум, Светлячок и Витязь (106,7–115,4 %).

К адаптивным сортам бобовых и зернобобовых культур, отличающимся высокой урожайностью зеленой массы, стрессоустойчивостью, надлежащими компенсаторной способностью, индексом фенотипической стабильности и экологической пластичностью, относятся: вика яровая, сорт Узуновская 91 ($Y = 22,0$ т/га, адаптивность = 101,7 %, $CU = -2,0$, $SF = 1,1$, $b_i = -0,36$); козлятник восточный, сорт Ялгинский ($Y = 25,8$ т/га, адаптивность = 127,0 %, $CU = -8,2$ т/га, $SF = 1,4$, $b_i = 1,07$); люцерна изменчивая, сорт Сарга ($Y = 37,8$ т/га, адаптивность = 131,7 %, $CU = -0,5$ т/га, $SF = 1,0$, $b_i = 0,16$); клевер луговой, сорт Витязь ($Y = 65,7$ т/га, адаптивность = 115,4 %, $CU = -10,6$ т/га, $SF = 1,2$, $b_i = 0,04$).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Камчатский статистический ежегодник. 2021. Петропавловск-Камчатский: Камчатстат, 2021. 275 с.
2. Leisner C. Review: Climate change impacts on food security – focus on perennial cropping systems and nutritional value // *Plant Sci.* 2020. April. Vol. 293. 110412. doi.org/10.1016/j.plantsci.2020.110412.
3. Harmini H., Fanindi A. Adaptation strategy of forage crops to climate change // *Wartazoa: Indonesian Bull. Anim. Vet. Sci.* 2020. Vol. 30, N 4. P. 201–210. doi.org/10.14334/wartazoa.v30i4.2544 (дата обращения: 05.02.2022).
4. Maruthi V., Pankaj P., Patil B. Fodder crops production and management // *Sustainable Livelihoods and Adaptation to Climate Change (SLACC)*. Hyderabad, India: Centre for Natural Resource Management

National Institute of Rural Development and Panchayati Raj Ministry of Rural Development, Government of India, 2019. Chap. 15. P. 124–134.

5. Сапрыкин С.В., Золотарев В.Н., Иванов И.С. и др. Научные основы селекции и семеноводства многолетних трав в Центрально-Черноземном регионе России. Воронеж: Воронеж. обл. тип. – изд-во им. Е.А. Болховитинова, 2020. 495 с. ISBN 978-5-4420-0836-4.

6. Никулин А.Б. Формирование укосных травостоев с козлятником восточным сорта Кривич в условиях Ленинградской области // Изв. СПб. ГАУ. 2021. № 2. С. 9–17. DOI: 10.24412/2078-1318-2021-2-9-17.

7. Avcı S. Potential impact of annual forage legumes on sustainable cropping systems in Turkey // Sustainable Agriculture Reviews. Vol. 51 / eds P. Guleria, V. Kumar, E. Lichtfouse. Cham: Springer, 2021. P. 97–118. https://doi.org/10.1007/978-3-030-68828-8_4.

8. Бочарникова Н.И., Жученко А.А. Адаптивный потенциал кормовых растений и его использование // Многофункциональное адаптивное кормопроизводство: средообразующие функции кормовых растений и экосистем. Вып. 1 (49) / под ред. В.М. Косолапова, И.А. Трофимова, Н.И. Георгиади / ВНИИ кормов им. В.П. Вильямса. М.: Угрешская тип., 2014. С. 39–43.

9. Чувилина В.А. Состояние кормопроизводства на Сахалине: проблемы и перспективы развития // Междунар. науч.-исслед. журн. 2016. № 11-5. С. 57–60. <https://research-journal.org/agriculture/sostoyanie-kormoproizvodstva-na-saxaline-problemy-i-perspektivy-razvitiya/> (дата обращения: 07.02.2022.). doi.org/10.18454/IRJ.2016.53.054.

10. Гончаренко А.А. Сравнительная оценка адаптивного потенциала сортов зерновых культур и задачи селекции // Селекция растений: прошлое, настоящее и будущее: сб. материалов I Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием, Белгород, 24–26 ноября 2016 года. Белгород: Белгород, 2017. С. 42–45.

11. Kosev V., Vasileva V., Kaya Y. Ecological stability of quantitative signs in white lupin varieties // Intern. J. Innovative Approaches in Agricultural Research. Pleven, Bulgaria, 2019. Vol. 3 (1). P. 67–80. DOI: 10.29329/ijjaar.2019.188.7.

12. Eberhart S.A., Russell W.A. Stability parameters for comparing varieties // Crop Sci. 1966. Vol. 6, N 1. P. 36–40.

13. Зыкин В.А., Белан И.А., Юсов В.С., Исламгулов Д.Р. Методика расчета и оценки параметров экологической пластичности сельскохозяйственных растений. Уфа: Башкир. ГАУ, 2011. 99 с. ISBN 978-5-7456-0275-7.

14. Животков Л.А., Морозова З.А., Секутаева Л.И. Методика выявления потенциальной продуктивности и адаптивности сортов и селекционных форм озимой пшеницы по показателю урожайности // Селекция и семеноводство. 1994. № 2. С. 3–6.

15. Rosielle A.A., Hamblin J. Theoretical aspects of selection for yield in stress and non-stress environments // Crop Sci. 1981. Vol. 21, N 6. P. 943–946.

16. Гончаренко А.А. Об адаптивности и экологической устойчивости сортов зерновых культур // Вестн. РАСХ. 2005. № 6. С. 49–53.

17. Lewis D. Gene-environment interaction: A relationship between dominance, heterosis, phenotypic stability and variability // Heredity. 1954. Vol. 8. P. 333–356.

REFERENCES

1. Kamchatskij statisticheskiy ezhegodnik. 2021 = [Kamchatka Statistical Yearbook. 2021]. Petropavlovsk-Kamchatsky: Kamchatstat; 2021. 275 p. (In Russ.).

2. Leisner C. Review: Climate change impacts on food security- focus on perennial cropping systems and nutritional value. *Plant Sci.* 2020;293:110412. doi.org/10.1016/j.plantsci.2020.110412.

3. Harmini H., Fanindi A. Adaptation strategy of forage crops to climate change. *Wartazoa. Indonesian Bull. Anim. Vet. Sci.* 2020;30(4):201-210. doi.org/10.14334/wartazoa.v30i4.2544.

4. Maruthi V., Pankaj P., Patil B. Fodder crops production and management. In: *Sustainable Livelihoods and Adaptation to Climate Change (SLACC)*. Hyderabad, India: Centre for Natural Resource Management National Institute of Rural Development and Panchayati Raj Ministry of Rural Development, Government of India; 2019. Chap. 15. P. 124-134.

5. Saprykin S.V., Zolotarev V.N., Ivanov I.S. et al. Nauchnye osnovy` selekcii i semenovodstva mnogoletnix trav v Central'no-Chernozemnom regione Rossii = [Scientific bases of breeding and seed production

of perennial grasses in the Central Chernozem region of Russia]. Voronezh: Voronezh region print. house (Publ. house n.a. E.A. Bolxovitinov); 2020. 495 p. ISBN 978-5-4420-0836-4. (In Russ.).

6. Nikulin A.B. Formirovanie ukosny`x travostoev s kozlyatnikom vostochny`m sorta Krivich v usloviyax Leningradskoj oblasti = [The formation of mowing grass stands with eastern goat of the Krivich variety in the conditions of the Leningrad region]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*. 2021;(2):9-17. DOI: 10.24412/2078-1318-2021-2-9-17. (In Russ.).

7. Avcı S. Potential impact of annual forage legumes on sustainable cropping systems in Turkey. In: *Guleria P., Kumar V., Lichtfouse E.* (eds). *Sustainable Agriculture Reviews*. Vol. 51. Cham: Springer; 2021. P. 97-118. https://doi.org/10.1007/978-3-030-68828-8_4.

8. Bocharnikova N.I., Zhuchenko A.A. Adaptivny`j potencial kormovy`x rastenij i ego ispol`zovanie = [Adaptive potential of forage plants and its use]. In: *Kosolapov V.M., Trofimov I.A., Georgiadi N.I.* (ed.). *Mnogofunkcional`noe adaptivnoe kormoproizvodstvo: sredobrazuyushhie funkcii kormovy`x rastenij i ekosistem*. Vol. 1 (49). Moscow: Ugreshskaya print. house; 2014. P. 39-43. (In Russ.).

9. Chuvilina V.A. Sostoyanie kormoproizvodstva na Saxaline: problemy` i perspektivy` razvitiya. *Intern. Res. J.* 2016;(11-5):57-60. Available from: <https://research-journal.org/agriculture/sostoyanie-kormoproizvodstva-na-saxaline-problemy-i-perspektivy-razvitiya/> (07.02.2022.). doi.org/10.18454/IRJ.2016.53.054. (In Russ.).

10. Goncharenko A.A. Sravnitel`naya ocenka adaptivnogo potenciala sortov zernovy`x kul`tur i zadachi selekcii = [Comparative assessment of the adaptive potential of grain varieties and breeding tasks]. In: *Selekciya rastenij: proshloe, nastoyashhee i budushhee*: Abstr. I All-Russian scientific-practical conf. with international participation, Belgorod, 24–26 Nov. 2016. Belgorod: Publ. house Belgorod; 2017. P. 42-45. (In Russ.).

11. Kosev V., Vasileva V., Kaya Y. Ecological stability of quantitative signs in white lupin varieties. *Intern. J. Innovative Approaches in Agricultural Res.* Pleven, Bulgaria, 2019;3(1):67-80. DOI: 10.29329/ijjaar.2019.188.7.

12. Eberhart S.A., Russell W.A. Stability parameters for comparing varieties. *Crop Sci.* 1966;6(1): 36–40.

13. Zykin V.A., Belan I.A., Yusov V.S., Islamgulov D.R. Metodika rascheta i ocenki parametrov ekologicheskoy plastichnosti sel`skohozyajstvennyh rastenij. Ufa: Bashkir State Agrarian Univ.; 2011. 99 p. ISBN 978-5-7456-0275-7. (In Russ.).

14. Zhivotkov L.A., Morozova Z.A., Sekutaeva L.I. Metodika vyyavleniya potencial`noj produktivnosti i adaptivnosti sortov i selekcionnyh form ozimoy pshenicy po pokazatelyu urozhajnost`. *Selekciya i semenovodstvo*. 1994;(2):3-6. (In Russ.).

15. Rosielle A.A., Hamblin J. Theoretical aspects of selection for yield in stress and non-stress environments. *Crop Sci.* 1981;21(6):943-946.

16. Goncharenko A.A. Ob adaptivnosti i ekologicheskoy ustojchivosti sortov zernovyh kul`tur. *Vestnik Rossijskoj akademii sel`skohozyajstvennyh nauk*. 2005;(6):49-53. (In Russ.).

17. Lewis D. Gene-environment interaction: A relationship between dominance, heterosis, phenotypic stability and variability. *Heredity*. 1954;8:333-356.

Научная статья

УДК 556.423

DOI: 10.37102/0869-7698_2023_227_01_12

EDN: XRPLTZ

Освоение острова Русский (Японское море) и необходимость возведения искусственного канала бухта Новик – Уссурийский залив

Т.Р. Кильматов

Талгат Рустемович Кильматов

доктор физико-математических наук, профессор

Морской государственный университет, Дальневосточный федеральный университет,
Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичёва ДВО РАН, Владивосток
talgat_k@mail.ru

<http://orcid.org/0000-0002-0574-1452>

Аннотация. Обсуждается необходимость соединения ктовой части бухты Новик о-ва Русский с Уссурийским заливом искусственным каналом. Цель – обеспечение экологической устойчивости бухты Новик с помощью дополнительной интенсификации водообмена с прилегающими акваториями для компенсации антропогенной нагрузки вследствие урбанизации о-ва Русский. Приводятся аргументы и количественные оценки объема циркуляции.

Ключевые слова: о-в Русский (Японское море), бухта Новик, экологическая устойчивость, искусственный подземный канал

Для цитирования: Кильматов Т.Р. Освоение острова Русский (Японское море) и необходимость возведения искусственного канала бухта Новик – Уссурийский залив // Вестн. ДВО РАН. 2023. № 1. С. 139–144. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_12.

Финансирование. Работы выполнялись по теме государственного задания «Исследование и мониторинг климатически активных веществ, явлений и процессов в дальневосточных морях и их прибрежных зонах», регистрационный номер 122110700009-1.

Rusky Island (Sea of Japan) urbanization and the necessity to build an artificial channel between Novik and Ussuri Bays

T.R. Kilmatov

Talgat R. Kilmatov

Doctor of Sciences in Physics and Mathematics, Professor

Marine State University, Far Eastern Federal University, V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, Vladivostok, Russia

talgat_k@mail.ru

<http://orcid.org/0000-0002-0574-1452>

Abstract. The necessity of connecting the apex part of the Novik Bay of Rusky Island with the Ussuri Bay by an artificial channel is discussed. The goal is to increase the water flow and to increase water exchange for the environmental sustainability of Novik Bay. Quantitative estimates of the increase in circulation to compensate for the growth of anthropogenic load due to further urbanization of the Rusky Island are given.

Keywords: Rusky Island (Sea of Japan), Novik Bay, environmental sustainability, artificial underground channel

For citation: Kilmatov T.R. Rusky Island (Sea of Japan) urbanization and the necessity to build an artificial channel between Novik and Ussuri Bays. *Vestnik of the FEB RAS*. 2023;(1):139-144. (In Russ.). http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_12.

Funding. The works were carried out under the subject of the state assignment “Studies and monitoring of the climate-active substances, phenomena and processes in the Far-Eastern seas and its coastal areas”, Reg. No. 122110700009-1.

Развитие Владивостока и сохранение прилегающих акваторий

Последнее десятилетие город Владивосток активно развивается в направлении урбанизации о-ва Русский. Это связано с построением моста на остров, кампуса Дальневосточного федерального университета, Океанариума. Обсуждается дальнейшее освоение острова, площадь которого сравнима с площадью Владивостока. В планах – создание второго моста через о-в Елены, дополнительных дорог, расширение строительства.

Принципиальным вопросом в развитии города-порта является экологическая устойчивость прилегающих к нему акваторий. Кроме создания очистительных сооружений здесь требуется учет особенностей циркуляции, изрезанности береговой черты бухтами со стороны Уссурийского и Амурского заливов. Чем уже и протяженной бухта, тем более она закрытая и тем затруднительнее ее естественная циркуляция; как следствие, при прочих равных условиях водообмен здесь ограничен. В этом ряду особое место занимает бухта Новик о-ва Русский, внешне напоминающая реку шириной и глубиной порядка 1 км и 10 м соответственно, которая входит вглубь острова примерно на 12 км (см. рисунок).

В настоящее время данная акватория находится в сложном экологическом состоянии вследствие антропогенного давления, которое в процессе урбанизации о-ва Русский будет только возрастать. Ниже излагается авторская точка зрения относительно путей решения этой проблемы с минимальным количеством узкоспециальных терминов и формул, чтобы

привлечь к обсуждению большее количество участников. Узкоспециальные вопросы и расчеты – в ссылках на литературу.

Современное экологическое состояние бухты Новик

Немногочисленные прямые наблюдения за донной биотой, биологическими, химическими параметрами бухты [1–3] показывают проблемное состояние экосистемы бухты Новик. Отмечается летний дефицит концентрации растворенного кислорода в придонных водах, в том числе гипоксия в прилегающих к городу акваториях (Амурский залив, прол. Босфор Восточный) [4, 5]. Отрицательные показатели производства кислорода на глубине свидетельствуют о недостаточных циркуляции и перемешивании вод.

Для бухты Новик ситуация еще критичнее. В настоящее время в кутовой ее части в летний период уже без научной аппаратуры отмечаются запах гниения и низкая прозрачность воды. Это косвенно демонстрирует недостаточность циркуляции и притока воды в бухту. Потоковый обмен воды между бухтой Новик и Амурским заливом не компенсирует современного антропогенного давления на бухту с точки зрения экологического баланса. Безусловно, важную роль в компенсации антропогенного давления играют очистительные сооружения во всех прилегающих к бухте поселениях (см. рисунок), но даже стопроцентное очищение и слив чистой пресной воды приводят к нарушению соленосного баланса акватории. В частности, с 2013 г. в кутовую часть бухты ежедневно поступает более 10^2 м^3 пресной воды из коллекторных очистительных сооружений Дальневосточного федерального университета.

Сезонный муссон как ежегодный компенсатор антропогенного воздействия на Амурский и Уссурийский заливы и особенность самоочищения бухты Новик

Акватория зал. Петра Великого и г. Владивосток находятся под воздействием хорошо выраженных муссонных ветров (весенне-летний южный влажный морской ветер и осеннее-зимний континентальный сухой воздух от ветров северных направлений). Для Владивостока это является благоприятным «вентилятором», обеспечивающим естественное самоочищение воздуха над городом. Расположение зал. Петра Великого таково, что генеральное направление выхода из залива – в Японское море, на юг. Северный ветер в Амурском и Уссурийском заливах создает дрейфовое течение в направлении выноса поверхностных вод из залива с компенсацией унесенного объема свежими водами Японского моря. В частности, количественная модельная оценка показывает [6, 7], что в осенне-зимний сезон до периода ледостава северный ветер со скоростью порядка 10 м/с создает дрейфовый поток из Амурского залива, и в течение двух недель происходит обновление вод в прилегающей к Владивостоку части залива. В этот период ранней осенью наблюдаются резкое охлаждение и увеличение прозрачности воды в заливах. Резюмируя сказанное, можно заключить, что Амурский и Уссурийский заливы благодаря своему географическому положению имеют природный механизм обновления и самоочищения вод в масштабе годового цикла в осенний период.

Для бухты Новик этот механизм самоочищения не действует. Бухта Новик о-ва Русский имеет географическое расположение входной части в Амурский залив в генеральном направлении на север. В этом случае осенний муссон «работает» на нагон в кутовой части, повышение уровня моря, т.е. на «запирание» вод. В летний период южный муссон имеет слабую эффективность вследствие блокировки ветров сопками о-ва Русский. Одновременно летом южный ветер создает нагон в Амурском заливе, и превышение уровня воды в нем также частично затрудняет выход вод из бухты Новик.

Подтверждение слабой циркуляции воды в бухте Новик демонстрируют обобщенные натурные наблюдения [7]: значительный перепад солености и температуры поверхностного



Остров Русский, бухта Новик и прилежащие акватории; Н – жилые постройки на побережье бухты; а-в – существующий канал между островами Русский и Елены; А-В – схематическое расположение подземного канала между бухтой Новик и Уссурийским заливом

слоя воды между входной и кутовой частями бухты. Отметим также, что в настоящее время прямые натурные наблюдения по общей циркуляции бухты Новик не производились, давались только косвенные оценки на основе контактных наблюдений полей термогалинных характеристик [7–9], дистанционного мониторинга [10], математического моделирования [6, 11, 12].

Соединение бухты Новик с Уссурийским заливом с помощью канала для усиления рециркуляции и экологической устойчивости

Ниже выносятся на обсуждение проект соединения каналом (см. рисунок, *AB*) кутовой части бухты Новик с Уссурийским заливом через узкий перешеек о-ва Русский. Цель проекта – усиление рециркуляции воды в бухте, приток свежей воды из заливов, устранение застойных явлений. Оценки показывают, что за счет разности уровней нагонов [6, 11], приливной составляющей [8] по разные стороны канала порядка 1–10 см обеспечивается скорость воды в канале 10–100 см/с.

Представляется более целесообразным реализовывать проект в виде подземного тоннеля, чем классического открытого канала. Во-первых, инженерные соображения. Со стороны Уссурийского залива высота перешейка порядка 30 м, там проходит автомобильная магистраль – экономия на объеме земляных работ. Это «высокогорная» часть перешейка для подземной части канала со стороны Уссурийского залива имеет ширину около 1 км. Часть канала со стороны бухты Новик, где высота перешейка не более 10 м, проще сделать открытой, это порядка 1,5–2 км. Со стороны бухты Новик желательно сделать ворота или шлюзы для «тонкой настройки» обмена вод с Уссурийским заливом в зависимости от гидрометеорологических условий и сезона года. В случае штормов здесь волнение ограничено. Во-вторых, географо-социальные соображения. Открытый канал «разрезает» о-в

Русский надвое по аналогии с каналом между островами Елена и Русский. Нарушение структуры и «создание двух островов» нецелесообразно.

Предлагаемая «подземная река», соединяющая Уссурийский залив с бухтой Новик, создаст дополнительный приток свежей воды в бухту. Количественная оценка этого процесса дана в работе [11]. Приведем результат оценки «снизу»: сечение подземного канала приравняем к размерам тоннеля стандартного метрополитена, т.е. к диаметру 5 м. Перепад уровней моря по разные стороны канала вследствие ветрового нагона [6, 11] и приливной волны [8] составляет 10^{-2} – 10^{-1} м. Это обеспечивает скорость потока в канале порядка 10^{-1} –1 м/с. Отсюда проходящий через канал поток воды имеет масштабы 1–10 м³/с. Для сравнения: объем воды в бухте Новик можно оценить произведением характерных величин длины, ширины, глубины бухты, что дает порядок $3 \cdot 10^7$ м³. Учитывая, что в году $3 \cdot 10^7$ с, эффект поступления и обновления вод бухты имеет порядок 1–10 объемов в год, что вполне достаточно.

Добавим социально-экономические соображения реализации проекта по структуре SWOT. Сильные стороны – обеспечение экологической устойчивости окружающих остров акваторий; комфортность проживания вдоль всей прибрежной полосы, увеличение и сохранение пляжной зоны; увеличение устойчивости внешней среды с использованием рукотворного рычага регулировки рециркуляции в бухте; международная привлекательность «длинных инвестиций». Слабые стороны – стартовые затраты на НИОКР и строительные работы; привлечение «длинных денег» и поиск инвестиций; отсутствие на месте квалифицированных трудовых ресурсов и специальных организаций по строительству тоннелей; невозможность количественной оценки затрат в текущей ситуации структурной перестройки экономики. Возможности – создание устойчивой стратегии развития на длительное будущее, обеспечивающей благоприятную инфраструктуру стратегическим инвесторам. Угрозы – возможные изменения климата, тайфуны (конструктивное усиление канала со стороны Уссурийского залива, построение шлюзовых ворот со стороны бухты Новик).

Заключение

В работе представлена принципиальная схема освоения о-ва Русский с учетом устойчивости акватории бухты Новик вследствие особенностей береговой черты. В случае принятия и реализации проекта требуется предварительная экспертиза специалистов разных профилей – биологов, ихтиологов, экологов, океанологов, экономистов, инженеров заданных профилей. Возможно привлечение туристического сектора для создания туристического маршрута по о-ву Русский с опцией прохождения по подводному каналу на лодках. Понятно, что следующим шагом должны быть дополнительные океанологические изыскания, прежде всего наблюдения за динамическими и термогалинными параметрами по разные стороны подземного канала.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Брегман Ю.Э., Седова Л.Г., Мануйлов В.А., Петренко В.С., Ковековдова Л.Т., Борисенко Г.С., Шульгина Л.В., Симоконь М.В., Сухотина Л.Ю. Комплексное исследование среды и донной биоты бухты Новик (о. Русский, Японское море) после многолетнего антропогенного пресса // Изв. ТИНРО. 1998. Т. 124. С. 320–343.
2. Бойченко Т.В. Микробиологическая оценка качества поверхностных вод бухты Новик (залив Петра Великого, Японское море) // Actualscience. 2017. Т. 3, № 3. С. 25–27.
3. Христофорова Н.К., Дёгтева Ю.Е., Бердасова К.С., Емельянов А.А., Лазарюк А.Ю. Химико-экологическое состояние вод бухты Новик (остров Русский, зал. Петра Великого, Японское море) // Изв. ТИНРО. 2016. Т. 186. С. 135–144.
4. Григорьева Н.И. Исследование гипоксии в проливе Босфор Восточный (залив Петра Великого, Японское море) // Метеорология и гидрология. 2017. № 11. С. 43–50.

5. Tishchenko P.P., Tishchenko P.Ya., Lobanov V.B., Sergeev A.F., Semkin P.Yu., Zvalinsky V.I. Summertime in situ monitoring of oxygen depletion in Amursky Bay (Japan/East Sea) // *Continental Shelf Research*. 2016. Vol. 118. P. 77–87.
6. Кильматов Т.Р., Лазарюк А.Ю. Рециркуляция вод залива Петра Великого Японского моря вследствие осеннего муссона // *Вестн. Инженерной школы ДВФУ*. 2020. № 2 (43). С. 106–115.
7. Лазарюк А.Ю., Кильматов Т.Р., Марьяна Е.Н., Кустова Е.В. Особенности сезонной изменчивости гидрологического режима бухты Новик (о. Русский, залив Петра Великого, Японское море) // *Морской гидрофиз. журн.* 2021. Т. 37, № 6. С. 680–695.
8. Лазарюк А.Ю., Смирнов С.В., Самченко А.Н., Кошелева А.В., Пивоваров А.А., Швырев А.Н., Ярошук И.О. Колебания поверхности Амурского залива в зимний период // *Вестн. Инженерной школы ДВФУ*. 2018. № 4 (37). С. 53–62.
9. Лазарюк А.Ю., Лобанов В.Б., Пономарев В.И. Эволюция термохалинной структуры вод Амурского залива в холодный сезон // *Вестн. ДВО РАН*. 2013. № 6. С. 59–70.
10. Ладыченко С.Ю., Лобанов В.Б. Синоптические вихри в районе залива Петра Великого по спутниковым данным // *Исследования Земли из космоса*. 2013. № 4. С. 3–15.
11. Кильматов Т.Р. Искусственный подземный канал между Уссурийским заливом и бухтой Новик острова Русский (Японское море) для рециркуляции вод в бухте // *Инновации. Наука. Образование*. 2021. № 42. С. 880–886. (eLIBRARY ID: 47151911). <https://innovjournal.ru/nomera/>
12. Пранц С.В., Пономарев В.И., Будянский М.В. и др. Лагранжев анализ перемешивания и переноса вод в морских заливах // *Изв. РАН. Физика океана и атмосферы*. 2013. Т. 49, № 1. С. 91–106.

REFERENCES

1. Bregman Yu.E., Sedova L.G., Manuilov V.A., Petrenko V.S., Kovekovdova L.T., Borisenko G.S., Shul'gina L.V., Simokon' M.V., Sukhotina L.Yu. Kompleksnoe issledovanie sredey i donnoi bioty bukhty Novik (o. Russkii, Yaponskoe more) posle mnogoletnego antropogennoy pressa = [Comprehensive study of the environment and bottom biota of Novik Bay (Russian Island, Japan/East Sea) after many years of anthropogenic pressure]. *Izvestiya. TINRO*. 1998;124:320-343. (In Russ.).
2. Boichenko T.V. Mikrobiologicheskaya otsenka kachestva poverkhnostnykh vod bukhty Novik (zaliv Petra Velikogo, Yaponskoe more) = [Microbiological assessment of surface water quality in Novik Bay (Peter the Great Bay, Japan/East Sea)]. *Actualscience*. 2017;(3):25-27. (In Russ.).
3. Khristoforova N.K., Degteva Yu.E., Berdasova K.S., Emel'yanov A.A., Lazaryuk A.Yu. Khimiko-ekologicheskoye sostoyaniye vod bukhty Novik (ostrov Russkii, zal. Petra Velikogo, Yaponskoe more) = [Chemical-ecological state of the waters of the Novik Bay (Russky Island, Peter the Great Bay, Japan/East Sea)]. *Izvestiya TINRO*. 2016;186:135-144. (In Russ.).
4. Grigor'eva N.I. Issledovanie gipoksii v prolive Bosfor Vostochniy (zaliv Petra Velikogo, Yaponskoe more) = [Study of hypoxia in the Eastern Bosphorus Strait (Peter the Great Bay, Japan/East Sea)]. *Meteorologiya i gidrologiya*. 2017;(11):43-50. (In Russ.).
5. Tishchenko P.P., Tishchenko P.Ya., Lobanov V.B., Sergeev A.F., Semkin P.Yu., Zvalinsky V.I. Summertime in situ monitoring of oxygen depletion in Amursky Bay (Japan/East Sea). *Continental Shelf Research*. 2016;118:77-87.
6. Kil'matov T.R., Lazaryuk A.Yu. Retsirkulyatsiya vod zaliva Petra Velikogo Yaponskogo morya vsledstvie osennego mussona = [Recirculation of the waters of the Peter the Great Bay of the Japan/East Sea due to the autumn monsoon]. *Vestnik Inzhenernoy shkoly DVFU*. 2020;(2(43)):106-115. (In Russ.).
7. Lazaryuk A.Yu., Kil'matov T.R., Mar'ina E.N., Kustova E.V. Osobennosti sezonnoy izmenchivosti gidrologicheskogo rezhima bukhty Novik (o. Russkii, zaliv Petra Velikogo, Yaponskoe more) = [Peculiarities of seasonal variability of the hydrological regime of Novik Bay (Russian Island, Peter the Great Bay, Japan/East Sea)]. *Morskoj gidrofizicheskii zhurnal*. 2021;37(6):680-695. (In Russ.).
8. Lazaryuk A.Yu., Smirnov S.V., Samchenko A.N., Kosheleva A.V., Pivovarov A.A., Shvyrev A.N., Yaroshchuk I.O. Kolebaniya poverkhnosti Amurskogo zaliva v zimniy period = [Fluctuations of the surface of the Amur Bay in winter]. *Vestnik Inzhenernoy shkoly DVFU*. 2018;(4(37)):53-62. (In Russ.).
9. Lazaryuk A.Yu., Lobanov V.B., Ponomarev V.I. Ehvolyutsiya termokhalinnoy struktury vod Amurskogo zaliva v kholodnyy sezon = [Evolution of the thermohaline structure of the waters of the Amur Bay in the cold season]. *Vestnik of the DVO RAN*. 2013;(6):59-70. (In Russ.).
10. Ladychenko S.Yu., Lobanov V.B. Sinopticheskie vikhri v raione zaliva Petra Velikogo po sputnikovym dannym = [Synoptic eddies in the area of Peter the Great Bay according to satellite data]. *Issledovaniya Zemli iz kosmosa*. 2013;(4):3-15. (In Russ.).
11. Kil'matov T.R. Iskustvennyy podzemnyy kanal mezhdU Ussuriiskim zalivom i bukhtoi Novik ostrova Russkii (Yaponskoe more) dlya retsirkulyatsii vod v bukhte = [Artificial underground channel between Ussuriysky Bay and Novik Bay of Russian Island (Japan/East Sea) for water recirculation in the bay]. *Innovatsii. Nauka. Obrazovanie*. 2021;(42):880-886. (In Russ.). (eLIBRARY ID: 47151911). <https://innovjournal.ru/nomera/>
12. Prants S.V., Ponomarev V.I., Budyanskii M.V. i dr. Lagranzhev analiz peremeshivaniya i perenosa vod v morskikh zalivakh = [Lagrangian analysis of water mixing and transport in sea bays]. *Izvestiya RAN. Fizika okeana i atmosfery*. 2013;49(1):91-106. (In Russ.).

Научная статья

УДК 631.481

DOI: 10.37102/0869-7698_2023_227_01_13

EDN: YSBXON

«В упорных поисках природы скрытой сути...»: памяти заслуженного деятеля науки РСФСР Ю.А. Ливеровского

В.И. Росликова

Валентина Ивановна Росликова

доктор географических наук, главный научный сотрудник

Институт водных и экологических проблем

Дальневосточного отделения Российской Академии наук, Хабаровск, Россия

iver@iver.as.ru

<https://orcid.org/0000-0001-5689-5016>

Аннотация. Статья посвящена памяти Юрия Алексеевича Ливеровского – профессора МГУ имени М.В.Ломоносова, дважды доктора (сельскохозяйственных и географических наук), заслуженного деятеля науки РСФСР, лауреата премии им. В.В. Докучаева, ученика и последователя ученых с мировым именем – К.Д. Глинки и Л.И. Прасолова. На протяжении почти 50 лет он возглавлял, направлял и объединял усилия географов, геоморфологов, ботаников, почвоведов в решении широкого круга вопросов, связанных с проблемами как теоретического, так и прикладного дальневосточного почвоведения.

Ключевые слова: амурская лесостепь, луговые черноземовидные почвы, подбелы, дерново-подзолистые почвы, меридиональная предгорная зональность, вертикальная поясность

Для цитирования: Росликова В.И. «В упорных поисках природы скрытой сути...»: памяти заслуженного деятеля науки РСФСР Ю.А. Ливеровского // Вестн. ДВО РАН. 2023. № 1. С. 145–151. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_13.

«In persistent search for the nature of the hidden essence...»: in memory of Honored Scientist of the RSFSR Yu.A. Liverovsky

V.I. Roslikova

Valentina I. Roslikova

Doctor of Sciences in Geography, Principal Researcher

Institute of Water and Ecological Problems, FEB RAS, Khabarovsk, Russia

ivep@ivep.as.ru

<https://orcid.org/0000-0001-5689-5016>

Abstract. The article is dedicated to the memory of Yuri Alekseevich Liverovsky, Professor of Lomonosov Moscow State University, Doctor of Agricultural and Doctor of Geographical Sciences, Honored Scientist of the RSFSR, V.V. Dokuchaev Prize winner, student and follower of the world-renowned scientists – K.D. Glinka and L.I. Prasolov. For almost 50 years, he has led, directed and united the efforts of geographers, geomorphologists, botanists, soil scientists in solving a wide range of issues related to the problems of both theoretical and applied Far Eastern soil science.

Keywords: Amur forest-steppe, meadow chernozem-like soils, whitewash, sod-podzolic soils, meridional foothill zonality, vertical zonality

For citation: Roslikova V.I. “In persistent search for the nature of the hidden essence...”: in memory of Honored Scientist of the RSFSR Yu.A. Liverovsky. *Vestnik of the FEB RAS*. 2023;(1):145-151. (In Russ.). http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_227_01_13.

25 марта 1983 г. на 85-м году жизни скончался Ю.А. Ливеровский – доктор сельскохозяйственных и географических наук, профессор, заслуженный деятель науки РСФСР.

В 1926 г. Юрий Алексеевич окончил Ленинградский сельскохозяйственный институт. В то время заведующим кафедрой был академик К.Д. Глинка, учеником и последователем которого по праву считал себя Ливеровский. Аспирантуру Юрий Алексеевич проходил в Почвенном институте им. В.В. Докучаева под руководством крупнейшего почвовед-географа академика Л.И. Прасолова.

После защиты кандидатской диссертации в 1932 г. научно-исследовательская деятельность Ю.А. Ливеровского была связана с изучением природных условий Крайнего Севера и Дальнего Востока. Ученик и последователь двух ученых с мировым именем – К.Д. Глинка и Л.И. Прасолова, Юрий Алексеевич продолжал развивать почвенно-географические идеи своих учителей. Результаты исследований почв Севера были опубликованы в 1933–1939 гг. в серии работ: «Почвы тундр Северного края» (1934 г.), «Почвы Крайнего Севера СССР и некоторые вопросы их химизма» (1935 г.), «О морозном выветривании и почвообразовании в тундре» (1939 г.) и др. В то время в противовес существующему в геологической литературе мнению об отсутствии в пределах северных частей Печорского бассейна типичных ледниковых отложений Ю.А. Ливеровский не только доказал существование типичного моренно-грядового ландшафта в малоземельной тундре, но и выделил морены двух оледенений. Кроме того, он установил, что на одном из предыдущих

этапов в постледниковой истории территория, которая сейчас занята тундрами, была покрыта лесом. Одновременно с исследованиями почв обширных территорий России Юрий Алексеевич в начале 1930-х годов начал исследования почв дальневосточных регионов.

Практически только около 400 лет назад казаки-землепроходцы собрали первые сведения о землях российских на дальневосточных просторах. В своей отписке сын боярский Игнатий Милованов, посланный в 1681 г. для обозрения Амура, писал: «...от Зеи и от Амура ниже Тома реки ялани сильные неисповедимые, сильно хлебобобные места, подобные сибирским яланям, мочно завести большие пашни, населиться пашенных крестьян тысячи и больше... и для мельничного строения речки в яланих есть. Только для строения хоромного леса нет...». После заключения Нерчинского договора с Китаем (1689 г.) значительная часть исследователей устремила свои взоры на север Тихоокеанского побережья, а Приамурье выпало из их поля зрения. Знаменательным событием в изучении природы дальневосточного края явились экспедиции 1854–1893 гг. с участием сотрудников Российской академии наук, членов Географического общества А. Будищева, Ф. Буссе, Г. Крюкова, Г. Кропоткина, Р. Маака, Н. Пржевальского и др. Особое внимание было сосредоточено на приамурских «тучнейших черноземах», которые, по заключению исследователей, формируются в особых дальневосточных «луговых степях», или «прериях». После выхода основополагающих работ в области изучения дальневосточных почв Переселенческим управлением (К.Д. Глинка, 1910) в номенклатуре четко утвердилось представление о развитии здесь подзолистых почв. А.Н. Криштофович в 1926 г. подчеркивал, что представления первых исследователей о наличии «тучных черноземов» в Приамурье явились причиной глубоких заблуждений по поводу их истинной природы. В то же время академиком Д.В. Ивановым отмечалось формирование здесь и подзолистых почв. В итоге на равнинах Приамурья были выделены «подзолистые», «заболоченные», «полуболотные» и «болотные» почвы.

После небольшого периода исследований тундровых почв Юрий Алексеевич начал исследования почв Дальнего Востока. На протяжении почти 50 лет он возглавлял, направлял и объединял усилия географов, геоморфологов, ботаников, почвоведов в решении широкого круга вопросов, связанных с проблемами почвоведения.

В 1934 г. Ю.А. Ливеровский исследовал территорию вдоль всей линии БАМ – первый вариант трассы, где была проделана важнейшая работа по выявлению почвенно-географических особенностей этого района. Вслед за ним его учениками (в частности Н.С. Мюллером) эти данные были обогащены агрономическими оценками. В 1935–1936 гг. Ливеровский работал в составе комплексной камчатской экспедиции под руководством академика В.Л. Комарова. Здесь глубокая эрудиция и широкий географический подход Юрия Алексеевича позволили найти объективное разрешение противоречий во взглядах на генетическую суть почв на пеплах. Результаты этих работ были опубликованы в ряде статей о почвах Камчатки и в монографии «Почвы равнин Камчатского полуострова» (1959 г.). Автором установлено наличие на Камчатском полуострове своеобразных дерновых почв, для образования которых необходимо наличие определенных условий: обилие травянистой растительности, систематическое выпадение пирокластических продуктов и особые водно-физические и механические свойства почвообразующих пород. Одновременно рассматривался вопрос минералогии пеплового материала и его влияние на почвообразовательный процесс и агрохимические свойства почв. В период работы Ю.А. Ливеровского на Камчатке большой вклад в познание дальневосточных почв внесли и его ученики Константин Павлович Богатырев и Петр Никанорович Чижиков, которыми впервые были установлены закономерности формирования агрофизических свойств почв Камчатки. В Приморье ими же проводилась оценка агрономических характеристик почв для возделывания чайных плантаций. В более поздние годы ярким представителем талантливой молодежи стал аспирант Ю.А. Ливеровского Илья Андреевич Соколов, который защитил докторскую диссертацию по почвам Камчатки, минуя защиту кандидатской.



Ю.А. Ливеровский, заслуженный деятель науки РСФСР

Наряду с опубликованными работами в архивах ДВО РАН хранятся отчеты Ю.А. Ливеровского, в которых раскрыты многие важные аспекты палеогеографии южной части Дальнего Востока. Основываясь на новых представлениях палеогеографии этого региона, автор установил ошибочность общепринятых взглядов на генезис ландшафтов безлесных аллювиальных равнин и развил положение о том, что эти равнины относятся к особой влажной фации лесостепи или прерии. Еще в 1930-е годы Ю.А. Ливеровский на большом фактическом материале показал, что не дерново-подзолистые почвы являются зональным типом прерий, а своеобразные почвы с обесцвеченным элювиально-глеевым горизонтом и луговые темноцветные (черноземновидные) почвы. Особенностью лугового процесса является постоянная гидроморфность, обусловленная близостью мерзлотного слоя, который в течение вегетационного периода дает свободную и капиллярную воду, принося в верхние горизонты дополнительные продукты выветривания и почвообразования.

1937 год ознаменовался исследованиями Среднего Сихотэ-Алиня, в 1944 г. были обследованы его западные отроги в пределах Приханкайской низменности. На завершающем этапе Великой Отечественной войны Ю.А. Ливеровский отдавал все свои знания и силы священному делу обороны нашей Отчизны – с картами и карандашом изыскивались наиболее подходящие грунты для успешного прохождения военной техники.

Все последующие годы – время интенсивного изучения Амуро-Уссурийских равнин с ландшафтными позициями. Благодаря уникальной способности Юрия Алексеевича к обобщению, его умению вычленять наиболее существенное в естественных процессах дальневосточных ландшафтов было определено наличие меридиональной «предгорной зональности», разработано понятие «вертикальной» поясности. На фоне палеогеографических аспектов развития территории, современных биоклиматических особенностей, энергетики дернового и микробиологического процессов была раскрыта зональность дальневосточного почвообразования и представлено почвенно-географическое районирование. Хотя в тот период работы Юрий Алексеевич полностью еще не отошел от идеи подзолообразования, но он уже четко обосновал отличительные признаки дальневосточных почв в сравнении с европейскими подзолистыми почвами. В итоге в поясе хвойношироколиственных лесов Приамурья он выделяет тип серых лесных почв. С особой точностью им описаны ландшафты «дубово-черноберезовой» влажной лесостепи как компонент специфической дальневосточной «прерии» с серыми лесными осолоделыми, луговыми солонцевато-солончаковато-осолоделыми и черноземовидными почвами. Выходом известного классического труда «Природа южной половины Советского Дальнего Востока» (Ливеровский, Колесников, 1949 г.) завершился этап исследований 1930–1940-х годов. Названная работа явилась рубежом двух противоположных точек зрения на генетическую сущность дальневосточных почв.

Юрий Алексеевич продолжал развивать почвенно-географические идеи своих учителей. Как результат исследований природных условий южной половины советского Дальнего Востока Ю.А. Ливеровским была опубликована серия работ: «О генезисе почв Верхне-Зейского района Дальнего Востока» (1937 г.), «О ландшафте равнин Южного Приамурья и Приморья и его генезисе» (1956 г.), «Почвы Амурской лесостепи» (1947 г.), «Почвы Зейско-Буреинской равнины и проблема их генезиса» (1956 г.), «Лесные почвы

Амурской области, проблемы их изучения и перспективы» (1957 г.), «Природные условия почвообразования и земельные фонды Зейско-Буреинской низменности» (1959 г.), «Почвенно-географическое районирование Приамурья» (1959 г.), «Схема классификации равнинных территорий Дальнего Востока» (1959 г.), «Зональность почвенного покрова предгорных территорий» (1960 г.), «О генезисе некоторых почв Приморья» (1962 г.), «Таежные почвы Приамурья» (1966 г.), «Основные особенности географии и генезиса почв южной половины Дальнего Востока» (1967 г.), «О происхождении Амурских прерий и генезис ландшафтов амурских прерий» (1966 г.), «Луговые черноземновидные почвы Приморья и Приамурья» (1957 г.), «Общие и региональные черты выветривания в дальневосточных бурых лесных почвах» (1979 г.). В монографии «Почвы СССР» (1974 г.) приведены исторические данные о развитии почвоведения, а также рассмотрены практические задачи, стоящие перед исследователями, занимающимися изучением географии почв в нашей стране. Даются определенные сведения об основных почвенных понятиях и единицах почвенно-географического районирования, характеризуются факторы почвообразования и особенности почвенного покрова полярного пояса арктической и тундровой зон. Важно отметить, что не только раскрыты закономерности зональности почвенного покрова исследованной территории, но и даны практические рекомендации повышения плодородия почв. Эти работы имеют не только теоретическое, но и практическое значение (почвенно-географическое районирование, учет земельного фонда и т.д.). Значительное количество работ Ю.А. Ливеровского посвящено методологическим и философским проблемам почвоведения: «Учение о едином почвообразовательном процессе в свете марксистско-ленинской теории познания», «Об антинаучных направлениях в зарубежном почвоведении, ведущих начало от псевдотеории убывающего плодородия почв», «К вопросу о нерешенных вопросах классификации почв». Написан учебник «География почв СССР».

В 1953–1956 гг. были организованы крупные экспедиции. После подписания соглашения между КНР и СССР о совместных исследованиях бассейна р. Амур и в связи с проектированием новых гидроэлектростанций отряды советско-китайской Амурской экспедиции АН СССР и АН КНР (1945–1956 гг.) приступили к изучению обширных территорий Приамурья. Полевые работы проводились группами советских и китайских специалистов на среднем и верхнем Амуре, от городов Благовещенск – Хэйхе до слияния рек Шилка и Аргунь. Следует отметить, что ранее высказанные идеи Юрия Алексеевича о почвенно-географической и региональной генетической географии дальневосточных почв получили новое развитие. Примечательным явилось и то, что здесь был применен почвенно-геоморфологический метод, разработанный советскими почвоведом. Он позволил в пределах выделенных областей выделять территории, пережившие разные истории формирования. Впервые было установлено, что для изучаемых территорий Китая и СССР геоморфологические уровни едины, их история обуславливает эволюцию почвенного покрова. А так как в почвенно-географическом отношении территории относятся к разным зонам, то и эволюция почвенного покрова на сопредельной китайской территории несет ясные отличительные признаки. Все эти методологические подходы дали новый импульс в познании почв дальневосточного региона, где ранее высказанные Ю.А. Ливеровским идеи в области почвенно-географической и регионально-генетической географии дальневосточных почв получили новое развитие.

В эти годы на Зейско-Буреинской низменности исследования почвенного покрова с применением ландшафтно-геохимического подхода были развернуты аспирантом Юрия Алексеевича Б.А. Зимовцом. Его монография «Почвенно-геохимические процессы муссонно-мерзлотных ландшафтов» (1967 г.), статья в соавторстве – Э.А. Кормблом, Б.А. Зимовец «О происхождении почв с белесым горизонтом на равнинах Приамурья» (1961 г.) раскрыли новые положения, подтверждающие правильность вывода Ю.А. Ливеровского о том, что особенности почвообразовательного процесса на равнинах Дальнего Востока проявляются в формировании конкреционной элювиально-глеевой толщи. В этом горизонте элементы группы железа сегрегируются. Для этих почв авторами был предложен

термин «подбелы». В отличие от европейских дерново-подзолистых почв в подобных почвах мерзлотных ландшафтов накопление железа и марганца (в виде конкреций) имеет солончаковый характер и за пределы почвенного профиля не выносятся.

Именно в этот период разгорелась жаркая дискуссия между сторонниками подзолообразовательного процесса (М.А. Жукова, А.И. Качияни, Г.И. Иванов, Б.А. Неунылов и др.) и школой Ю.А. Ливеровского (Л.П. Рубцова, В.И. Росликова, Э.Н. Сохина, Б.А. Зимовец), а также его последователями (П.Д. Ярошенко, Г.Э. Куренцова, В.В. Никольская и др.). К этому времени Юрий Алексеевич пересмотрел свои взгляды на идентичность дальневосточных серых лесных почв и подобных почв Европейской части России. Наряду с выделенными М.А. Жуковой (1934 г.) в горных ландшафтах буроземами Ю.А. Ливеровский впервые теоретически обосновал и выделил подобный тип почв на равнинах Дальнего Востока. В эти годы он совместно со своей ученицей Лидией Петровной Рубцовой (скончалась в 2021 г. на 99-м году жизни) составил серию карт разных частей Дальнего Востока. Легенда их была положена в основу почвенных карт, используемых сельскохозяйственными отделами Амурской области и рядом дальневосточных мелиоративных организаций.

1967 год был знаменателен тем, что во Владивостоке проходил очень представительный Всесоюзный симпозиум по генезису бурых лесных почв, организованный Всесоюзным обществом почвоведов (Москва). Было заслушано много интересных докладов. Большой интерес вызвал обстоятельный доклад Ю.А. Ливеровского «Основные особенности географии и генезиса почв южной половины Дальнего Востока». Внимание в нем было сосредоточено на особенностях почвообразовательных процессов лесных и луговых подбелов. Подтверждением положений Юрия Алексеевича был доклад Ю.А. Славного, посвященный особенностям лесных почв Приамурья в сравнении с типичными дерново-подзолистыми почвами (он принимал участие в работе Амурской комплексной экспедиции 1957–1959 гг. и занимался стационарными исследованиями Амуро-Зейского междуречья). Докладчиком было четко показано, что изученные почвы существенно отличаются от почв, в которых в настоящее время проявляются процессы подзолообразования. Важнейшими показателями являются отсутствие продуцирования сильных нелетучих органических кислот и их солей, насыщенность основаниями, устойчивость гумусовых кислот и отсутствие выноса железа за пределы почвенного профиля.

Гипотеза подбелообразования в дискуссиях как непосредственно в поле с участием ученых с мировым именем (В.А. Ковда, С.В. Зонн, Г.Б. Розанов, Е.Н. Иванова и др.), так и на форумах обретала новых сторонников и наконец была признана (В.О. Таргульян и др., 1972 г.; Г.Б. Розанов, 1986 г.; И.А. Соколов, 1993 г.; и др.). Термин «подбелы с обесцвеченным элювиально-глеевым конкреционным горизонтом» внесен в классификацию почв, разработанную Почвенным институтом им. В.В. Докучаева. Они включены в отдел текстурно-дифференцированных почв на положении особой группы специфических текстурно-дифференцированных почв, свойственных ареалу хвойно-широколиственных лесов юга Дальнего Востока.

Оценивая в историческом аспекте влияние теории подзолообразования на познание почв дальневосточных ландшафтов необходимо отметить, что она долгие годы уведила исследователей на путь умозрительного теоретизирования. Для столь неординарной территории, каковой является Дальний Восток, такие важнейшие факторы, как литолого-геоморфологический, палеогеографический, вообще не принимались во внимание. Почвенно-географические исследования, согласованные с достижениями смежных наук, и позволили Юрию Алексеевичу правильно определить направление анализа. Было доказано, что почвы амурских озерно-аллювиальных равнин, формирующихся на разных геоморфологических уровнях, находятся в едином эволюционном ряду. Чрезвычайно интересны палеогеографические работы Ю.А. Ливеровского о тенденции нарастания суровости климата в среднем плейстоцене и его влияние на состояние окружающей среды. Развитие этих идей позволило Юрию Алексеевичу стать инициатором новых методов исследования генезиса и эволюции дальневосточных почв: установления абсолютного возраста почв и

сопряженного конкреционного анализа (Росликова, 1996, 2015, 2018 гг.). В основе теоретической посылки этих исследований лежало положение «процесс – результат».

В труднейшие послевоенные годы Ю.А. Ливеровский работал заместителем директора по научной части Почвенного института им. В.В. Докучаева, заведующим кафедрой географии и картографии почв географического факультета МГУ им. М. Ломоносова, до последних дней он был профессором кафедры географии почв и геохимии ландшафтов. Юрий Алексеевич являлся членом ряда ученых советов, экспертных комиссий, редакции журнала «Почвоведение», членом Всероссийского общества охраны природы, комиссии АН СССР по биологической очистке вод, комиссии Государственного комитета Совета Министров по вопросу сохранения и рационального использования природных комплексов оз. Байкал.

Ю.А. Ливеровский был увлеченным человеком, до последних дней трудился над почвенным районированием Дальнего Востока, редактировал листы Государственной почвенной карты. Всегда бодрый, в хорошем расположении духа, доброжелательный, он снискал любовь и уважение всех, кто с ним работал. Юрий Алексеевич внимательно относился к росту дальневосточных кадров. Постоянно консультировал специалистов, работающих в Дальневосточном научном центре, – Г.И. Иванова, А.М. Ивлева, которому содействовал в защите докторской диссертации, аспирантов В.И. Росликову, А.Ф. Федюшкину (ныне Махинову). Приезжал на Дальний Восток в качестве члена экзаменационной комиссии по приему кандидатских экзаменов.

Суммируя работы по эволюции взглядов на генетическую суть почв Приамурья, необходимо отметить огромную позитивную значимость работ Ю.А. Ливеровского в истории науки. Эти работы и по настоящее время являются методологической основой познания почв российского Дальнего Востока. До последних дней он следил за развитием знаний об этой территории, в последние дни жизни был редактором сборника «Рациональное использование почв Приамурья (1983 г.)». Всегда был чем-то занят и всегда спешил, и что-то приходилось откладывать... Единственное, чем он не мог пожертвовать, – это выезд на тетеревиный ток. Географ, романтик, поэт, страстный рыбак, охотник, беспредельно влюбленный в дальневосточную природу, с особым трепетом относился к полевым работам, что нашло яркое отражение в его стихах (Ю.А. Ливеровский. Муза в храме науки: сб. стихотворений. М.: Сов. Россия, 1988):

Будет поезд рельсы пересчитывать,
Загремит металлом по мостам.
Мы весну поедем пересчитывать
В хвойные озерные места.
Где поля недавно сбросили
Все, что наметелила пурга.
Но лежат горбом на просеках
Голубые влажные снега.
Мы пройдем лесами неодетыми
В черный остров, как в знакомый дол,
Глухариными рассветами
Надышаться холодком,
Посмотреть, как утром лужицы
Покрывает тонким льдом
И в ручей глядит калужница
На лягушечий содом....

В прямых путях,
В случайных перепутьях,
К вершинам жизни,
К истинам простым,
В упорных поисках
Природы скрытой сути
Проходят дни,
Иллюзий тает дым.

Мне как ученице Юрия Алексеевича хочется выразить глубокое уважение к нему не только как к ученому, много потрудившемуся для развития науки и получения новых знаний, не только как к разносторонне образованному профессору, но и как к человеку, отличавшемуся сердечным отношением к своим ученикам и удивительной скромностью.

Академику РАН Ю.Н. Кульчину – 70 лет

Академик РАН Ю.Н. Кульчин. Фото с сайта scientificrussia.ru

Академик РАН Ю.Н. Кульчин, выдающийся российский ученый, крупный специалист в области фотоники, лазерной физики и нанотехнологий, председатель Дальневосточного отделения Российской академии наук, научный руководитель Института автоматизации и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИАПУ ДВО РАН), родился 9 февраля 1953 г. в г. Находка Приморского края. Его научная биография неразрывно связана с Дальним Востоком. Будучи одним из самых способных студентов физфака Дальневосточного государственного университета (ДВГУ), Юрий Кульчин в 1973 г. был направлен для дальнейшего обучения на Специальный факультет физики, созданный в 1971 г. в Московском инженерно-физическом институте (позже – Высшая школа физиков МИФИ–ФИАН им. Н.Г. Басова), который блестяще закончил в 1976 г.

Вернувшись во Владивосток, молодой инженер-физик Юрий Кульчин поступает на работу в ИАПУ ДВО РАН и начинает активно развивать оптоэлектронику – новое для Дальнего Востока направление, которое охватывало волоконную и интегральную оптику, оптическую обработку информации, оптические сенсоры и оптические измерительные системы.

Создав значимый научный задел, Ю.Н. Кульчин в 1979 г. отправляется в свою альма-матер – МИФИ, где поступает в аспирантуру. После успешной защиты в МИФИ в 1982 г. кандидатской диссертации Ю.Н. Кульчин опять возвращается во Владивосток, где продолжает свою работу уже на кафедре физики Дальневосточного политехнического института (ДВПИ). Преподавательская



Ю.Н. Кульчин – выпускник МИФИ. 1976 г.

деятельность в ДВПИ не мешает Кульчину активно заниматься наукой. Под руководством Юрия Николаевича начинает формироваться научный коллектив из его учеников и единомышленников, который впоследствии становится ведущей на Дальнем Востоке научной школой лазерной физики. Уже в те годы его группой был выполнен цикл пионерных исследований, посвященных разработке принципов совершенно новых волоконно-оптических датчиков.

В 1991 г. Ю.Н. Кульчин защищает в МИФИ докторскую диссертацию и становится проректором по научной работе ДВПИ. В 1997 г. Юрием Кульчиным в ИАПУ ДВО РАН создается новая лаборатория – прецизионных оптических методов измерений, где активизируются исследования в области разработки оптоэлектронных информационно-измерительных систем с распределенной чувствительностью и развиваются новые направления, в частности адаптивные методы обработки оптических сигналов на основе динамической голографии. В Дальневосточном государственном техническом университете (бывший ДВПИ) в 2003 г. по инициативе Ю.Н. Кульчина открывается новая специальность – «квантовая и оптическая электроника».

В 2003 г. Ю.Н. Кульчин избирается членом-корреспондентом РАН, в 2004 г. становится заместителем председателя Дальневосточного отделения РАН, а еще через год – директором ИАПУ ДВО РАН, который он возглавлял 15 лет. За эти годы в институте появляются новые научные направления, в том числе нанофотоника, нанометрология, ближнепольная оптическая микроскопия, лидарные исследования атмосферы и другие. Принципиально новым направлением становится фотоника биоминеральных и биомиметических наноконструктивных структур.

По инициативе и под руководством Ю.Н. Кульчина в институте создаются Центр коллективного пользования «Лазерные методы исследования конденсированных сред, биологических объектов и мониторинга окружающей среды», Центр лазерных технологий, на базе которого разрабатываются уникальные, не имеющие аналогов в России роботизированные технологии. Так, в авиаремонтной отрасли созданные в институте инновационные разработки позволяют восстанавливать детали самолетов и вертолетов. В области кораблестроения разработана не имеющая аналогов в мире высокоэкономичная роботизированная технология лазерной очистки от биообрастания морских судов и гидротехнических сооружений непосредственно в водной среде. Еще одна новая на Дальнем Востоке отрасль науки, связанная с именем Ю.Н. Кульчина, – агробioфотоника, в рамках которой сегодня ведутся исследования по использованию света как фактора, регулирующего рост и развитие растений. Созданные в результате этих работ интеллектуальные источники



Академик РАН Ю.Н. Кульчин награжден Золотой медалью РАН имени Н.Г. Басова за цикл работ «Физические основы лазерных методов исследования океана и атмосферы». 2021 г.

света имеют большое значение для развития современного «умного» тепличного хозяйства.

Сегодня единственная на Дальнем Востоке России ведущая научная школа РФ «Фотоника и лазерная физика» под руководством Ю.Н. Кульчина уже более 30 лет ведет свои исследования в области оптических сенсоров, распределенных волоконно-оптических измерительных систем, лазерных методов исследования и диагностики сред, лазерных технологий, био- и нанофотоники, и ее достижения заслужили международное признание.



Академик РАН Ю.Н. Кульчин демонстрирует урожай, выращенный под управлением «умного» освещения. 2022 г.



Академик РАН Ю.Н. Кульчин (на переднем плане слева направо) представляет технологические возможности Лазерного центра ИАПУ ДВО РАН заместителю Председателя Правительства РФ – полномочному представителю Президента РФ в ДФО Ю.П. Трутневу, губернатору Приморского края О.Н. Кожемяко и министру по развитию Дальнего Востока и Арктики А.О. Чекункову. 2022 г.

В 2020 г. в Дальневосточном федеральном университете по инициативе Ю.Н. Кульчина открывается базовая кафедра фотоники и цифровых лазерных технологий с магистерской программой, которая начинает готовить специалистов для новой на Дальнем Востоке одноименной наукоемкой отрасли. Академик РАН Ю.Н. Кульчин, несмотря на свою большую загруженность, одной из наиболее приоритетных задач считает воспитание новых поколений инженеров и ученых. Он неустанно ведет занятия со студентами ДВФУ,



Открытая on-line лекция Ю.Н. Кульчина в ДВФУ на проекте «Live с академиком». 2021 г.

МИФИ и других вузов, в том числе читает открытые лекции, популяризирующие направления фотоники и оптоэлектроники.

Ю.Н. Кульчин всегда прилагал много усилий для развития международных научных связей с ведущими научными центрами Тайваня, Китая, Японии, Южной Кореи, Франции, Германии, Финляндии и других стран как в своей области, так и по иным научным направлениям, развивающимся в ДВО РАН.

В 2000 г. по инициативе Ю.Н. Кульчина стартовала ежегодная международная конференция «Asia Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics (APCOM)». Сегодня конференция APCOM является значительным событием в научной жизни Азиатско-Тихоокеанского региона. В 2022 г. во Владивостоке прошла юбилейная 20-я конференция, посвященная 100-летию юбилею нобелевского лауреата по физике академика Н.Г. Басова, оказавшего значительное влияние на становление Ю.Н. Кульчина как ученого.



Академик РАН Ю.Н. Кульчин (в центре) с членом-корреспондентом РАН Р.В. Ромашко (слева) и членом-корреспондентом РАН А.В. Наумовым (справа) на открытии конференции APCOM-2022 во Владивостоке. 2022 г.

Юрий Кульчин ведет большую научно-организационную работу, является членом Экспертного совета РАН, членом Совета РФФИ, членом Совета по грантам Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ РФ, председателем докторских диссертационных советов, главным редактором журнала «Вестник ДВО РАН», членом редакционных коллегий ряда отечественных и зарубежных изданий, в том числе таких, как «Квантовая электроника», «Автометрия», «Нано- и микросистемная техника», «Фотоника», «Информатика и системы управления» и др.

В 2011 г. Ю.Н. Кульчин избирается действительным членом РАН по Отделению нанотехнологий и информационных технологий РАН. В 2019 г. академик РАН Ю.Н. Кульчин становится научным руководителем ИАПУ ДВО РАН, а в сентябре 2022 г. избирается председателем Дальневосточного отделения РАН.

Академик РАН Ю.Н. Кульчин – автор и соавтор более 800 научных работ, в том числе 15 монографий, и 45 патентов РФ, является почетным членом международного Общества оптики и фотоники SPIE (с 2007 г.). Государство и международное научное и академическое сообщество по достоинству оценило вклад Ю.Н. Кульчина в развитие фотоники и лазерных технологий. Ю.Н. Кульчин награжден медалью ордена «За заслуги перед

Отечеством» II степени (2013 г.), медалью ордена «За заслуги перед Отечеством» I степени (2022 г.), медалью Министерства науки и высшего образования РФ «За вклад в реализацию государственной политики в области образования и научно-технологического развития», Золотой медалью РАН им. Н.Г. Басова (2021 г.) и другими наградами. Ему присвоено звание «Заслуженный деятель науки Российской Федерации» (1999 г.).

Коллеги, друзья и ученики сердечно поздравляют Юрия Николаевича с 70-летием и желают ему крепкого здоровья, счастья, вдохновения, оптимизма, неизменного успеха в делах и открытия новых горизонтов в мире науки.

*Р.В. РОМАШКО,
член-корреспондент РАН,
доктор физико-математических наук,
директор Института автоматизи-
ки и процессов управления ДВО РАН, Владивосток.
E-mail: romashko@iacp.dvo*

*О.Т. КАМЕНЕВ,
доктор физико-математических
наук, ведущий научный сотрудник ИАПУ ДВО РАН*

*О.Б. ВИТРИК,
доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник ИАПУ ДВО РАН*

Правила для авторов (с изменениями)

Здесь приводится краткая версия Правил. Подробное изложение см. на сайте www.vestnikdvo.ru

Журнал «Вестник ДВО РАН» входит в рекомендованный Высшей аттестационной комиссией перечень ведущих российских рецензируемых научных журналов и изданий, в которых могут быть опубликованы значимые результаты кандидатских и докторских диссертаций (квартиль 2).

Журнал печатает ранее не публиковавшиеся проблемные, обзорные, дискуссионные статьи и оригинальные научные исследования, а также рецензии, хронику научной жизни, персоналии и др. В числе приоритетных – материалы о Дальнем Востоке.

Оформление статей. Текст набирается в программе Word любой версии, объем должен составлять до 18 страниц, обзорных статей – до 30 (включая список литературы, таблицы и рисунки с подрисуночными подписями, резюме). Шрифт 12 Times New Roman, интервал 1,5. Все поля, кроме левого, шириной 2 см, левое – 3 см. Страницы должны быть пронумерованы.

Структура статьи. Материал статьи должен быть изложен кратко, в научно-информационном стиле, данные таблиц и рисунков не должны повторяться в тексте. Статья должна быть четко структурирована. Структура оригинальных статей должна соответствовать формату IMRAD (Introduction, Methods, Results and Discussion): введение, отражающее состояние вопроса к моменту написания статьи; цели и задачи настоящего исследования; материал и методы; результаты; обсуждение; выводы по пунктам или заключение (по желанию авторов).

Иллюстративные материалы представляются в форматах: для фото, рисунков – .tif или .jpg (300 dpi для черно-белых и 600 dpi для цветных); графики, диаграммы, схемы и т.п. – excel, cdr. Если электронное графическое изображение создано в приложении Microsoft Office (Word, Power Point, Excel), то его следует представлять по принципу «как есть» в том же формате, чтобы обеспечить возможность внесения изменений. Цветные изображения представляются только по согласованию с редакцией.

Иллюстрации не должны превышать размеров полосы набора (135 × 225 мм). Иллюстрации могут размещаться по тексту, но обязательно прилагаются в виде отдельных файлов. Подрисуночные подписи даются отдельным списком, в конце статьи, они должны содержать исчерпывающий комментарий к изображению; не допускается воспроизведение небуквенных и нецифровых знаков (квадраты, кружки и т.д.). Если рисунок состоит из нескольких частей (например, а, б, в), у них должен быть общий заголовок и отдельные поясняющие подписи для каждой части. В тексте все иллюстрации (фотографии, схемы, диаграммы, графики и т.д.) именуется рисунками. На все рисунки в тексте должны быть даны ссылки. Рисунки должны располагаться непосредственно после текста, в котором они упоминаются впервые.

Список источников. В оригинальных статьях желательно цитировать не более 20–25 источников, в обзорных – до 50, при этом не менее 30 % из них должны быть новыми, т.е. опубликованными за 5 последних лет; самоцитирование (ссылки на работы авторов и соавторов статьи) не должно превышать 15 %. Ссылки на интернет-источники должны быть надежными. Как минимум следует давать полный URL-адрес и дату, когда ссылка была доступной. Ссылки должны быть проверяемыми.

Не следует без особой необходимости ссылаться на учебники, диссертации, а также авторефераты диссертаций. Если цитируемым источником являются документы (приказы, ГОСТы, патенты, медико-санитарные правила, методические указания, положения, постановления, санитарно-эпидемиологические правила, нормативы, федеральные законы), а также архивные материалы, их нужно указывать не в списках, а давать в виде подстрочных сносок или внутритекстовых ссылок.

Авторы несут ответственность за правильность данных, приведенных в Списке источников.

Библиографические записи в Списке источников составляют по ГОСТ Р 7.0.5, нумеруют и располагают в порядке цитирования источников в тексте. Приводятся полное наименование книги или статьи, место издания, издательство, год, количественная характеристика источников (для книги – общее количество страниц, для статьи или главы – страницы, на которых они помещены). При ссылке в тексте указывается порядковый номер источника в квадратных скобках.

Дополнительно приводится список источников на латинице (**References**) согласно Vancouver Style. Нумерация источников в References должна соответствовать нумерации в авторском оригинале на русском языке.

Библиографическая ссылка на русскоязычный источник в References состоит из следующих элементов:

- авторы (транслитерация); если нет автора, то транслитерируется ФИО редактора, которые берутся из сведений об ответственности, размещенных за одной косой чертой;
- заглавие статьи в транслитерации и (или) на английском языке;
- название русскоязычного источника (транслитерация или, если есть официальное название на английском языке, приводится последнее) – курсивом;
- выходные данные с обозначением на английском языке (название издательства транслитерируется);
- (In Russ.).

ПРИМЕР

В Списке источников:

Кузищин В.И. Древние Олимпийские игры как миротворческий фактор // Вопросы истории. 2000. № 8. С. 119–135.

В References:

Kuzishchin V.I. Drevnie Olimpiiskie igry kak mirotvorcheskii factor = [Ancient Olympic games as a peacemaking factor]. *Voprosy istorii*. 2000;(8):119-135. (In Russ.).

Для перевода русского текста на латиницу используются правила British Standard Institution (BSI). Транслитерация производится с помощью автоматического транслитератора (Формат BSI), например, <http://transliteration.pro/bsi>. Важно использовать системы автоматического перевода кириллицы в романский алфавит, не делать транслитерацию вручную. Это позволит избежать ошибок транслитерации.

Форма подачи рукописи. Материалы статей представляются по электронной почте на адрес vestnikdvo@hq.febras.ru (телефон редакции (8-423)222-25-88), а сопроводительные документы с оригинальными подписями прикрепляются к письму в формате PDF или JPG.

Сопроводительные документы. Сопроводительное письмо, подписанное всеми авторами статьи с указанием **ФИО каждого автора и контактного телефона**, которое должно содержать следующий текст:

Настоящим письмом гарантируем, что опубликование статьи [ФИО авторов. «НАЗВАНИЕ СТАТЬИ»] в журнале «Вестник ДВО РАН» не нарушает ничьих авторских прав. Автор (авторы) передает на неограниченный срок учредителю журнала неисключительные

права на использование данной научной статьи путем ее воспроизведения в любой материальной форме и распространения на любой территории.

Автор (авторы) несет ответственность за неправомерное использование в научной статье объектов интеллектуальной собственности, объектов авторского права в полном объеме в соответствии с действующим законодательством РФ.

Автор (авторы) подтверждает, что направляемая статья нигде ранее не была опубликована и не направлялась для опубликования в другие научные издания.

Автор (авторы) согласен на обработку в соответствии со ст. 6 Федерального закона «О персональных данных» от 27.07.2006 г. № 152-ФЗ своих персональных данных, а именно: фамилия, имя, отчество, ученая степень, ученое звание, должность, место(а) работы и/или обучения, контактная информация по месту работы и/или обучения, в целях опубликования представленной статьи в научном журнале.

Также удостоверяем, что автор (авторы) согласен с правилами подготовки рукописи к изданию, принятыми в редакции журнала, опубликованными и размещенными на официальном сайте журнала.

В необходимых случаях к письму прилагается Акт экспертизы о возможности опубликования материала в открытой печати.

Рукописи, не отвечающие установленным требованиям, не регистрируются. Заказные и ценные письма и бандероли редакция не получает.

Авторский экземпляр журнала можно получить в Центральной научной библиотеке ДВО РАН или в редакции.

Публикация статей бесплатная.

Схема первой полосы статьи

Научная статья

УДК -//-/-

DOI: -//-/-

Название статьи

В.П. Иванов✉, Н.Ю. Шилов, В.И. Блохина

Виктор Петрович Иванов

доктор химических наук, профессор
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
ivanov@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0000-0000-0000>

Николай Юрьевич Шилов

доктор химических наук, профессор
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
shilov@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0000-0000-0000>

Вера Ивановна Блохина

доктор биологических наук, профессор
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
blochina@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0000-0000-0000>

Аннотация. Текст. Не более 300 слов.

Ключевые слова: ключевое слово 1, ключевое слово 2, ключевое слово 3...

Для цитирования: Иванов В.П., Шилов Н.Ю., Блохина В.И. Название статьи // Вестн. ДВО РАН. 2023. № 2. С. 00–00. <http://dx.doi.org/.....>

Благодарности (если есть).

Финансирование.

Original article

Название статьи на англ. яз.

V.P. Ivanov, N.Yu. Shilov, V.I. Blochina

Victor P. Ivanov

Doctor of Sciences in Chemistry, Professor
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
ivanov@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0000-0000-0000>

Nikolai Yu. Shilov

Doctor of Sciences in Chemistry, Professor
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
shilov@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0000-0000-0000>

Vera I. Blochina

Doctor of Sciences in Biology, Professor
Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia
blochina@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0000-0000-0000>

Abstract. Text. Не более 300 слов.

Keywords: ключевые слова на англ. языке

For citation: Ivanov V.P., Shilov N.Yu., Blochina V.I. Название статьи на англ. яз. *Vestnik of the FEB RAS*. 2023;(2):00-00. (In Russ.). <http://dx.doi.org/...>

Acknowledgments. Благодарности на англ. яз.

Funding. Сведения о финансировании на англ. яз.

ТЕКСТ СТАТЬИ

© Иванов В.П., Шилов Н.Ю., Блохина В.И., 2023

Подписка на журнал «Вестник Дальневосточного отделения РАН» принимается с любого номера Агентством подписки и доставки периодических изданий Урал-Пресс (www.ural-press.ru).

Подписной индекс 70193 в Каталоге периодических изданий «Газеты и журналы» Урал-Пресс.

*Полнотекстовые варианты статей можно найти в Интернете:
<http://elibrary.ru/issues.asp?id=2774>*

Ответственный за номер П.Я. Бакланов
Номер подготовили к печати В.С. Жердев,
Л.А. Русова, С.А. Машкин, В.Е. Старовойтова
Компьютерный набор Г.А. Веренцовой
Компьютерная верстка И.В. Миромановой
Корректор Л.И. Горбулина
Переводчик П.Э. Кирпичев

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

Адрес редакции:

690091, Владивосток,
ул. Светланская, 50, к. 51
Тел. +7(423)222-25-88
E-mail: vestnikdvo@hq.febras.ru
<http://www.vestnikdvo.ru>

ИП Сердюк Оксана Александровна
690065, Владивосток, ул. Стрельникова, 12-87
Тел.: +7 9147102232
E-mail: oksanaserdiuk62@gmail.com

Отпечатано в ООО «ПСР95»
Владивосток, ул. Русская, 65, корпус 10

Выход в свет 28.02.2023 г.

Формат 70 × 108/16
Печать офсетная
Усл. печ. л. 14,2
Уч.-изд. л. 13,24
Тираж 150 экз.
Заказ ИВ 230104
Цена свободная