

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВЕСТНИК
ТОМСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА
ХИМИЯ

Tomsk State University Journal of Chemistry

Научный журнал

2025

№ 37

Зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)
(свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-69926 от 29 мая 2017 г.)

Томский государственный университет
2025

**Учредитель – Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Национальный исследовательский
Томский государственный университет»**

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В.Н. Пармон – главный редактор (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).
Г.А. Воронова – заместитель главного редактора (Томский государственный университет, Томск).
Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.
О.А. Зайцева – помощник редактора (Томский государственный университет, Томск).

В.В. Ан (Томский политехнический университет, Томск); **А.В. Восмериков** (Томский государственный университет, Томск); **Н.П. Горленко** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **А.М. Гурьев** (Сибирский государственный медицинский университет, Томск); **Е.В. Денисов** (Томский государственный университет, Томск); **И.С. Король** (Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томск); **Н.М. Коротченко** (Томский государственный университет, Томск); **А.В. Коршунов** (Московский государственный строительный университет, Москва); **С.А. Кузнецова** (Томский государственный университет, Томск); **Д.Е. Кульбакин** (НИИ онкологии Томского НИМЦ, Томск); **Н.В. Литвяков** (НИИ онкологии Томского НИМЦ, Томск); **Г.В. Лямина** (Томский политехнический университет, Томск); **Т.Д. Малиновская** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Л.Н. Мишенина** (Томский государственный университет, Томск); **Е.Л. Никоненко** (Томский политехнический университет, Томск); **С.И. Решетников** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Ю.С. Саркисов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **А.Ю. Станько** (Томский политехнический университет, Томск); **Р.А. Сурменев** (Томский политехнический университет, Томск); **О.П. Таран** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Т.А. Федущак** (Институт химии нефти СО РАН, Томск); **Н.В. Чердынцева** (Томский государственный университет, Томск); **Е.Г. Чурина** (Томский государственный университет, Томск); **В.А. Яковлев** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

И.А. Курзина – председатель редакционного совета (Томский государственный университет, Томск); **Уго Барди** (Университет Флоренции, Флоренция, Италия); **Дмитрий Мурзин** (Академия Або, Турку, Финляндия); **Юлия Кжышковска** (Гейдельбергский университет, Германия); **Франциско Кадет Санто Айрес** (Научно-исследовательский институт катализа и окружающей среды, Лион, Франция); **Лотар Хайрих** (Вестфальский университет имени Вильгельма, Германия); **Л.К. Алтунина** (Томский государственный университет, Томск); **В.И. Верещагин** (Томский политехнический университет, Томск); **И.К. Гаркушин** (Самарский государственный технический университет, Самара); **В.К. Иванов** (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва); **Н.П. Калашников** (МИФИ, Москва); **А.С. Князев** (Томский государственный университет, Томск); **А.И. Николаев** (Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты); **А.Н. Пестряков** (Томский политехнический университет, Томск); **В.И. Сачков** (Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск); **Ю.Г. Слизов** (Томский государственный университет, Томск); **В.Д. Филлимонов** (Томский политехнический университет, Томск).

Адрес издателя и редакции: 634050, Томская обл., г. Томск, ул. А. Иванова, д. 49, химический факультет, ЛКИ, ауд. 120

Издательство: Издательский Дом ТГУ

Редактор Е.Г. Шумская; редактор-переводчик М.В. Мочалов; оригинал-макет Е.Г. Шумской; дизайн обложки Л.Д. Кривцовой.

Подписано в печать 30.04.2025 г. Формат 70x108^{1/16}. Печ. л. 10,0. Усл. печ. л. 13,0. Тираж 50 экз. Заказ № 6200.

Цена свободная. Дата выхода в свет 13.05.2025 г.

Журнал отпечатан на полиграфическом оборудовании Издательства Томского государственного университета. 634050, пр. Ленина, 36, Томск, Россия

Тел. 8+(382-2)-52-98-49. Сайт: <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

© Томский государственный университет, 2025

EDITORIAL COUNCIL

V.N. Parmon – chief editor (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

G.A. Voronova – deputy chief editor (Tomsk State University, Tomsk).

Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.

O.A. Zaitceva – assistant editor (Tomsk State University, Tomsk).

V.V. An (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **A.V. Vosmerikov** (Tomsk State University, Tomsk); **N.P. Gorlenko** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **A.M. Guryev** (Siberian State Medical University); **E.V. Denisov** (Tomsk State University, Tomsk); **I.S. Korol** (Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Tomsk); **N.M. Korotchenko** (Tomsk State University, Tomsk); **A.V. Korshunov** (Moscow State University of Civil Engineering, Moscow); **S.A. Kuznetsova** (Tomsk State University, Tomsk); **G.V. Lyamina** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **T.D. Malinovskaya** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **L.N. Mishenina** (Tomsk State University, Tomsk); **E.L. Nikonenko** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.I. Reshetnikov** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **Yu.S. Sarkisov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **A.Y. Stanko** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **R.A. Surmenev** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.P. Taran** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **T.A. Fedushchyak** (Institute of Petroleum Chemistry SB RAS); **N.V. Cherdyntseva** (Tomsk State University, Tomsk); **E.G. Churina** (Tomsk State University, Tomsk); **V.A. Yakovlev** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

EDITORIAL BOARD

I.A. Kurzina – Chairman of Scientific Editorial Board (Tomsk State University, Tomsk); **Bardi Ugo** (University of Florence, Italy); **Dmitry Murzin** (Åbo Akademi University, Turku, Finland); **Julia Kzhyshkowska** (Heidelberg University, Germany); **Francisco Cadete Santos Aires** (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, France); **Lothar Heinrich** (The University of Münster, Germany); **L.K. Altunina** (Tomsk State University, Tomsk); **V.I. Vereshchagin** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **I.K. Garkushin** (Samara State Technical University, Samara); **V.K. Ivanov** (Institute of General and Inorganic Chemistry named after N.S. Kurnakov RAS, Moscow); **N.P. Kalashnikov** (MEPhI, Moscow); **A.S. Knyazev** (Tomsk State University, Tomsk); **A.I. Nokolayev** (I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kolsk Research Centre of RAS, Apatiti); **A.N. Pestryakov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **V.I. Sachkov** (Siberian Physical-Technical Institute of Tomsk State University, Tomsk); **Y.G. Slizhov** (Tomsk State University, Tomsk); **V.D. Filimonov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk).

Publisher and editorial address: 634050, Tomsk Region, Tomsk, str. A. Ivanova, 49, Faculty of Chemistry, LCI, aud. 120

PUBLISHER:

Tomsk State University Press (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

Editor E.G. Shumskaya; editor-translator M.V. Mochalov; camera-ready copy E.G. Shumskaya; cover design L.V. Krivtsova.

Passed for printing 30.04.2025. Format 70x108¹/₁₆. Printed sheets 10,0. Conventional printed sheets 13,0. Circulation – 50 copies. Order N 6200.

634050, 36 Lenina St., Tomsk, Russian Federation.

Tel. +7 (382-2)-52-98-49. <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|-----|
| Разумова Я.Е., Мишенина Л.Н. Исследование процессов формирования твердых растворов замещения на основе алюминатов гадолиния и иттрия со структурой перовскита | 6 |
| Каракчиева Н.И., Валихов В.Д., Амеличкин И.В., Князев А.С., Сачков В.И. Закономерности формирования структуры магниевых сплавов, легированных РЗМ (Nd, Dy, Ho, Er) | 20 |
| Соколов С.Д., Кудряшова О.Б., Нефедов Р. А., Ворожцов А.Б. Синтез и исследование свойств нанотермитных систем с биоцидными добавками | 29 |
| Шмаков В.В., Буяков А.С., Лукьянец М.П., Буякова С.П. Самозалечивание дефектов в керамических композитах $ZrB_2-SiC-TaB_2$ с двойной композитной структурой | 48 |
| Иванов А.Р. Применение факторного анализа для изучения фотостимулированных гетерогенных процессов на поверхности твердых полупроводниковых катализаторов | 65 |
| Сачков В.И., Луцаева И.В., Дайбова Е.Б., Медведев Р.О., Сусид М.В. Биовыщелачивание золота из отходов горнодобывающей промышленности | 84 |
| Romanova M.S., Saveleva D.A., Nuzhnykh S.A., Zakharkiva A.M., Mudrikova A.E., Kazantseva K.I., Poddubnyak A.N., Kurzina I.A. Extraction of biologically active substances from Siberian fir and effect of extracts on grain crops germination | 100 |
| Николаев А.В., Финкельштейн А.Л., Белозерова О.Ю., Мехоношин А.С. Особенности определения состава палладиевых минеральных фаз микронных размеров методами электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа | 111 |
| Карачевский Д.Ю., Мустафин А.Г. Изучение физико-химических показателей взаимодействия ацетофенон оксима с поверхностью железа | 129 |
| Софронов В.Л., Пименов С.Г., Зиновьева А.В. Исследование процесса разложения продуктов производства оксидов урана | 143 |
| ИХТЦ : эффективное решение инженеринговых задач для химической промышленности | 155 |
| Магистратура / специализированное высшее образование по направлению Химия | 159 |

CONTENTS

| | |
|--|-----|
| Razumova Ya.E., Mishenina L.N. Investigation of the formation of solid substitution solutions based on gadolinium and yttrium aluminates with perovskite structure | 6 |
| Karakchieva N.I., Valihov V.D., Amelichkin I.V., Knyazev A.S., Sachkov V.I. Structure formation regularities of magnesium alloys alloyed with REM (Nd, Dy, Ho, Er) | 20 |
| Sokolov S.D., Kudryashova O.B., Nefedov R.A., Vorozhtsov A.B. Synthesis and characterization of nanothermite systems with biocidal additives | 29 |
| Shmakov V.V., Buyakov A.S., Lukyanets M.P., Buyakova S.P. Self-healing of defects in ceramic composites ZrB_2 -SiC-TaB ₂ with dual composite structure | 48 |
| Ivanov A.R. The application of correlation analysis for study of photostimulated heterogeneous processes on the surface of solid semiconductor photocatalisators | 65 |
| Sachkov V.I., Lushchaeva I.V., Daibova E.B., Medvedev R.O., Susid M.V. Bioleaching of gold from mining waste | 84 |
| Romanova M.S., Saveleva D.A., Nuzhnykh S.A., Zakharkiva A.M., Mudrikova A.E., Kazantseva K.I., Poddubnyak A.N., Kurzina I.A. Extraction of biologically active substances from Siberian fir and effect of extracts on grain crops germination | 100 |
| Nikolaev A.V., Finkelshtein A.L., Belozerova O.Uu., Mekhonoshin A.S. Features of determining the composition of micro-sized palladium minerals using electron probe X-ray microanalysis | 111 |
| Karachevsky D.Yu., Mustafin A.G. Study of the physico-chemical parameters of the interaction of acetophenone oxime with the iron surface | 129 |
| Sofronov V.L., Pimenov S.G., Zinovieva A.V. Investigation of the process of decomposition of uranium oxide production products | 143 |
| ECTC: an engineering problems effective solution for the chemical industry | 155 |
| Master's program / specialized higher education in Chemistry | 159 |

Научная статья

УДК 546.62.64.662

doi: 10.17223/24135542/37/1

Исследование процессов формирования твердых растворов замещения на основе алюминатов гадолиния и иттрия со структурой перовскита

Ярослава Евгеньевна Разумова¹, Людмила Николаевна Мишенина²

^{1,2} Томский государственный университет, Томск, Россия

¹ razumova.yaroslava@gmail.com

² lnmishenina@gmail.com

Аннотация. В настоящее время большой интерес представляют соединения со структурой перовскита, что обусловлено особенностями их строения. Перовскиты имеют общую формулу ABX_3 и обладают каркасным строением. Каркас состоит из октаэдров BX_6 , соединенных между собой вершинами, а додекаэдрические полости, образованные этими октаэдрами, заполняются ионами А. Благодаря такому строению легко происходят изоморфные замещения в позиции А. Это дает возможность разрабатывать материалы с новыми свойствами. Данная работа посвящена исследованию процессов формирования кристаллической структуры твердых растворов на основе алюминатов иттрия и гадолиния со структурой перовскита состава $Gd_xY_{(1-x)}AlO_3$, где $x = 1; 0,875; 0,75; 0,625; 0,5; 0,25; 0$. Получение ортоалюмината гадолиния и иттрия и твердых растворов на их основе проводили нитрат-цитратным золь-гель методом. В работе методами термического и рентгенофазового анализа была определена оптимальная температура отжига, необходимая для получения индивидуального ортоалюмината гадолиния. Фазаобразование исследовали методом рентгенофазового анализа и выяснили, что при получении ортоалюмината гадолиния образуется однофазный алюминат гадолиния $GdAlO_3$ со структурой перовскита (пр. гр. $Pbnm$), твердые растворы в данных условиях образуются только при соотношении $Gd^{3+}:Y^{3+} = 87,5:12,5$ и $Gd^{3+}:Y^{3+} = 75:25$, при дальнейшем увеличении концентрации иттрия происходит образование многофазных систем. По смещению дифракционных максимумов, указывающему на изменение параметров элементарной ячейки, и результатам микрорентгеноспектрального анализа подтвердили образование твердых растворов. По результатам РФА после уточнения по методу Ритвельда были получены кристаллографические данные, на основании которых построены структуры твердых растворов в программе Vesta. Были рассчитаны параметры полиэдров, которые показали, что введение иона иттрия в структуру ортоалюмината гадолиния приводит к увеличению объема полиэдра. Также показано влияние введения иттрия на каркасную систему. Методом Вильямсона–Холла с использованием приближения Лоренца рассчитаны ОКР и значения микронапряжений для полученных твердых растворов и выявлено, что величины ОКР и микронапряжений для всех твердых растворов имеют близкие значения.

Ключевые слова: нитрат-цитратный золь-гель метод, перовскиты, ортоалюминат гадолиния, ортоалюминат иттрия

Для цитирования: Разумова Я.Е., Мишенина Л.Н. Исследование процессов формирования твердых растворов замещения на основе алюминатов гадолиния

и иттрия со структурой перовскита // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 37. С. 6–20. doi: 10.17223/24135542/37/1

Original article

doi: 10.17223/24135542/37/1

Investigation of the formation of solid substitution solutions based on gadolinium and yttrium aluminates with perovskite structure

Yaroslava E. Razumova¹, Liudmila N. Mishenina²

^{1, 2} Tomsk State University, Tomsk, Russia

¹ razumova.yaroslava@gmail.com

² lnmishenina@gmail.com

Abstract. Currently, compounds with the perovskite structure are of great interest, this is due to the peculiarities of their structure. Perovskites have the general formula ABX_3 and have a framework structure. The framework consists of octahedrons BX_6 interconnected by vertices, and dodecahedral cavities formed by these octahedrons are filled with A ions. Due to this structure, isomorphic substitutions at the A position can easily occur. This makes it possible to develop materials with new properties. This work is devoted to the study of the formation of the crystal structure of solid solutions based on yttrium and gadolinium aluminates with the structure of perovskite composition $Gd_xY_{(1-x)}AlO_3$, where $x = 1; 0.875; 0.75; 0.625; 0.5; 0.25; 0$. Gadolinium and yttrium orthoaluminate and solid solutions based on them were obtained by the nitrate-citrate sol-gel method. The optimal annealing temperature necessary for obtaining individual gadolinium orthoaluminate was determined by methods of thermal and X-ray phase analysis. Phase formation was investigated by X-ray phase analysis, and found that when obtaining gadolinium orthoaluminate is formed single-phase gadolinium aluminate $GdAlO_3$ with the structure of perovskite (space group $Pbnm$), solid solutions in these conditions are formed at a ratio of $Gd^{3+}:Y^{3+} = 87,5:12,5$ and $Gd^{3+}:Y^{3+} = 75:25$, with a further increase in the concentration of yttrium is the formation of multiphase systems. According to the shift of diffraction maxima, indicating a change in the unit cell parameters, and the results of micro X-ray diffraction analysis, the formation of solid solutions was confirmed. By results of XRD after refinement by Rietveld method, crystallographic data were obtained, on the basis of which the structures of solid solutions were constructed in Vesta program. The parameters of polyhedra were calculated, which showed that the introduction of yttrium ion in the structure of gadolinium orthoaluminate leads to an increase in the volume of the polyhedron. The influence of the introduction of yttrium on the framework system was also shown. By the Williamson-Hall method, using the Lorentz approximation, we calculated the coherent scattering regions (CSR) and microstrain values for the obtained solid solutions, and saw that the CSR and micro-deformations values for all solid solutions have close values.

Keywords: nitrate-citrate sol-gel method, perovskites, gadolinium orthoaluminate, yttrium orthoaluminate

For citation: Razumova, Ya.E., Mishenina, L.N. Investigation of the formation of solid substitution solutions based on gadolinium and yttrium aluminates with perovskite structure. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 37, 6–20. doi: 10.17223/24135542/37/1

Введение

Алюминаты редкоземельных элементов со структурой перовскита находят широкое практическое применение, поскольку для них характерна высокая химическая и термическая устойчивость; кроме того, за счет особенностей строения кристаллической решетки они обладают уникальными электрическими, магнитными, оптическими, пьезоэлектрическими и некоторыми другими свойствами. В связи с этим данные соединения часто используются в качестве материалов в светодиодной и лазерной технике, для создания кристаллофосфоров и сцинтилляционных детекторов и т.д. [1–6].

В данной работе исследован изоморфный ряд алюминатов иттрия и гадолиния со структурой перовскита состава $Gd_xY_{(1-x)}AlO_3$, где $x = 1; 0,875; 0,75; 0,625; 0,5; 0,25; 0$, полученных нитрат-цитратным золь-гель методом. Отличительной особенностью структуры перовскита является каркасное строение, за счет чего в кристаллическую решетку можно вводить различные катионы, что делает возможными регулировку и оптимизацию свойств материала.

Общая формула перовскитов имеет вид ABX_3 . В нашем случае ионом В является алюминий(III), X – кислород, а в качестве иона А в данной структуре выступают ионы Y^{3+} и Gd^{3+} .

Идеальная структура перовскита – кубическая. Однако структура большинства соединений имеет более низкую симметрию, что связано с наличием небольших изменений структуры, таких как наклоны и повороты октаэдров BO_6 , а также искажение октаэдров [7–9].

Ортоалюминаты гадолиния и иттрия имеют искаженную структуру перовскита и относятся к пространственной группе $Pbnm$. Степень искажения оценивают с помощью фактора толерантности, предложенного Гольдшмидтом [10], который вычисляется по формуле

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{(r_B + r_X) \cdot \sqrt{2}},$$

где r_A – радиус катиона А, r_B – радиус катиона В, r_X – радиус аниона X.

Гольдшмидт пришел к выводу, что структуру перовскита можно ожидать в пределах $t = 0,99–0,77$. Значения фактора толерантности для $GdAlO_3$ и $YAlO_3$ равны 0,91 и 0,89 соответственно, из чего следует, что данные соединения могут иметь структуру перовскита.

Однако в действительности синтез $YAlO_3$ часто приводит к образованию других фаз, таких как $Y_4Al_2O_9$ и $Y_3Al_5O_{12}$ [11–12], поэтому получение твердых растворов алюминатов иттрия и гадолиния со структурой перовскита является достаточно сложной задачей.

Существуют различные методы получения алюминатных систем, например такие, как твердофазный метод [13–14], метод горения [15], золь-гель синтез. Наиболее перспективным является нитрат-цитратный золь-гель синтез, поскольку алюминаты, полученные данным способом, характеризуются

высокой химической однородностью, строгостью стехиометрического состава, отсутствием посторонних фаз в конечном продукте синтеза и однородностью размера частиц. Также данный способ позволяет проводить синтез при сравнительно низких температурах, использовать простое оборудование и контролировать процесс на всех его этапах.

Цель данной работы заключается в синтезе и исследовании процессов формирования кристаллической структуры твердых растворов на основе алюминатов иттрия и гадолиния со структурой перовскита.

Методы

Алюминаты состава $GdAlO_3$, $(Gd_{0,875}Y_{0,125})AlO_3$, $(Gd_{0,75}Y_{0,25})AlO_3$, $(Gd_{0,625}Y_{0,375})AlO_3$, $(Gd_{0,5}Y_{0,5})AlO_3$, $(Gd_{0,25}Y_{0,75})AlO_3$, $YAlO_3$ синтезировали нитрат-цитратным золь-гель методом. В качестве исходных компонентов использовали нонагидрат нитрата алюминия ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, х.ч.), нитраты гадолиния и иттрия ($Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, х.ч., $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, х.ч.), моногидрат лимонной кислоты ($H_4Cit \cdot H_2O$, ч.д.а) и дистиллированную воду. Соотношения исходных реагентов были взяты в соответствии со стехиометрическим составом продуктов. Количество лимонной кислоты соответствует соотношению $1:1 = n(Me^{n+}):n(H_4Cit)$.

Нитраты алюминия, гадолиния, иттрия и лимонную кислоту по отдельности растворяли в минимальном количестве дистиллированной воды, далее сливали полученные растворы и перемешивали 1,5 ч на магнитной мешалке. После раствор выпаривали на песчаной бане и отжигали полученный прекурсор в муфельной печи при $1\ 000^\circ C$ в течение 3 ч [16].

Для определения основных стадий образования $GdAlO_3$ и оптимальной температуры синтеза проводили термический анализ (ТА) прекурсора на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 449C при скорости нагрева 5 К/мин в воздушной атмосфере в интервале температур 20–1 000 $^\circ C$.

Для определения фазового состава, количественного соотношения фаз и уточнения параметров кристаллической решетки полученных образцов использовали рентгенофазовый анализ (РФА), выполненный на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600. Измерения проводили с использованием $CuK\alpha$ -излучения ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) в диапазоне углов 2θ от 10 до 95° со скоростью сканирования $2^\circ/\text{мин}$. Полученные дифракционные данные анализировали с помощью полнопрофильного метода Ритвельда в программе ReX [17] для определения точного состава и параметров кристаллической решетки. Визуализацию полученных структур осуществляли в программе Vesta [18], используя результаты полнопрофильного анализа по методу Ритвельда.

Для определения размеров кристаллитов и величины микродеформаций использовали графический метод определения Вильямсона-Холла [19]. В программе Origin [20] провели измерение интегральных полуширин пиков в приближении, что функции вклада в размер кристаллитов и микронапряжений описываются функциями Лоренца.

Результаты

Для определения оптимальной температуры отжига и процессов, протекающих при синтезе ортоалюмината гадолиния, был проведен термический анализ.

На представленной термограмме (рис. 1) видно три стадии, сопровождающихся потерей массы. Первая стадия происходит в температурном интервале от 60 до 160°C и сопровождается двумя экзотермическими эффектами при 70 и 155°C, соответствующих испарению кристаллизационной и адсорбционной воды. Вторая стадия наблюдается в интервале температур от 325 до 475°C и также характеризуется наличием двух сильных экзотермических эффектов при температурах 401 и 423°C, которые связаны с разложением металл-цитратных комплексов. Третья стадия потери массы происходит между 750 и 875°C, что, вероятнее всего, обусловлено процессом разложения оксикарбонатных соединений состава $\text{Ln}_3\text{Al}_3\text{O}_8\text{CO}_3$ [21]. На ДСК кривой наблюдается экзотермический эффект, который не сопровождается изменением массы, что говорит о том, что пик при 887°C соответствует началу кристаллизации с образованием конечного продукта GdAlO_3 .

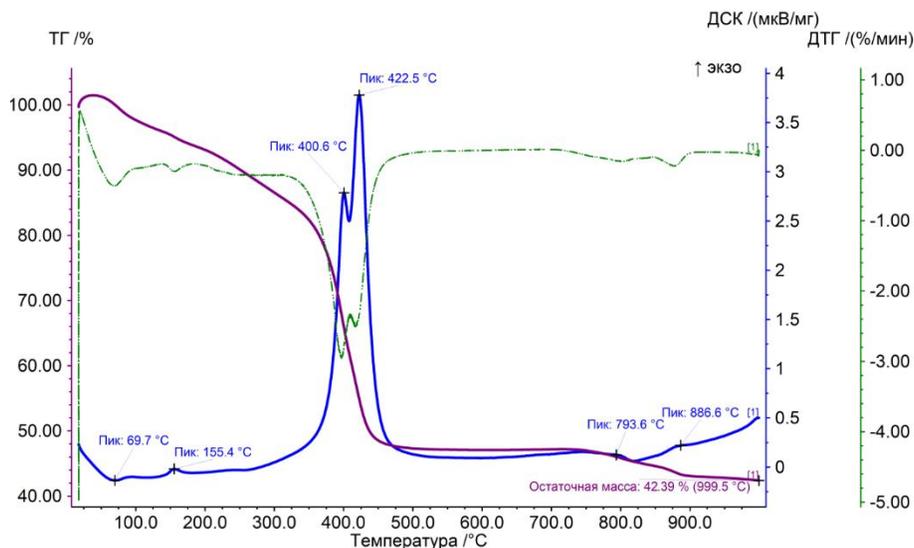


Рис. 1. Термограмма прекурсора синтеза ортоалюмината гадолиния

Результаты исследования фазообразования методом рентгенофазового анализа с уточнением по полнопрофильному методу Ритвельда свидетельствуют, что при получении ортоалюмината гадолиния образуется однофазный GdAlO_3 со структурой перовскита, а при получении ортоалюмината иттрия – двухфазная система, состоящая из $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Твердые растворы в данных условиях образуются только при соотношении $\text{Gd}^{3+}:\text{Y}^{3+} = 87,5:12,5$ и $\text{Gd}^{3+}:\text{Y}^{3+} = 75:25$, при других соотношениях реагентов формируются многофазные системы (рис. 2, табл. 1). Таким образом, по результатам ТА

и РФА установлена температура прокаливания 1 000°C, достаточная для завершения процессов формирования ортоалюмината гадолиния.

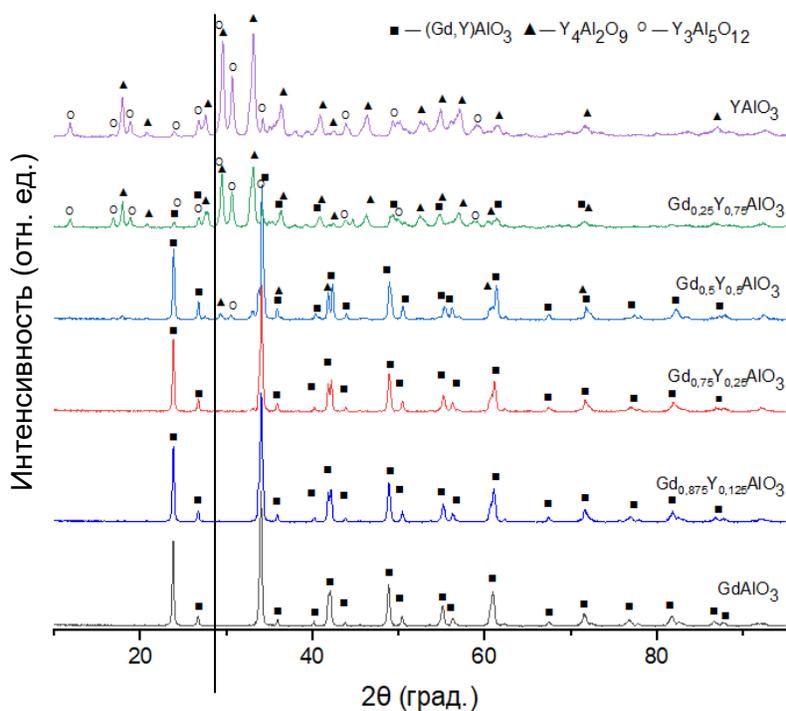


Рис. 2. Рентгенограммы полученных образцов

Таблица 1

Фазовый состав образцов, полученных при температуре отжига 1 000°C в течение трех часов

| Состав | Фаза | Количественный состав, мас. % | R_{wp} |
|---|--|-------------------------------|----------|
| GdAlO ₃ | GdAlO ₃ | 100 | 0,14 |
| Gd _{0,875} Y _{0,125} AlO ₃ | GdAlO ₃ | 100 | 0,14 |
| Gd _{0,75} Y _{0,25} AlO ₃ | GdAlO ₃ | 100 | 0,15 |
| Gd _{0,625} Y _{0,375} AlO ₃ | GdAlO ₃ | 57 | 0,17 |
| | Y ₄ Al ₂ O ₉ | 43 | |
| Gd _{0,5} Y _{0,5} AlO ₃ | YAlO ₃ | 50 | 0,12 |
| | Y ₄ Al ₂ O ₉ | 7 | |
| | Y ₃ Al ₅ O ₁₂ | 12 | |
| | GdAlO ₃ | 31 | |
| Gd _{0,25} Y _{0,75} AlO ₃ | Y ₃ Al ₅ O ₁₂ | 39 | 0,19 |
| | YAlO ₃ | 27 | |
| | Y ₄ Al ₂ O ₉ | 25 | |
| | GdAlO ₃ | 9 | |
| YAlO ₃ | Y ₃ Al ₅ O ₁₂ | 50 | 0,19 |
| | Y ₄ Al ₂ O ₉ | 50 | |

На образование твердого раствора указывает также то, что параметры ячейки алюмината иттрия-гадолиния имеют промежуточные значения по сравнению со значениями параметров решетки чистых алюминатов гадолиния и иттрия (табл. 2), что приводит к небольшому смещению дифракционных максимумов в сторону больших углов (рис. 3).

Таблица 2

Параметры элементарной ячейки алюминатов иттрия, гадолиния и твердых растворов

| Состав | Параметры элементарной ячейки, Å | | |
|---|----------------------------------|----------|----------|
| | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> |
| GdAlO ₃ | 5,25 | 5,29 | 7,44 |
| Gd _{0,875} Y _{0,125} AlO ₃ | 5,24 | 5,30 | 7,43 |
| Gd _{0,75} Y _{0,25} AlO ₃ | 5,23 | 5,30 | 7,42 |
| YAlO ₃ | 5,18 | 5,33 | 7,37 |

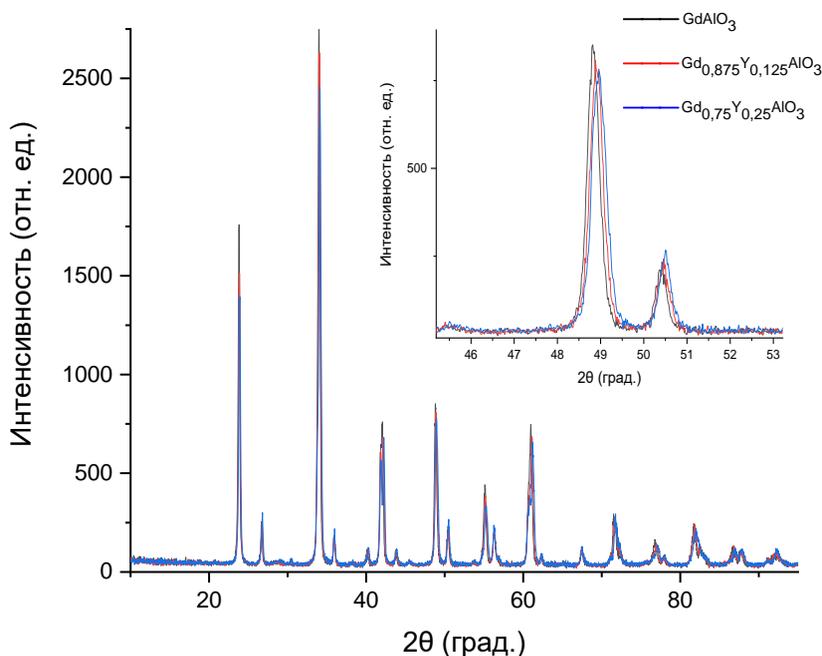


Рис. 3. Смещение дифракционных максимумов при образовании твердых растворов замещения

В результате уточнения кристаллической структуры синтезированных соединений методом Ритвельда получены координаты атомов и проведена визуализация структур в программе VESTA (рис. 4). Ортоалюминат гадолиния, твердые растворы и ортоалюминат иттрия имеют одну пространственную группу *Pbnm*. Так как индивидуальный алюминат иттрия со структурой перовскита в данных условиях не образовался, для изображения структуры использованные данные из открытой базы данных (ICSD #99419).

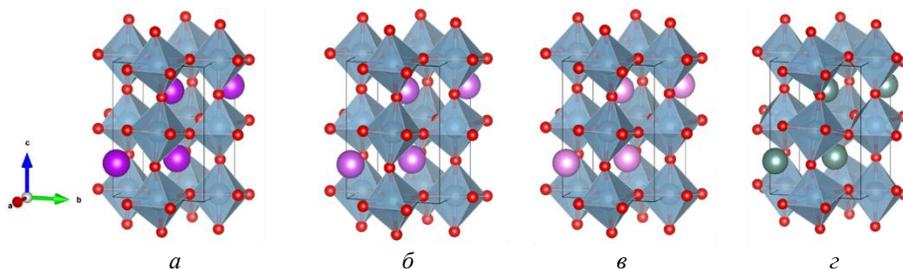


Рис. 4. Изображения структур: *a* – $GdAlO_3$; *б* – $Gd_{0,875}Y_{0,125}AlO_3$; *в* – $Gd_{0,75}Y_{0,25}AlO_3$; *г* – $YAlO_3$

Кристаллические решетки ортоалюминатов гадолиния и иттрия имеют каркасное строение, состоят из октаэдров $Al-O_6$, соединенных между собой вершинами через атомы кислорода. Соединяясь, эти октаэдры образуют пустоты, в которых и находятся редкоземельные элементы. Данные алюминаты имеют искаженную структуру перовскита. Отличие от идеальной структуры заключается в том, что октаэдры $Al-O_6$ наклонены и повернуты относительно оси, которую можно было бы наблюдать в идеальном перовските.

Таблица 3

Сравнение параметров октаэдров $Al-O_6$ для ортоалюмината гадолиния и твердых растворов на его основе

| Октаэдр $Al-O_6$ построенный в программе Vesta | Длины связей $Al-O$ в полиэдре | Параметры полученного полиэдра |
|--|--|---|
| | $l(Al_1-O_1) = 1,78508(0) \text{ \AA}$ $l(Al_1-O_1) = 1,78508(0) \text{ \AA}$ $l(Al_1-O_{21}) = 1,86905(0) \text{ \AA}$ $l(Al_1-O_{21}) = 1,86905(0) \text{ \AA}$ $l(Al_1-O_{22}) = 1,71585(0) \text{ \AA}$ $l(Al_1-O_{22}) = 1,71585(0) \text{ \AA}$ | Средняя длина связи = $1,7900 \text{ \AA}$ Объем полиэдра = $7,6214 \text{ \AA}^3$ Индекс искажения = $0,02944$ Квадратичное удлинение = $1,0035$ Изменчивость валентных углов = $3,6430 \text{ град.}^2$ Эффективное координационное число = $5,6981$ |
| | $l(Al_1-O_1) = 1,78278(0) \text{ \AA}$ $l(Al_1-O_1) = 1,78278(0) \text{ \AA}$ $l(Al_1-O_{21}) = 1,93168(0) \text{ \AA}$ $l(Al_1-O_{21}) = 1,93168(0) \text{ \AA}$ $l(Al_1-O_{22}) = 1,63957(0) \text{ \AA}$ $l(Al_1-O_{22}) = 1,63957(0) \text{ \AA}$ | Средняя длина связи = $1,7847 \text{ \AA}$ Объем полиэдра = $7,5155 \text{ \AA}^3$ Индекс искажения = $0,05491$ Квадратичное удлинение = $1,0101$ Изменчивость валентных углов = $4,0379 \text{ град.}^2$ Эффективное координационное число = $4,7836$ |
| | $l(Al_1-O_1) = 1,78019(0) \text{ \AA}$ $l(Al_1-O_1) = 1,78019(0) \text{ \AA}$ $l(Al_1-O_{21}) = 1,92816(0) \text{ \AA}$ $l(Al_1-O_{21}) = 1,92816(0) \text{ \AA}$ $l(Al_1-O_{22}) = 1,63524(0) \text{ \AA}$ $l(Al_1-O_{22}) = 1,63524(0) \text{ \AA}$ | Средняя длина связи = $1,7812 \text{ \AA}$ Объем полиэдра = $7,4671 \text{ \AA}^3$ Индекс искажения = $0,05500$ Квадратичное удлинение = $1,0106$ Изменчивость валентных углов = $5,3079 \text{ град.}^2$ Эффективное координационное число = $4,7675$ |

Помимо этого, сами октаэдры также искажены, причем с введением иттрия степень искажения октаэдра Al–O₆ увеличивается, при этом искажение происходит анизотропно (табл. 3). С введением иттрия в структуру ортоалюмината гадолиния длины связей Al–O₁ практически не изменились, в то время как связи Al–O₂₁ и Al–O₂₂ трансформировались. С введением Y³⁺ разница в длинах связей Al–O₂₁ и Al–O₂₂ возрастает и тетраэдр становится более растянутым (искаженным), что также подтверждается значениями индекса искажения. В структуре, содержащей катионы иттрия, индекс искажения у тетраэдра Al–O₆ имеет большее значение, при этом объем полиэдра уменьшается. Такое изменение длин связей определяется поворотами и наклонами октаэдров, при этом углы Al–O₂–Al и Al–O₁–Al увеличиваются с повышением концентрации иттрия (табл. 4).

Таблица 4

Изменение углов наклона октаэдров Al–O₆ с увеличением концентрации иттрия

| Название угла | Угол, град. | | |
|-----------------------|--------------------|---|---|
| | GdAlO ₃ | Gd _{0,875} Y _{0,125} AlO ₃ | Gd _{0,75} Y _{0,25} AlO ₃ |
| Al–O ₁ –Al | 157,24 | 157,99 | 158,87 |
| Al–O ₂ –Al | 160,94 | 163,73 | 165,61 |

Изменения структурных параметров ортоалюмината гадолиния, в частности октаэдров Al–O₆ и восьмивершинников Gd–O₈, с введением иттрия тесно связаны между собой. Из-за наклонов, поворотов и искажения октаэдров Al–O₆, которые составляют каркас структуры, происходит изменение пустот, которые находятся между ними, что приводит к уменьшению координационного числа редкоземельного элемента, находящегося в этой пустоте, с 12 до 8.

Можно было бы предположить, что введение иона меньшего радиуса ($r(Y^{3+}) = 1,06 \text{ \AA}$, $r(Gd^{3+}) = 1,11 \text{ \AA}$ [22]) будет способствовать уменьшению объема полиэдра. Однако из экспериментальных данных следует противоположная зависимость (табл. 5): у твердого раствора замещения объём полиэдра (Gd, Y)–O₈ больше, чем для Gd–O₈, при этом с введением иттрия индекс искажения уменьшается.

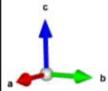
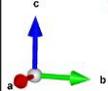
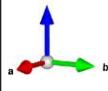
Основываясь на данных изменения углов и длин связей, на рис. 5 показана стрелками эволюция структуры с увеличением концентрации иттрия, а именно каким образом изменяется наклон октаэдров (смещение атомов O₁) при введении иттрия в ортоалюминат гадолиния.

Графическим методом Вильямсона–Холла в координатах $\beta \cos\theta$ от $\sin\theta$ определены области когерентного рассеяния (ОКР) и величины микродеформаций ϵ полученных твердых растворов замещения (рис. 6).

По полученным значениям (табл. 6) можно сказать, что введение ионов Y³⁺ в структуру GdAlO₃ приводит к незначительным изменениям в размере кристаллитов и величине микродеформаций.

Микрорентгеноспектральный анализ полученных твердых растворов (Gd_{0,75}Y_{0,25}AlO₃, Gd_{0,875}Y_{0,125}AlO₃) показал равномерное распределение иттрия и гадолиния по поверхности. По линейному спектру видно, что линии распределения иттрия и гадолиния повторяют друг друга (рис. 7), что еще раз подтверждает образование твердых растворов.

Сравнение окружения редкоземельного элемента в структуре ортоалюмината гадолиния и твердого раствора на его основе

| Полиэдр окружения РЗЭ (Gd,Y)–O ₈ , построенный в программе Vesta | Длины связей (Gd, Y)–O в полиэдре | Параметры полученного полиэдра |
|---|--|---|
| <p>GdAlO₃</p>  | $l(\text{Gd}_1\text{--O}_1) = 2,21140(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_1) = 2,27950(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,40555(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,40555(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,42701(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,42701(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,27757(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,27757(0) \text{ \AA}$ | <p>Средняя длина связи = 2,3389 Å Объем полиэдра = 20,2820 Å³ Индекс искажения = 0,03309 Эффективное координационное число = 7,5651</p> |
| <p>Gd_{0,875}Y_{0,125}AlO₃</p>  | $l(\text{Gd}_1\text{--O}_1) = 2,23130(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_1) = 2,26401(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,42116(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,42116(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,40042(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,40042(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,33135(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,33135(0) \text{ \AA}$ | <p>Средняя длина связи = 2,3501 Å Объем полиэдра = 20,6882 Å³ Индекс искажения = 0,02580 Эффективное координационное число = 7,6865</p> |
| <p>Gd_{0,75}Y_{0,25}AlO₃</p>  | $l(\text{Gd}_1\text{--O}_1) = 2,25040(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_1) = 2,24778(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,41650(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,41650(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,39225(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,39225(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,36486(0) \text{ \AA}$ $l(\text{Gd}_1\text{--O}_2) = 2,36486(0) \text{ \AA}$ | <p>Средняя длина связи = 2,3557 Å Объем полиэдра = 20,8037 Å³ Индекс искажения = 0,02262 Эффективное координационное число = 7,7276</p> |

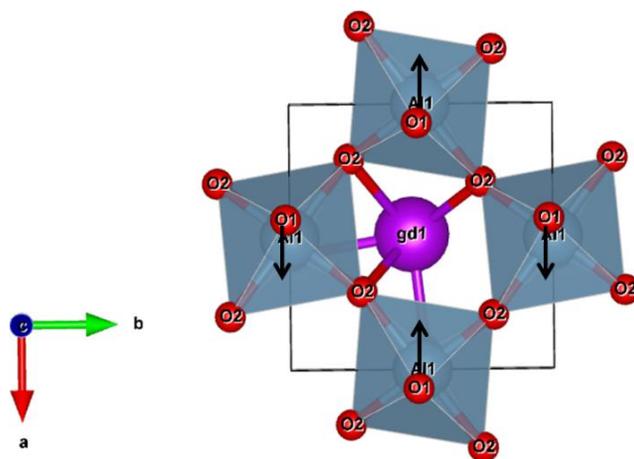


Рис. 5. Смещение атомов O₁ при увеличении концентрации иттрия

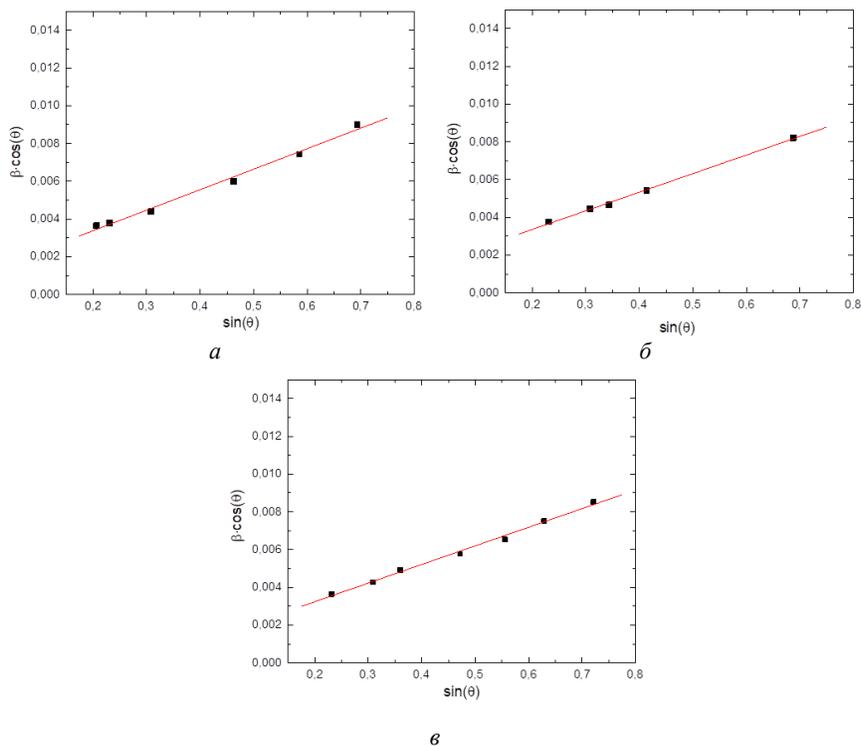


Рис. 6. Графические зависимости в координатах $\beta \cos \theta$ от $\sin \theta$:
 а – GdAlO_3 , б – $\text{Gd}_{0.875}\text{Y}_{0.125}\text{AlO}_3$, в – $\text{Gd}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{AlO}_3$

Таблица 6

Данные определения величины микрораскажений ϵ и размер кристаллитов D

| Образец | $D, \text{Å}$ | ϵ |
|---|---------------|------------|
| GdAlO_3 | 1 284 | 0,00272 |
| $\text{Gd}_{0.875}\text{Y}_{0.125}\text{AlO}_3$ | 1 116 | 0,00247 |
| $\text{Gd}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{AlO}_3$ | 1 273 | 0,00244 |

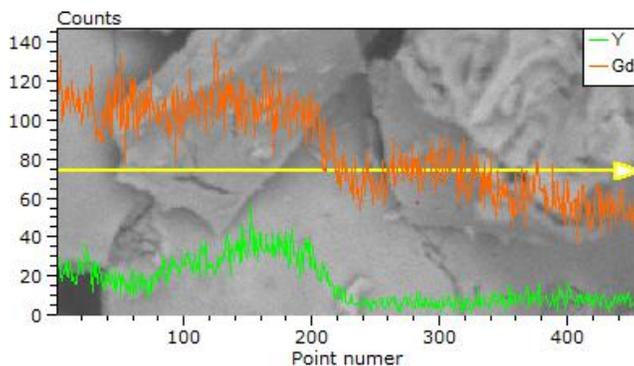


Рис. 7. Профиль линейного распределения Gd, Y

Выводы

Проведено исследование процессов формирования кристаллической структуры твердых растворов на основе алюминатов иттрия и гадолиния со структурой перовскита составов $Gd_xY_{(1-x)}AlO_3$, где $x = 1; 0,875; 0,75; 0,625; 0,5; 0,25; 0$, синтезированных нитрат-цитратным золь-гель методом, с последующим отжигом прекурсоров при 1000°C в течение 3 ч. Установлено, что при синтезе ортоалюмината гадолиния образуется однофазный $GdAlO_3$ со структурой перовскита, при получении ортоалюмината иттрия – двухфазная система, состоящая из $Y_4Al_2O_9$ и $Y_3Al_5O_{12}$, при этом твердые растворы образуются при соотношениях $Gd^{3+}:Y^{3+}=87,5:12,5$ и $Gd^{3+}:Y^{3+}=75:25$. Показано, что при увеличении концентрации иттрия образуются многофазные системы, при этом введение иона иттрия приводит изменению наклонов октаэдров $Al-O_6$ и, как следствие, к увеличению объема полиэдров $(Gd, Y)-O_8$.

Список источников

1. Kumar P., Singh D., Gupta I. et al. Structural and luminescent characteristics of orthorhombic $GdAlO_3$: Sm^{3+} nanocrystalline materials for solid state lighting // *Chemical Physics Letters*. 2023. Vol. 812. Art. 140277.
2. Tamrakar R.K., Upadhyay K., Sahu M. Spectral characterization of Er^{3+} , Yb^{3+} co doped $GdAlO_3$ phosphor prepared by solid state reaction method // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 689. P. 702–712.
3. Upadhyay K., Tamrakar R.K., Dubey V. High temperature solid state synthesis and photoluminescence behavior of Eu^{3+} doped $GdAlO_3$ nanophosphor // *Superlattices and Microstructures*. 2015. Vol. 78. P. 116–124.
4. Bade S.G.R., Li J., Shan X. et al. Fully Printed Halide Perovskite Light-Emitting Diodes with Silver Nanowire Electrodes // *ACS Nano*. 2016. Vol. 10 (2). P. 1795–1801.
5. Sun Z., Chen Z., Wang M., Lu B. Production and optical properties of Ce^{3+} -activated and Lu^{3+} -stabilized transparent gadolinium aluminate garnet ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 2019. Vol. 103 (2). P. 809–818.
6. Zeng Z., Shen H., Huang M. et al. Measurement of the refractive index and thermal refractive index coefficients of $Nd:YAP$ crystal // *Applied Optics*. 1990. Vol. 29 (9). P. 1281–1286.
7. Aleksandrov K.S., Beznosikov V.V. Hierarchies of perovskite-like crystals (review) // *Phys. Solid State*. 1997. Vol. 39. P. 695–715.
8. Glazer A.M. The classification of tilted octahedra in perovskites // *Acta Crystallographica*. 1972. Vol. 28. P. 3384–3392.
9. Howarda J., Stokes T. Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites // *Acta Crystallographica*. 1998. Vol. 54. P. 782–789.
10. Johnsson M., Lemmens P. Crystallography and Chemistry of Perovskites // *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*. 2006. Vol. 4. Art. 2098.
11. Fabrichnaya O., Aldinger F. Assessment of thermodynamic parameters in the system $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ // *Zeitschrift Für Metallkunde*. 2004. Vol. 95. P. 27–39.
12. Warsaw I., Roy R. Stable and Metastable Equilibria in the Systems $Y_2O_3-Al_2O_3$, and $Gd_2O_3-Fe_2O_3$ // *J. Amer.Ceram.* 1959. Vol. 42. P. 434–438.
13. Qi P., Zhong J., Dai S. et al. Hydrothermal-solid state synthesis of gadolinium aluminate nano whiskers with alkaline mineralizer // *Materials Research Express*. 2020. Vol. 7 (3). Art. 035021.
14. Sinha A., Nair S.R., Sinha P.K. Single step synthesis of $GdAlO_3$ powder // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. Vol. 509 (14). P. 4774–4780.

15. Qi P., Zhong J., Dai S. et al. Hydrothermal-solid state synthesis of gadolinium aluminate nano whiskers with alkaline mineralizer // *Materials Research Express*. 2020. Vol. 7 (3). Art. 035021.
16. Ягодина А.Ю., Мишенина Л.Н. Нитрат-цитратный синтез и исследование свойств люминофоров на основе ортоалюмината лантана // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. 2023. № 29. С. 104–115.
17. Bortolotti M., Lutterotti L., Lonardelli I. ReX: a computer program for structural analysis using powder diffraction data // *Journal of applied crystallography*. 2009. Vol. 42. P. 538–539.
18. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // *Journal of Applied Crystallography*. 2011. Vol. 44. P. 1272–1276.
19. Hassanzadeh-Tabrizi S.A. Precise calculation of crystallite size of nanomaterials: A review // *Journal of Alloys and Compounds*. 2023. Vol. 968. Art. 171914.
20. Origin, Version 2018 / OriginLab Corporation. Northampton, MA, 2018.
21. Мишенина Л.Н., Ягодина А.Ю., Селюнина Л.А. Нитрат-цитратный синтез и исследование свойств люминофоров на основе ортоалюмината иттрия // *Цветные металлы*. 2022. № 12. С. 32–38.
22. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М. : Альянс, 2007. 448 с.

References

1. Kumar, P., Singh, D., Gupta, I. et al. Structural and luminescent characteristics of orthorhombic GdAlO₃: Sm³⁺ nanocrystalline materials for solid state lighting. *Chemical Physics Letters*. 2023, 812, 140277.
2. Tamrakar, R. K.; Upadhyay, K.; Sahu, M. Spectral characterization of Er³⁺, Yb³⁺ co doped GdAlO₃ phosphor prepared by solid state reaction method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016, 689, 702–712.
3. Upadhyay, K.; Tamrakar, R. K.; Dubey, V. High temperature solid state synthesis and photoluminescence behavior of Eu³⁺ doped GdAlO₃ nanophosphor. *Superlattices and Microstructures*. 2015, 78, 116–124.
4. Bade, S. G. R.; Li, J.; Shan, X. et al. Fully Printed Halide Perovskite Light-Emitting Diodes with Silver Nanowire Electrodes. *ACS Nano*. 2016, 10 (2), 1795–1801.
5. Sun, Z.; Chen, Z.; Wang, M.; Lu, B. Production and optical properties of Ce³⁺-activated and Lu³⁺-stabilized transparent gadolinium aluminate garnet ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2019, 103 (2), 809–818.
6. Zeng, Z.; Shen, H.; Huang, M. et al. Measurement of the refractive index and thermal refractive index coefficients of Nd:YAP crystal. *Applied Optics*. 1990, 29 (9), 1281–1286.
7. Aleksandrov, K.S.; Beznosikov, V.V. Hierarchies of perovskite-like crystals (review). *Phys. Solid State*. 1997, 39, 695–715.
8. Glazer, A. M. The classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Crystallographica*. 1972, 28, 3384–3392.
9. Howarda, J.; Stokes, T. Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites. *Acta Crystallographica*. 1998, 54, 782–789.
10. Johansson, M.; Lemmens, P. Crystallography and Chemistry of Perovskites. *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*. 2006, 4, 2098.
11. Fabrichnaya, O.; Aldinger, F. Assessment of thermodynamic parameters in the system ZrO₂-Y₂O₃-Al₂O₃. *Zeitschrift Für Metallkunde*. 2004, 95, 27 – 39.
12. Warshaw, I., Roy, R. Stable and Metastable Equilibria in the Systems Y₂O₂-Al₂O₃, and Gd₂O₃-Fe₂O₃. *J. Amer.Ceram.* 1959, 42, 434–438.
13. Qi, P.; Zhong, J.; Dai, S. et al. Hydrothermal-solid state synthesis of gadolinium aluminate nano whiskers with alkaline mineralizer. *Materials Research Express*. 2020, 7(3), 035021.
14. Sinha, A.; Nair, S.R.; Sinha, P.K. Single step synthesis of GdAlO₃ powder. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011, 509(14), 4774–4780.

15. Qi, P., Zhong, J., Dai, S. et al. Hydrothermal-solid state synthesis of gadolinium aluminate nano whiskers with alkaline mineralizer. *Materials Research Express*. 2020, 7(3), 035021.
16. Yagodina, A.Yu.; Mishenina L.N. Nitrat-citratny sintez i issledovanie svojstv lyuminoforov na osnove ortoaluminata lantana [Nitrate-citrate synthesis and properties study of lanthanum orthoaluminate-based phosphors]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Ximiya*. 2023, 29, 104–115.
17. Bortolotti, M.; Lutterotti, L.; Lonardelli, I. ReX: a computer program for structural analysis using powder diffraction data. *Journal of Applied Crystallography*. 2009, 42, 538–539.
18. Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*. 2011, 44, 1272–1276.
19. Hassanzadeh-Tabrizi, S. A. Precise calculation of crystallite size of nanomaterials: A review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023, 968, 171914.
20. *Origin, Version 2018*. OriginLab Corporation, Northampton, MA, 2018.
21. Mishenina, L.N.; Yagodina, A.Yu.; Selyunina L.A. Nitrat-citratny sintez i issledovanie svojstv lyuminoforov na osnove ortoaluminata itriya [Citrate-nitrate synthesis and understanding the properties of yttrium orthoaluminate-based luminophors]. *Czvetnye metally*. 2022, 12, 32–38.
22. Lur'e Yu.Yu. *Spravochnik po analiticheskoj ximii* [Handbook of Analytical Chemistry]. M.: Al'yans, 2007. 448 p.

Сведения об авторах:

Разумова Ярослава Евгеньевна – студент Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: razumova.yaroslava@gmail.com

Мишенина Людмила Николаевна – кандидат химических наук, доцент Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: lnmishenina@gmail.com

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Razumova Yaroslava E. – Student, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: razumova.yaroslava@gmail.com

Mishenina Liudmila N. – Candidate of Chemical Science, Docent, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: lnmishenina@gmail.com

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 23.10.2024; принята к публикации 04.04.2025
The article was submitted 23.10.2024; accepted for publication 04.04.2025

Научная статья

УДК 621.762.2:542.913

doi: 10.17223/24135542/37/2

Закономерности формирования структуры магниевых сплавов, легированных РЗМ (Nd, Dy, Ho, Er)

**Наталья Ивановна Каракчиева¹, Владимир Данилович Валихов²,
Иван Вячеславович Амеличкин³, Алексей Сергеевич Князев⁴,
Виктор Иванович Сачков⁵**

^{1, 2, 3, 4, 5} Томский государственный университет, Томск, Россия

¹ karakchieva@mail.tsu.ru

² valihov.snobls@gmail.com

³ amelichkinivan@gmail.com

⁴ kas854@mail.ru

⁵ vicsachkov@outlook.com

Аннотация. Изучено влияние лигатур 49 ат. % Ti 49 ат. % Al 2 ат. % РЗМ (Nd, Dy, Ho, Er) на фазовый и структурный состав и механические свойства магниевого сплава Mg95. Методами рентгеноструктурного анализа, растровой электронной микроскопии и испытаний на растяжение установлено, что легирование лигатурами 49 ат. % Ti 49 ат. % Al 2 ат. % РЗМ (Nd, Dy, Ho, Er) приводит к изменению параметров решетки, ориентации зерен и механических свойств. Наибольшая прочность (80 ± 4 МПа) и относительное удлинение ($17,7 \pm 1,0\%$) достигнуты для магниевого сплава Mg95 при введении TiAlEr. Результаты демонстрируют перспективность применения РЗМ для модификации магниевых сплавов.

Ключевые слова: Mg95, магниевый сплав, легирование, неодим, диспрозий, гольмий, эрбий, механические свойства

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

Для цитирования: Каракчиева Н.И., Валихов В.Д., Амеличкин И.В., Князев А.С., Сачков В.И. Закономерности формирования структуры магниевых сплавов, легированных РЗМ (Nd, Dy, Ho, Er) // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 37. С. 20–28. doi: 10.17223/24135542/37/2

Original article

doi: 10.17223/24135542/37/2

Structure formation regularities of magnesium alloys alloyed with REM (Nd, Dy, Ho, Er)

Natalia I. Karakchieva¹, Vladimir D. Valihov², Ivan V. Amelichkin³,
Aleksy S. Knyazev⁴, Viktor I. Sachkov⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} Tomsk State University, Tomsk, Russia

¹ karakchieva@mail.tsu.ru

² valihov.snobls@gmail.com

³ amelichkinivan@gmail.com

⁴ kas854@mail.ru

⁵ vicsachkov@outlook.com

Abstract. The study is devoted to investigating the influence of 49 at.% Ti, 49 at.% Al, 2 at.% REM (Nd, Dy, Ho, Er) master alloys on the phase and structural composition, as well as the mechanical properties, of the Mg95 magnesium alloy. Using X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, and tensile testing, it was established that alloying with 49 at.% Ti, 49 at.% Al, 2 at.% REM (Nd, Dy, Ho, Er) results in changes to lattice parameters, grain orientation, and mechanical properties. The highest strength (80 ± 4 MPa) and elongation ($17.7 \pm 1.0\%$) were achieved for the Mg95 magnesium alloy upon the addition of TiAlEr. The results demonstrate the potential of using rare-earth metals for the modification of magnesium alloys.

Keywords: Mg95, magnesium alloy, alloying, neodymium, dysprosium, holmium, erbium, mechanical properties

Acknowledgments: The work was carried out with the financial support of the Development Program of Tomsk State University (Priority 2030).

For citation: Karakchieva, N.I., Valihov, V.D., Amelichkin, I.V., Knyazev, A.S., Sachkov, V.I. Structure formation regularities of magnesium alloys alloyed with REM (Nd, Dy, Ho, Er). *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 37, 20–28. doi: 10.17223/24135542/37/2

Введение

Магниевые сплавы известны своим легким весом и высокой прочностью, что делает их пригодными для различных применений, особенно в аэрокосмической и автомобильной промышленности. Добавление редкоземельных металлов (РЗМ) может улучшить их свойства, такие как коррозионная стойкость и механическая прочность. Свойства магниевых сплавов с РЗМ определяются растворимостью их в твердом магнии. Выбор элементов определяется их растворимостью в магнии, которая последовательно изменяется с увеличением атомного номера таких элементов, что влияет на склонность к упрочнению при распаде магниевого твердого раствора [1].

Магниевые сплавы, обогащенные такими элементами, как неодим (Nd), диспрозий (Dy), гольмий (Ho) и эрбий (Er), обладают улучшенными свойствами,

среди которых микротвердость, коррозионная стойкость и механическая стабильность. Для Nd характерно низкое значение, а для Dy, Ho, Er – высокие значения растворимости в магнии. Легирующие элементы влияют на фазовый состав, обеспечивая создание сложнолегированного термически стабильного твердого раствора, гетерогенной дисперсной структуры, повышение термической стабильности и температуры коагуляции упрочняющих фаз, укрепление границ зерен. Структурообразование магниевых сплавов, легированных Nd, Dy, Ho и Er, имеет определенные закономерности, на которые влияют различные методы обработки и фазовые превращения [2, 3]. Добавление РЗМ приводит к уменьшению размера зерен сплава, что, в свою очередь, улучшает пластичность и прочность [4]. Также введение РЗМ в состав магниевого сплава снижает анизотропию [5, 6].

Методы предварительной деформации, такие как прокатка, могут значительно изменять микроструктуру и характеристики старения структуры сплавов Mg–РЗМ. Этот метод способствует образованию двойных кристаллов, которые служат центрами зародышеобразования осажденных фаз [7].

При введении La, Ce, Pr, Nd увеличиваются предел прочности и предел текучести (как при комнатной температуре, так и при повышенной), причем возрастание уровня прочностных свойств связано с увеличением их растворимости в твердом растворе на основе магния (т.е. Mg–La < Mg–Ce < Mg–Pr < Mg–Nd). Легирование данными элементами приводит к увеличению пластичности, что связано с уменьшением величины зерна при введении малых количеств. При введении больших количеств РЗМ образуются хрупкие кристаллы фаз, что уменьшает пластичность. Пластичность Mg–Ce наименьшая из данных сплавов [7].

В настоящей работе исследованы закономерности изменения фазового состава, структуры зерна и механических свойств литых магниевых сплавов при введении лигатуры состава TiAlРЗМ (Nd, Dy, Ho, Er), полученной «гидридной технологией».

Материалы и методы

Для получения лигатур состава 49 ат. % Ti 49 ат. % Al 2 ат. % РЗМ (РЗМ = Nd, Dy, Ho, Er) использовали порошки металлов титана (ПТЭМ-1), алюминия (99%, ТУ 1791-99-019-98), неодима (НМ-1), диспрозия (ДиМ-1), гольмия (ГоМ-1), эрбия (ЭрМ-1). Лигатуры получали «гидридной технологией» [8].

Легированные магниевые сплавы получали методом литья. Магний (Mg95, далее обозначен как Mg) в виде кубиков 60 × 30 × 30 прогревали в муфельной печи (160°C, 60 мин), далее закладывали в тигель-ковш (780°C), продували аргоном. Когда магний расплавлялся и температура достигала 740–750°C, с поверхности расплава снимали шлак и вводили лигатуру состава TiAlРЗМ (РЗМ = Nd, Dy, Ho, Er) в количестве 0,1 мас. %. Перемешивали расплав (45 с, 600 об./мин), и осуществляли разливку в предварительно прогретый кокиль (120–140°C).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на дифрактометре Shimadzu 6000 (Shimadzu Corporation, Киото, Япония) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

Исследование микроструктуры проводили с использованием оптической микроскопии на микроскопе Carl Zeiss Axiovert 40 MAT и с предварительным химическим травлением в растворе пикриновой кислоты. По полученным снимкам методом случайных секущих были определены средние размеры зерен в сплаве Mg95 с добавлением лигатур.

Микроструктуру исходных порошков и образцов лигатур изучали на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU (Tescan, Брно, Чехия), оснащенный системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа с безазотным детектором Ultim MAX 40.

Твердость образцов магниевых сплавов, легированных TiAl(P3M) , измеряли по методу Бринелля на универсальном твердомере Метолаб 703 (Метолаб, Москва, Россия) твердосплавным индентором с диаметром 2,5 мм, нагрузкой 31,25 кг и временем выдержки 20 с. Значение твердости определяли как средний результат измерения не менее 20 отпечатков индентора.

Микротвердость образцов легированного магниевого сплава после термомеханической обработки измеряли по методу Виккерса на приборе DM8 (AFFRI, Италия) с нагрузкой на индентор 50 г и временем выдержки 10 с. Значение микротвердости определяли как средний результат измерения не менее 20 отпечатков индентора.

Испытания на растяжение проводили согласно ГОСТ 1497–84 с использованием универсальной электромеханической испытательной машины Tinius Olsen 50ST.

Результаты и обсуждения

Использование в качестве лигатур для магниевого сплава TiAlP3M (Nd, Dy, Ho, Er) создает принципиально новые композиции. Природа легирующего элемента влияет на кристаллическую структуру и механические свойства магниевого сплава. Исследование фазового состава образцов легированного магниевого сплава, показало, что идентифицируется практически 100% содержание фазы магния (карточка Mg_194), что связано с низким содержанием лигатуры (0,1 мас. %) в составе образцов (рис. 1). Однако ориентация зерен и количественное преобладание зерен определенной ориентации отличаются (таблица). Так, если для литого сплава магния характерная ориентация зерен (002) в количестве 78%, при легировании лигатурой, содержащей неодим, значение близко к исходному сплаву (без добавления легирующих добавок) – 80%, то при легировании в составе с диспрозием оно уменьшается до 62%. В образцах магниевого сплава, легированного гольмием, преимущественная ориентация зерен (101) ~39%, эрбием – преимущественная ориентация (102) ~73%. Для всех образцов характерна анизотропия. Во всех образцах магниевого сплава сформировались частицы с неравномерными параметрами решетки. Определение наличия микронапряжения методами

Шеррера и Вильямсона–Холла показало, что при легировании Mg95 значение в микроискажениях параметров решеток, равное 0,38, характерно для образца Mg95–TiAlEr, 0,41 – Mg95–TiAlNd; 0,42 – Mg95–TiAlDy, Mg95–TiAlHo.

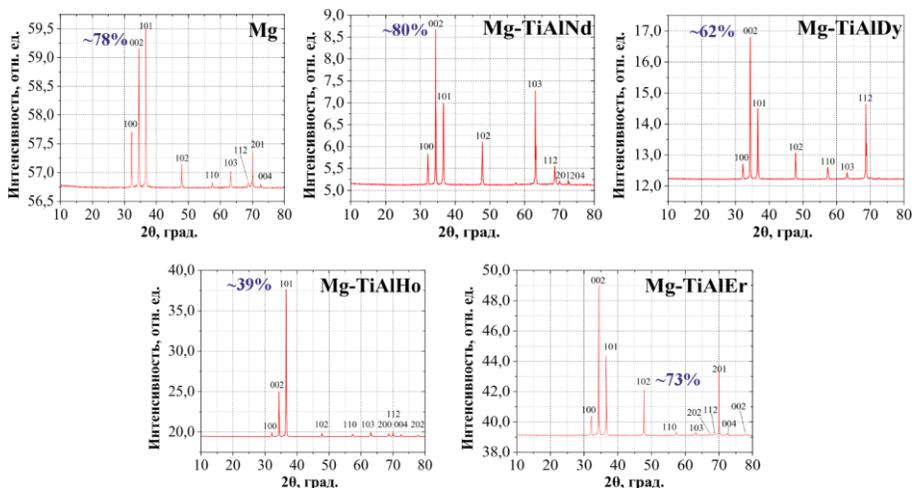


Рис. 1. Дифрактограммы сплавов Mg95–TiAlP3M (P3M = Nd, Dy, Ho, Er), полученных методом литья

Параметры решетки исследуемых образцов

| Параметры решетки, Å | Образцы | | | | |
|----------------------------|---------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | Mg95 | Mg95–TiAlNd | Mg95–TiAlDy | Mg95–TiAlHo | Mg95–TiAlEr |
| <i>a</i> | 3,2139 | 3,2101 | 3,2051 | 3,2070 | 3,2145 |
| <i>c</i> | 5,2150 | 5,2057 | 5,2130 | 5,2019 | 5,2200 |
| Размер ОКР, нм | 94 | > 150 | 69 | > 150 | 97 |
| $\Delta d/d \cdot 10^{-3}$ | 0,4 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 1,0 |

В результате механических испытаний на одноосное растяжение при комнатной температуре образцов магниевых сплавов с P3M установлено, что повышенные значения относительного удлинения показывают образцы, в составе которых содержатся Nd – (15,4 ± 1,0)%, Dy – (15,0 ± 1,0)%, Er (17,7 ± 1,0)% (рис. 2). Образец сплава с содержанием в составе Ho показал меньшее значение относительного удлинения – (13,7 ± 1,0)%. Характер кривой напряжение–деформация для всех образцов одинаковый.

Значения механических свойств (условный предел текучести и предел прочности) в зависимости от состава лигатуры отличаются. Так, условный предел текучести для всех образцов с учетом погрешности измерения одинаков – (14 ± 2,0) МПа. Значения предела прочности отличаются и располагаются в следующем ряду по возрастанию: Ho (64 ± 4) МПа, Dy (67 ± 4) МПа, Nd (77 ± 4) МПа, Er (80 ± 4) МПа. С учетом ошибки измерения можно сгруппировать в порядке увеличения: (Dy, Ho)–(Nd, Er). Твердость по Бринеллю для всех образцов одинакова и составляет (49,5 ± 0,4) НВ.

Разницу в отклонении значений механических характеристик образцов магниевых сплавов при легировании можно провести по характеру излома образцов в результате испытаний на растяжение. Исходя из морфологии поверхности разрушения сплава Mg95 с различными легирующими составами (см. рис. 2), которая имеет характерный «ручьистый» узор, можно сделать вывод, что основным механизмом разрушения сплавов было хрупкое транскристаллитное разрушение.

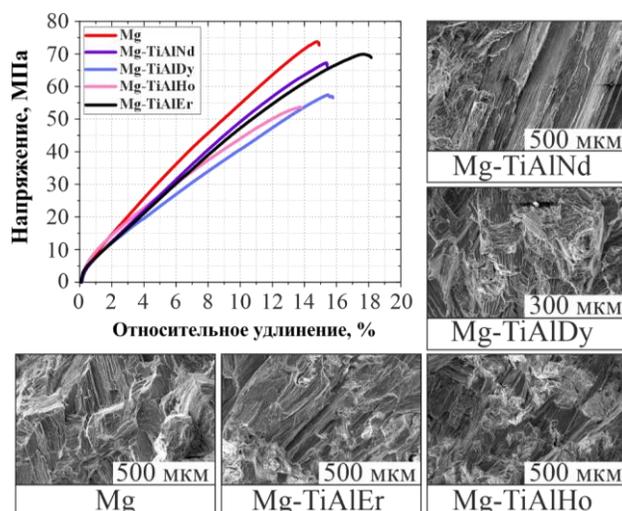


Рис. 2. Диаграмма одноосного растяжения сплавов Mg95–TiAlP3M: Mg – Mg95, Nd – Mg95–TiAlNd, Dy – Mg95–TiAlDy, Ho – Mg95–TiAlHo, Er – Mg95–TiAlEr

Структура сплава Mg95–TiAlP3M (P3M = Nd, Ho, Er) на разрушенной поверхности представлена типичными ступенями хрупкого разрушения, однако в объеме сплава встречаются нерастворившиеся включения лигатуры TiAlP3M. Структура поверхности разрушения сплава Mg95–TiAlDy характерна для квазихрупкого разрушения с редкими частицами лигатуры неправильной формы с размерами 50–80 мкм.

Таким образом, при легировании магниевого сплава P3M можно построить график зависимости изменения механических характеристик от природы третьего металла в составе лигатуры (рис. 3). Видно, что наблюдается разброс среди всех параметров:

- условный предел текучести: одинаковое значение (13–14 МПа) для всех образцов; минимальные различия могут указывать на схожесть базовой структуры;

- предел прочности: исходный сплав Mg95 и Mg95–TiAlEr имеют более высокие значения (близкие по величине) предела прочности (84 и 80 МПа); сплав Mg95–TiAlHo имеет наименьшую прочность (64 МПа);

- твердость по Бринеллю: значение практически стабильно для всех образцов (49–50 НВ); незначительные колебания в пределах погрешности измерений;

– относительное удлинение варьирует от 13,7% (Mg95–TiAlHo) до 17,7% (Mg95–TiAlEr).

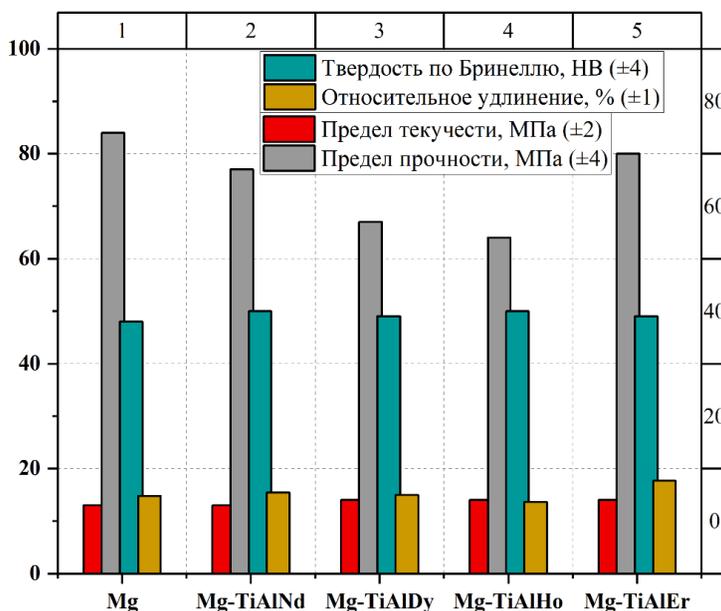


Рис. 3. Зависимости изменения механических свойств легированных магниевых сплавов от природы РЗМ (Nd, Dy, Ho, Er) по сравнению с исходным сплавом Mg95

Таким образом, наблюдается обратная зависимость между пределом прочности и относительным удлинением (см. рис. 3): максимальное удлинение (17,7%) при высокой прочности (80 МПа) характерно для сплава Mg95–TiAlEr; минимальное удлинение (13,7%) и низкая прочность (64 МПа) – для сплава Mg95–TiAlHo.

Выводы

Введение различных редкоземельных металлов влияет на механические свойства легированного магниевых сплава Mg95.

Наилучшее сочетание прочности и пластичности характерно для сплава Mg95–TiAlEr, что делает его наиболее перспективным для применения в высокотехнологичных отраслях.

Легирование магниевых сплава лигатурами состава TiAlPЗМ (PЗМ = Nd, Dy, Ho, Er) не приводит к пределу текучести (13–14 МПа) и твердости по Виккерсу (48–50 НВ) для всех образцов, однако приводит к уменьшению значений относительного удлинения в ряду Nd (15,4 ± 1,0)–Dy (15,0 ± 1,0)–Ho (13,7 ± 1,0), но к увеличению до (17,7 ± 1,0)% для образца состава Mg95–TiAlEr.

Сплав Mg95–TiAlEr имеет более высокие значения прочности – (80 ± 4) МПа по сравнению со сплавом Mg95–TiAlHo – (64 ± 4) МПа.

В дальнейшей работе по данной тематике планируются исследования влияния термомеханической обработки (ТМО) на структуру и свойства магниевых сплавов с лигатурами TiAlPЗМ. На данный момент в этом направлении проведена прокатка образцов. Термомеханическую обработку проводили в многопроходной продольной прокатке с общей степенью осадки заготовок 80%, нагретых до температуры 350–400°C. Прокатку проводили на электромеханических вальцах ВЭМ-3 СМ. Результаты измерения микротвердости по Виккерсу сплавов Mg95 с лигатурами TiAlPЗМ показали значения от 48 до 50 НВ.

Список источников

1. Рохлин Л. Л. Закономерности влияния различных редкоземельных металлов в магниевых сплавах на их прочностные свойства // Вестник Концерна ВКО «Алмаз–Антей». 2020. № 3. С. 38–44.
2. Lyon P. Magnesium alloys containing heavy rare earths. 2011. URL: <https://patents.google.com/patent/US20130195714A1/en>
3. Kong L. Two main and a new type rare earth elements in Mg alloys // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2017. Vol 1 (242). P. 12–26.
4. Liu H., Huang H., Sun J.P. Microstructure and mechanical properties of Mg–RE–TM cast alloys containing long period stacking ordered phases // Acta Metallurgica Sinica. 2019. Vol. 32. P. 269–285.
5. Петров А.А., Сперанский К.А. Магниевые сплавы: перспективные отрасли применения, преимущества и недостатки (обзор). Часть 2. Механизм деформации и анизотропия механических свойств магниевых сплавов // Труды ВИАМ. 2021. № 11 (105). С. 12–24.
6. Бецофен С.Я. Исследование текстуры и анизотропии механических свойств сплавов магния с РЗМ // Технология легких сплавов. 2012. № 1. С. 31–38.
7. Huang M. Effect of pre-compression deformation on aging precipitation behavior and mechanical properties of Mg–5Sn alloy // Journal of Materials Research and Technology. 2023. Vol. 27. P. 7645–7655.
8. Пат. № 2804402 С1 Российская Федерация, МПК С22С 1/04, В22Ф 3/12. Способ получения сплавов на основе интерметаллидов / В.И. Сачков, И.А. Жуков, Н.И. Каракчиева и др. № 2022122233 : заявл. 16.08.2022 : опубл. 28.09.2023.

References

1. Rokhlin, L. L. Effect of various rare-earth metals in magnesium alloys on their strength properties. *Journal of «Almaz – Antey» Air and Space Defence Corporation*. 2020, 3, 38–44. doi: 10.38013/2542-0542-2020-3-38-44
2. Lyon P. *Magnesium alloys containing heavy rare earths*. 2011. URL: <https://patents.google.com/patent/US20130195714A1/en>
3. Kong, L. Two main and a new type rare earth elements in Mg alloys. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017, 1 (242), 12–26.
4. Liu, H.; Huang, H.; Sun, JP. Microstructure and mechanical properties of Mg–RE–TM cast alloys containing long period stacking ordered phases. *Acta Metallurgica Sinica*. 2019, 32, 269–285.
5. Petrov, A.A.; Speransky, K.A. Magnesium alloys: prospective industries of application, advantages and disadvantages (review) Part 2. Mechanism of deformation and anisotropy of mechanical properties of magnesium alloys. *Proceedings of VIAM*. 2021, 11 (105), 12–24.
6. Betsofen S. The Investigation of Texture and Mechanical Property Anisotropy in Rare Earth Metal-Bearing Magnesium Alloys. *Light alloy technology*. 2012, 1, 31–38.

- Huang, M. Effect of pre-compression deformation on aging precipitation behavior and mechanical properties of Mg–5Sn alloy. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023, 27, 7645–7655.
- Patent No. 2804402 C1 Russian Federation, IPC C22C 1/04, B22F 3/12. *Sposob polucheniya splavov na osnove intermetallidov* [Method for producing alloys based on intermetallic compounds] / V.I. Sachkov, I.A. Zhukov, N.I. Karakchieva et al. No. 2022122233: declared 16.08.2022: published 28.09.2023.

Сведения об авторах:

Каракчиева Наталья Ивановна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химических технологий Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: karakchieva@mail.tsu.ru

Валихов Владимир Данилович – младший научный сотрудник лаборатории нанотехнологий металлургии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: valihov.snobls@gmail.com

Амеличкин Иван Вячеславович – младший научный сотрудник лаборатории химических технологий Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: amelichkinivan@gmail.com

Князев Алексей Сергеевич – доктор химических наук, и.о. декана химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kas854@mail.ru

Сачков Виктор Иванович – доктор химических наук, заведующий лабораторией химических технологий Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: vicsachkov@outlook.com

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Karakchieva Natalia I. – PhD, Senior Researcher at the Laboratory of Chemical Technologies at Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: karakchieva@mail.tsu.ru

Valikhov Vladimir D. – Junior Research Fellow at the Laboratory of Nanotechnology Metallurgy at Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: valihov.snobls@gmail.com

Amelichkin I.V. – Junior Research Fellow at the Laboratory of Chemical Technologies at Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: amelichkinivan@gmail.com

Knyazev Aleksey S. – Doctor of Sciences, Director of LLC “Engineering Chemical Technology Center”, Acting Dean of Department of Chemistry at Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kas854@mail.ru

Sachkov Viktor I. – Doctor of Chemical Sciences, Head of the Chemical Technologies Laboratory of Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: vicsachkov@outlook.com

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.
The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 31.01.2025; принята к публикации 04.04.2025
The article was submitted 31.01.2025; accepted for publication 04.04.2025

Научная статья

УДК 544.772.3

doi: 10.17223/24135542/37/3

Синтез и исследование свойств нанотермитных систем с биоцидными добавками

Сергей Дмитриевич Соколов¹, Ольга Борисовна Кудряшова²,
Роман Андреевич Нефедов³, Александр Борисович Ворожцов⁴

^{1, 3, 4} Томский государственный университет, Томск, Россия

^{2, 3} Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения
Российской академии наук, Бийск, Россия

¹ sokolovsd95@yandex.ru

² olgakudr@inbox.ru

³ ronef88@yandex.ru

⁴ abv1953@mail.ru

Аннотация. Исследовалась эффективность инактивации *Lactobacillus casei* с помощью нанотермитов на основе $nAl + CuO/Fe_2O_3/MoO_3$ в сочетании с биоцидными добавками, такими как кристаллический йод (I_2), йодоформ (CHI_3) и оксид цинка (ZnO). Показано, что продукты реакции ($> 98\%$) осели в течение 660 с на стенках и дне камеры, оставив во взвешенном состоянии лишь 1–2% аэрозольных частиц размером 3–4 мкм. Среди окислителей CuO продемонстрировал наиболее устойчивое горение, создав плотное облако аэрозоля и достигнув индекса бактерицидной активности 33% при расстоянии от эпицентра взрыва 125 мм, по сравнению с $\sim 9\%$ для Fe_2O_3 и $\sim 3\%$ для MoO_3 . При введении 20 мас. % I_2 образование продуктов реакции привело к высокой эффективности инактивации, при этом индекс бактерицидной активности составил 72% при расстоянии 125 мм от эпицентра взрыва. Однако увеличение содержания I_2 до 40 мас. % снизило индекс бактерицидной активности до 50%. Аналогично 20 мас. % CHI_3 усиливали инактивацию за счет образования белково-комплексных видов йода, достигая максимального значения 73% при 125 мм от эпицентра взрыва; более высокая концентрация CHI_3 снижает эффективность за счет снижения температуры реакции и создания биоцидных продуктов реакции. Изменение концентрации ZnO не оказало заметного влияния на инактивацию, что свидетельствует о пороговом эффекте в генерации биоцидных соединений цинка. Для всех добавок эффективность инактивации снижалась на больших расстояниях (например, от 125 до 445 мм) из-за быстрого рассеивания облака продуктов реакции. Результаты экспериментальных исследований подчеркивают важность баланса между концентрацией биоцидных добавок и эффективностью сгорания. Оптимальные составы, включающие 20 мас. % I_2 , CHI_3 или ZnO в нанотермиты $nAl + CuO$, сохраняют надежные энергетические характеристики и создают биоцидные продукты реакции, способные значительно снизить жизнеспособность *Lactobacillus casei*.

Ключевые слова: нанотермиты, оксиды металлов, бактерицидная активность, горение, очистка атмосферы, биоциды

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № РНФ 22-69-00108, <https://rscf.ru/project/22-69-00108/>

Для цитирования: Соколов С.Д., Кудряшова О.Б., Нефедов Р. А., Ворожцов А.Б. Синтез и исследование свойств нанотермитных систем с биоцидными добавками // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 37. С. 29–47. doi: 10.17223/24135542/37/3

Original article

doi: 10.17223/24135542/37/3

Synthesis and characterization of nanothermite systems with biocidal additives

Sergei D. Sokolov¹, Olga B. Kudryashova²,
Roman A. Nefedov³, Alexander B. Vorozhtsov⁴

^{1, 3, 4} Tomsk State University, Tomsk, Russia

^{2, 3} Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Biysk, Russia

¹ sokolovsd95@yandex.ru

² olgakudr@inbox.ru

³ ronef88@yandex.ru

⁴ abv1953@mail.ru

Abstract. The efficiency of *Lactobacillus casei* inactivation using nanothermites based on nAl+CuO/Fe₂O₃/MoO₃ in combination with biocidal additives such as crystalline iodine (I₂), iodoform (CHI₃) and zinc oxide (ZnO) was investigated. It was shown that the reaction products (>98%) settled within 660 s on the walls and bottom of the chamber, leaving only 1-2% of 3-4 μm aerosol particles in suspension. Among the oxidizing agents, CuO showed the most stable combustion, producing a dense aerosol cloud and achieving a bactericidal activity index of 33% at a distance of 125 mm from the explosion epicenter, compared to ~9% for Fe₂O₃ and ~3% for MoO₃. When 20 wt% I₂ was introduced, the formation of reaction products resulted in high inactivation efficiency, with a bactericidal activity index of 72% at a distance of 125 mm from the blast epicenter. However, increasing the I₂ content to 40 wt% decreased the bactericidal activity index to 50%. Similarly, 20 wt% CHI₃ enhanced inactivation through the formation of protein-complex iodine species, reaching a maximum value of 73% at 125 mm from the blast epicenter; higher concentration of CHI₃ reduced the efficiency by lowering the reaction temperature and creating biocidal reaction products. Changing the concentration of ZnO had no appreciable effect on inactivation, indicating a threshold effect in the generation of zinc biocidal compounds. For all additives, the inactivation efficiency decreased at long distances (e.g., from 125 mm to 445 mm) due to rapid dispersion of the reaction product cloud. The experimental results emphasize the importance of the balance between biocidal additive concentration and combustion efficiency. Optimal formulations incorporating 20 wt.% I₂, CHI₃ or ZnO into nAl+CuO nanothermites maintain reliable energy performance and generate biocidal reaction products that can significantly reduce the viability of *Lactobacillus casei*.

Keywords: nanothermites, metal oxides, bactericidal activity, combustion, atmospheric purification, biocides

Acknowledgments: The work was supported by the Russian Science Foundation grant No. 22-69-00108, <https://rscf.ru/project/22-69-00108>

For citation: Sokolov, S.D., Kudryashova, O.B., Nefedov, R.A., Vorozhtsov, A.B. Synthesis and characterization of nanothermite systems with biocidal additives. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 37, 29–47. doi: 10.17223/24135542/37/3

Введение

Загрязнение атмосферы в результате техногенных катастроф, промышленных аварий, транспортных инцидентов и преднамеренных террористических актов является одной из основных глобальных проблем. Выброс опасных химических веществ и биологических патогенов в окружающую среду может привести к серьезным последствиям для здоровья населения, экологической и экономической стабильности. В связи с этим разработка инновационных материалов и технологий для нейтрализации опасных химических веществ и инактивации биологических патогенов, переносимых воздушно-капельным путем, является важнейшей задачей медицины катастроф, экологической безопасности и охраны здоровья населения [1–7]. В частности, эпидемии, пандемии и инциденты, связанные с распространением биологических патогенов, продемонстрировали острую необходимость в разработке эффективных мер для смягчения биологических угроз, переносимых по воздуху. Традиционные методы очистки атмосферы, такие как химическое распыление, ультрафиолетовое (УФ) излучение и термическая обработка, имеют недостатки, включая низкую эффективность инактивации, логистические проблемы и медленное время реагирования в экстренной ситуации.

Одним из перспективных подходов инактивации биологических патогенов в воздухе является использование нанотермитов с биоцидными добавками, которые сочетают в себе преимущества горения и направленного биоцидного действия [8].

Нанотермиты – это класс энергетических материалов, состоящих из гомогенных смесей наноразмерных частиц металлического топлива (как правило, наноалюминия, nAl) и окислителя (как правило, оксиды меди (CuO), железа (Fe_2O_3) и молибдена (MoO_3)), которые во многих случаях обладают более высокой плотностью энергии и температурой пламени, чем традиционные мономолекулярные системы [9, 10]. Однако одной только термической деструкции недостаточно для полной инактивации патогенов, особенно для высокоустойчивых микроорганизмов, таких как бактериальные споры и вирусные частицы.

Для повышения эффективности инактивации патогенов нанотермиты могут быть модифицированы биоцидными добавками, которые вводят химически активные вещества, способные непосредственно взаимодействовать с биологическими патогенами, разрушая их. В нанотермитные системы были включены различные биоцидные агенты, такие как оксиды, содержащие серебро [11, 12], соль персульфата [13], йодаты металлов [14] и пентоксид йода (I_2O_5) [15, 16]. При иницировании эти материалы вызывают

высокотемпературные экзотермические реакции, в результате которых образуются продукты сгорания, способные инактивировать биологические патогены [17, 18]. Стоит отметить, что температура, способная инактивировать биологические патогены, создается только непосредственно в зоне реакции, но не в большом воздушном пространстве помещений. Поэтому необходимо обеспечить прямое воздействие биоцидного компонента на биологический патоген [19, 20]. Благодаря высоким взрывчатым характеристикам нанотермитов биоцидные компоненты распределяются по большой площади, что обеспечивает высокую эффективность системы и требует значительно меньших усилий по сравнению с традиционными методами. Таким образом, нанотермиты с биоцидными добавками рассматриваются как перспективные материалы с высокой эффективностью инактивации биологических патогенов.

Цель работы – поиск оптимальных составов нанотермитных смесей с биоцидными добавками для инактивации биологических патогенов на примере *Lactobacillus casei*.

Материалы и методы

Получение нанотермита с биоцидными добавками

Исходными компонентами для получения нанотермита выбраны $n\text{Al}$ в качестве металлического горючего и CuO , Fe_2O_3 и MoO_3 в качестве окислителя. Все исходные компоненты получены методом электрического взрыва проводников (ЭВП) [21]. Соотношение компонентов нанотермитной смеси выбирали, исходя из стехиометрии, которую для каждой системы рассчитывали на основе реакций



В качестве биоцидной добавки использовались: коммерчески доступные кристаллический йод (I_2) и йодоформ (CHI_3), а также оксид цинка (ZnO), полученный методом ЭВП. Биоцидная добавка вводилась к референтной системе в количестве 20, 30 и 40 мас. %. Выбор концентрации обоснован оптимальным балансом между сохранением энергетических показателей реакции и обеспечением эффективности инактивации. Введение биоцидной добавки в количестве менее 20 мас. % и более 40 мас. % приводит к отклонению от оптимального баланса, что существенно сказывается на эффективности инактивации.

Приготовление нанотермита с биоцидной добавкой осуществлялось в круглодонной колбе объемом 50 мл. В колбу помещались все компоненты смеси (например, $n\text{Al} + \text{CuO} + \text{I}_2$) и добавлялось 25 мл легкоотгоняемой жидкостью (гексан). Для получения однородной смеси было использовано ультразвуковое воздействие продолжительностью 30 мин. Затем гексан удалялся из колбы, и осуществлялась сушка полученной смеси в вакуумном

шкафу при температуре 50°C с целью удаления оставшейся влаги. После этого высушенный состав засыпали в генератор и проводили экспериментальные исследования по созданию облака продуктов реакции. Методика изготовления смесей и их компонентный состав представлены на рис. 1 и в табл. 1.

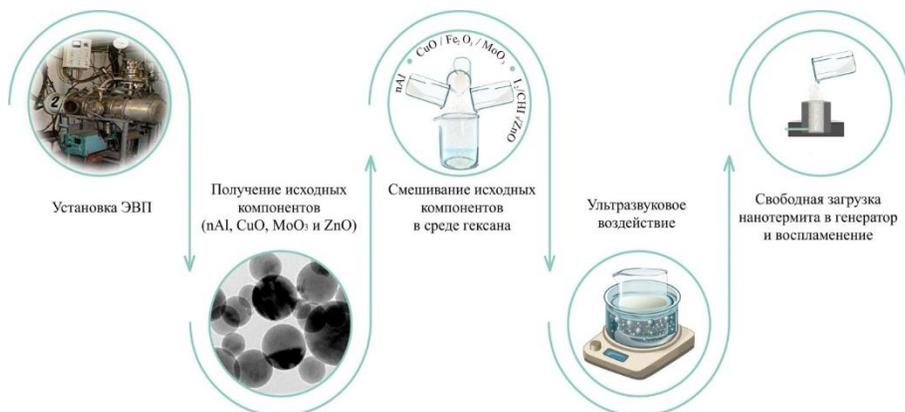


Рис. 1. Методика изготовления нанотермитных систем с биоцидными добавками

Таблица 1

Компонентный состав исследуемых нанотермитов с биоцидными добавками

| Маркировка | Содержание, грамм | | | | | | |
|------------|-------------------|------|--------------------------------|------------------|----------------|-------------------|------|
| | nAl | CuO | Fe ₂ O ₃ | MoO ₃ | I ₂ | CH ₃ I | ZnO |
| A1 | 0,32 | 1,18 | – | – | – | – | – |
| A2 | 0,43 | – | 1,07 | – | – | – | – |
| A3 | 0,47 | – | – | 1,03 | – | – | – |
| B1 | 0,25 | 0,95 | – | – | 0,3 | – | – |
| B2 | 0,22 | 0,83 | – | – | 0,45 | – | – |
| B3 | 0,19 | 0,71 | – | – | 0,6 | – | – |
| C1 | 0,25 | 0,93 | – | – | – | 0,32 | – |
| C2 | 0,22 | 0,81 | – | – | – | 0,47 | – |
| C3 | 0,19 | 0,69 | – | – | – | 0,62 | – |
| D1 | 0,25 | 0,95 | – | – | – | – | 0,3 |
| D2 | 0,22 | 0,83 | – | – | – | – | 0,45 |
| D3 | 0,19 | 0,71 | – | – | – | – | 0,6 |

Примечание. А – референтная система; В – с добавкой I₂; С – с добавкой CH₃I; D – с добавкой ZnO. В1, С1 и D1 – 20 мас. % биоцидной добавки; В2, С2 и D2 – 30 мас. %; В3, С3 и D3 – 40 мас. %.

Воспламенение нанотермита с биоцидными добавками

На рис. 2 представлено схематическое изображение экспериментальной кубической камеры объемом 1 м³. Для предотвращения утечки продуктов реакции из камеры проведена проверка герметичности путем нагнетания воздуха и наблюдения за скоростью падения давления в камере. Камера оснащена функциональными отверстиями, необходимыми для исследования

характеристик аэрозольных частиц. Для оценки размера и концентрации аэрозольных частиц использовалась оригинальная установка «Бесконтактная лазерная установка ЛИД-2М» [22].

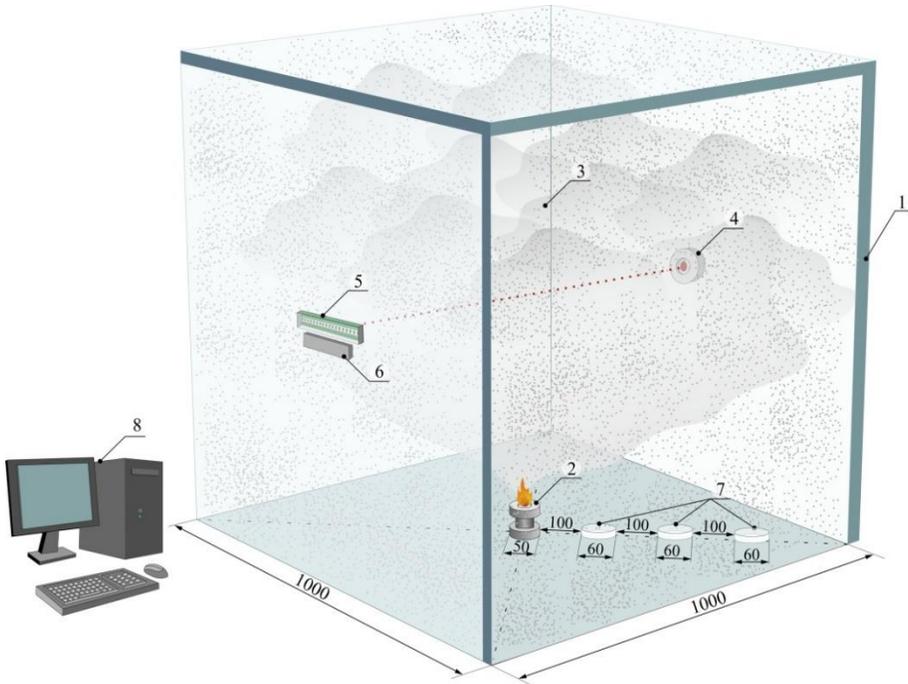


Рис. 2. Экспериментальная камера:

1 – экспериментальная камера; 2 – генератор продуктов реакции; 3 – облако продуктов реакции; 4 – бесконтактная лазерная установка ЛИД-2М; 5 – фотодиодная матрица; 6 – усилитель сигнала; 7 – чашки Петри с микроорганизмами; 8 – автоматизированная рабочая станция

При воспламенении нанотермита с использованием воспламенителя продукты реакции (биоцидные пары и аэрозольные частицы) повышают давление в корпусе конструкции генератора, при превышении давления предела прочности мембраны происходит импульсное истечение продуктов реакции в пространство экспериментальной камеры.

Для создания облака продуктов реакции разработана конструкция генератора (см. рис. 2), обеспечивающая высокую скорость и направленность истечения продуктов реакции. Генератор изготовлен в виде стальной формы с возможностью разбора для проведения очистки внутренних поверхностей после проведения экспериментов. Максимальная загрузка нанотермита составляет 1,5 г. Воспламенение осуществляется с использованием лабораторного автотрансформатора с ручной регулировкой (ЛАТР) путем нагрева нанотермитной смеси нихромовой спиралью диаметром 0,1 мм.

Для создания равномерного потока продуктов реакции, которые, в свою очередь, полностью заполняют пространство экспериментальной камеры

за короткое время, осаждаясь сверху вниз, разработана мембрана. Мембрана изготовлена из ударопрочной технической термопластической смолы на основе сополимера акрилонитрила с бутадиеном и стиролом (АБС-пластик). Мембрана толщиной 1 мм с ослаблением до 0,5 мм изготавливалась на 3D-принтере (PICASO 3D Designer, Россия, Москва).

Микробиологические методы

Бактерицидная активность оценивалась в отношении группы бактерий, относящихся к классу *Firmicutes*. Эта группа бактерий включает в себя грамположительные организмы, которые характеризуются толстым пептидогликановым слоем, создающим дополнительную защиту клеточной мембраны, что обеспечивает устойчивость к различным внешним воздействиям. В группе *Firmicutes* встречается несколько высокопатогенных штаммов, особенно в родах *Bacillus*, *Streptococcus*, *Staphylococcus* и *Clostridium*. Некоторые из этих бактерий способны образовывать споры – механизм выживания, который позволяет им переносить суровые условия окружающей среды. После восстановления благоприятных условий споры прорастают и возобновляют свою патогенную активность. Ярким примером является *Bacillus anthracis*, возбудитель сибирской язвы, которая не только представляет значительную угрозу для здоровья населения, но и может использоваться в качестве биологического оружия. Помимо этих высокопатогенных видов, в группу *Firmicutes* также входят непатогенные представители, например род *Lactobacillus*, который обычно считается полезным для здоровья человека. *Lactobacillus casei* был выбран в качестве тест-организма для данного исследования из-за его значимости как в пищевой микробиологии, так и в качестве представителя грамположительных бактерий в этой группе.

«Лактобакагар» (ФБУН ГНЦПМБ) подготовлен путем растворения необходимого количества питательной среды в 1 л дистиллированной воды. Затем смесь доводили до кипения, после чего следовал 3-минутный период выдерживания. В течение этого времени раствор периодически перемешивали, чтобы обеспечить полное растворение агара. После этого раствор фильтровали через ватно-марлевый фильтр, чтобы удалить все примеси. Для обеспечения стерильности среду автоклавировали при 120°C в течение 15 мин. После стерилизации среде давали остыть до комнатной температуры и разливали в стерильные чашки Петри диаметром 60 мм, формируя слой (пластины) толщиной около 5 мм. Затем на поверхность охлажденных агаровых пластин засеивали *Lactobacillus casei*. Стерильный шпатель использовался для равномерного распределения микроорганизмов по поверхности среды [6]. Расположение чашек Петри с посеянными культурами *Lactobacillus casei* показано на рис. 2.

Эффективность инактивации оценивалась путем инкубации чашек Петри, содержащих *Lactobacillus casei*, в экспериментальной камере в течение 25 мин. Этот период инкубации давал достаточно времени для того, чтобы пары и другие побочные продукты реакции осели на поверхности

чашек Петри и камеры. После этой первоначальной экспозиции чашки Петри были перенесены в CO₂-инкубатор, где они далее инкубировались в течение 48 ч при 37°C в атмосфере 5% CO₂ для создания оптимальных условий роста бактерий.

По окончании инкубационного периода количество жизнеспособных бактериальных клеток в культуре оценивалось путем определения колониеобразующих единиц (КОЕ). Для этого проводили подсчет колоний с помощью автоматического счетчика Scan 300 (Interscience, Китай). Эффективность инактивации оценивалась путем визуального сравнения количества колоний, образовавшихся на агаровых пластинах, что позволило оценить эффект инактивации.

Значение индекса бактерицидной активности Z определялось по формуле (4):

$$Z = (K - O)/K \cdot 100\%, \quad (4)$$

где O – количество колоний опытной пробы, K – количество колоний контрольной пробы.

Результаты и обсуждение

В табл. 2 представлена информация о некоторых полученных физико-химических характеристиках исходных компонентов.

Таблица 2

Физико-химические характеристики синтезированных компонентов

| Образец | nAl | MoO ₃ | Fe ₂ O ₃ | CuO |
|---|---|--------------------------------|--|--|
| Средний размер частиц, нм | 110 ± 10 | 110 ± 10 | 110 ± 10 | 80 ± 10 |
| Площадь удельной поверхности, м ² /г | 12 ± 1 | 9 ± 1 | 10 ± 1 | 15 ± 1 |
| Плотность, г/см ³ | 0,4 ± 0,1 | 0,5 ± 0,1 | 1 ± 0,2 | 2,2 ± 0,2 |
| Фазовый состав | 90 мас. % Al, 10 мас. % Al ₂ O ₃ | 100 мас. % MoO ₃ | 100 мас. % Fe ₂ O ₃ | 97 мас. % CuO, 3 мас. % Cu ₂ O |
| Активный алюминий, мас. % | 88,9 | – | – | – |

В ходе эксперимента *Lactobacillus casei* подвергались воздействию бицидных паров и других газообразных, жидких и твердых продуктов реакции (мелких частиц). Благодаря высокой чувствительности нанотермита реакция происходит практически мгновенно с характерным звуковым эффектом. В течение одной секунды облако аэрозоля рассеивается, заполняя весь объем экспериментальной камеры, что наблюдалось визуально.

На рис. 3 приведены данные об относительной концентрации C_p и диаметре Заутера D_{32} частиц аэрозоля продуктов реакции, полученные с помощью установки ЛИД-2М. Экспериментальные данные – средние по образцам с маркировками A1, B1, C1, D1.

Относительная концентрация частиц продуктов реакции определяется выражением

$$C_p = \exp(-\gamma t). \quad (5)$$

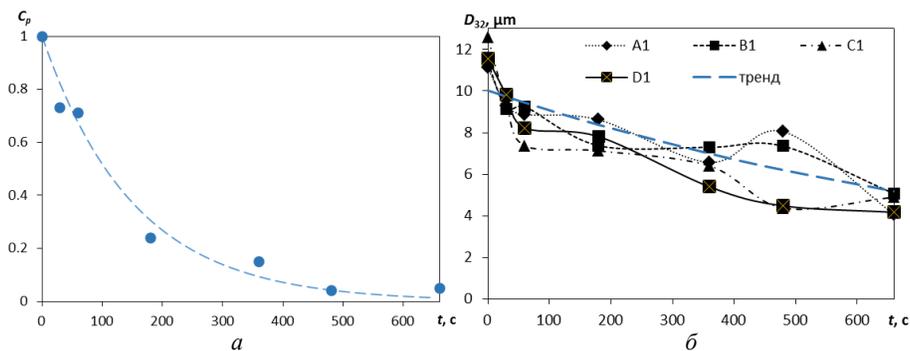


Рис. 3. Относительная концентрация (а) и диаметр Заутера частиц аэрозоля (б) в зависимости от времени

Коэффициент скорости осаждения, обозначаемый γ , зависит от физико-химических свойств частиц, а также от конкретных условий, в которых происходит распыление. Как показано на рис. 3, а, измеренное значение коэффициента скорости осаждения составляет $\gamma = 6,4 \cdot 10^{-3}$. В течение 660 с большая часть частиц продукта реакции оседает на стенки и дно экспериментальной камеры. Только самые мелкие частицы диаметром от 3 до 4 мкм, составляющие примерно 1–2% от первоначальной массы, остаются во взвешенном состоянии в воздухе. Эти остаточные частицы впоследствии оседают на образцах *Lactobacillus casei*. Такое осаждение приводит к снижению бактерицидной активности образцов, поскольку частицы могут мешать микробному взаимодействию или вызывать токсические эффекты.

На рис. 4 показана эффективность инактивации, или бактерицидная активность, различных референтных систем. Экспериментальные данные показывают, что самая высокая эффективность инактивации *Lactobacillus casei* достигается при использовании нанотермитов, содержащих CuO в качестве окислителя. В частности, для образца, помещенного на расстоянии 125 мм от эпицентра взрыва, показатель бактерицидной активности составляет 33%, на расстоянии 285 мм он снижается до 23%, а на расстоянии 445 мм – до 19%.

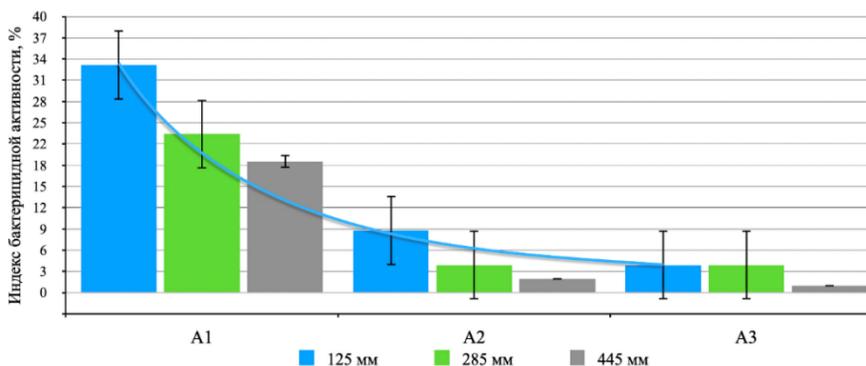


Рис. 4. Индекс бактерицидной активности референтных систем с добавками CuO (группа A1), Fe₂O₃ (группа A2) и MoO₃ (группа A3)

Напротив, системы с добавками Fe_2O_3 и MoO_3 показали гораздо меньшую эффективность инактивации: ~ 9% и ~ 3% соответственно. Эти результаты согласуются с исследованиями других ученых, которые предполагают, что соединения на основе меди обладают более высокими биоцидными свойствами [23]. Стоит отметить, что нанотермит с медью в качестве биоцидного компонента не только демонстрирует превосходные антимикробные свойства, но и обладает самой высокой реакционной активностью среди исследуемых нанотермитных систем.

Один из основных механизмов биоцидного действия наночастиц CuO обусловлен их окислительными свойствами. Являясь мощным окислителем, CuO генерирует активные формы кислорода (АФК), такие как гидроксильные радикалы и супероксидные анионы, которые вызывают перекисное окисление липидов клеточной мембраны [24]. Это окислительное повреждение дестабилизирует мембрану, что приводит к ее разрыву и в конечном счете к гибели бактериальной клетки.

Биоцидное действие меди выходит за рамки простого окислительного повреждения. Более тонкий механизм связан с растворением наночастиц CuO внутри бактериальной клетки. Когда наночастицы CuO растворяются, высвобождаются ионы меди (Cu^{2+}), которые проникают в цитоплазму [25]. Благодаря высокому сродству к биомолекулам, таким как белки и нуклеиновые кислоты, эти ионы меди взаимодействуют и связываются с основными макромолекулами внутри клетки. Такое взаимодействие нарушает структуру и функции жизненно важных белков и нуклеиновых кислот, что приводит к нарушению обмена веществ и в итоге к гибели клетки. Эти тонкие внутриклеточные эффекты еще больше усиливают антимикробные свойства систем на основе меди, делая их более эффективными, чем другие материалы, такие как Fe_2O_3 и MoO_3 , в инактивации патогенов.

На основе проведенных исследований с использованием референтных систем решено в дальнейших исследованиях по изучению эффективности инактивации использовать CuO в качестве окислителя.

На рис. 5 представлены результаты экспериментальных исследований по инактивации *Lactobacillus casei* с использованием нанотермита с добавкой I_2 . Показано, что введение I_2 в состав нанотермита в концентрациях 20, 30 и 40 мас. % существенно влияет на эффективность инактивации по сравнению с референтной системой. Самое высокое значение индекса бактерицидной активности наблюдается на расстоянии 125 мм от эпицентра взрыва, а с увеличением расстояния значение уменьшается: 125 мм – 72%, 285 мм – 68%, 445 мм – 50%. На расстоянии 445 мм от эпицентра взрыва значение индекса бактерицидной активности снизилось до 39, 51 и 26% для тех же концентраций йода соответственно.

Повышенная эффективность нанотермита с добавкой I_2 при инактивации бактерий объясняется мощными окислительными свойствами йода и продуктов его реакции. Пары йода, рассеиваясь, адсорбируются на поверхности бактериальных клеток и взаимодействуют с окружающей влагой, образуя активные биоцидные соединения. Эти соединения с сильным окислительным

потенциалом и способствуют быстрому проникновению в клеточные мембраны. Взаимодействие йода с сульфгидрильными ($-SH$) и гидроксильными ($-OH$) группами аминокислот приводит к структурным изменениям основных бактериальных белков. Нарушение конформации белков приводит к изменению ферментативных функций и метаболических путей, что в конечном итоге ставит под угрозу жизнеспособность клеток.

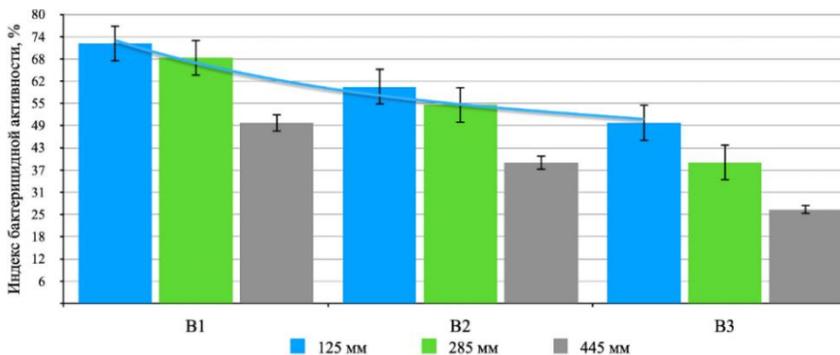


Рис. 5. Индекс бактерицидной активности систем с добавкой I₂: 20 мас. % (группа B1), 30 мас. % (группа B2), 40 мас. % (группа B3)

Кроме того, биоцидное действие йода выходит за рамки простого поверхностного взаимодействия. Проникновение йода в цитоплазму бактерий может вызывать окислительный стресс, нарушая внутриклеточный окислительно-восстановительный гомеостаз. Окислительная модификация нуклеотидов и вмешательство в репликацию ДНК также способствуют инактивации бактерий.

Наблюдаемое снижение значения индекса бактерицидной активности с увеличением расстояния может быть объяснено снижением локальной концентрации активных видов йода из-за дисперсии аэрозоля, эффектов разбавления и рекомбинации реактивных молекул йода. Быстрое улетучивание и перераспределение паров йода внутри экспериментальной камеры также может влиять на эффективность инактивации. Эти результаты согласуются с предыдущими исследованиями, где показано, что антимикробная эффективность йода в значительной степени зависит от его фазового состояния, концентрации и взаимодействия с такими факторами окружающей среды, как влажность и адсорбция на поверхности [26].

Более высокая инактивация вблизи эпицентра взрыва может быть объяснена быстрым разбавлением и пространственным рассеиванием реактивных веществ, образующихся в ходе реакции. Поведение системы инактивации в зависимости от концентрации йода (например, 20 мас. % I₂ дает более высокую эффективность, чем 40 мас. % при 125 мм) позволяет предположить, что такие факторы, как кинетика реакции, тепловыделение и динамика паров, могут влиять на образование и перенос соединений йода.

На рис. 6 представлены результаты исследований по оценке эффективности инактивации нанотермитов на основе $nAl + CuO$, содержащих CH_3 в качестве биоцидной добавки. Показано, что оптимальная эффективность

достигается при концентрации CH_3I 20 мас. %, при которой индекс бактерицидной активности достигает 73% на расстоянии 125 мм от эпицентра взрыва. При увеличении содержания CH_3I до 30 и 40 мас. % значение индекса бактерицидной активности снижается до 51 и 50% соответственно.

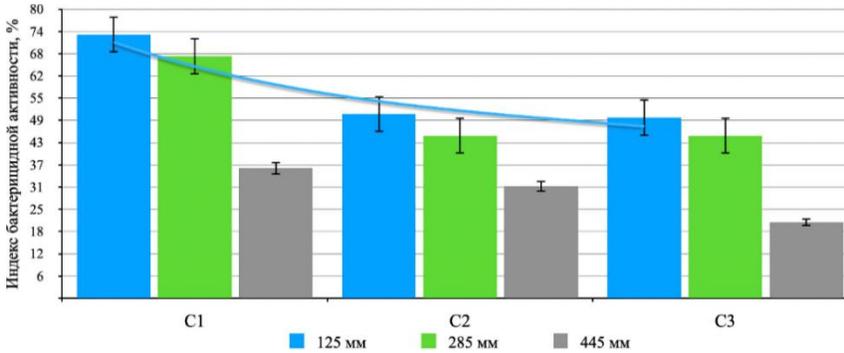


Рис. 6. Индекс бактерицидной активности систем с добавкой CH_3I : 20 мас. % (группа C1), 30 мас. % (группа C2), 40 мас. % (группа C3)

CH_3I признан быстродействующим антисептиком, механизм действия которого, как полагают, связан с образованием комплексов с белками и другими органическими компонентами бактериальных клеток. Молекула CH_3I содержит три атома йода, которые придают ей высокую степень окислительного потенциала. При горении нанотермита CH_3I быстро высвобождается и, благодаря преимущественной растворимости в органических растворителях по сравнению с водой, концентрируется в богатых липидами доменах мембран бактериальных клеток. Такое избирательное разделение усиливает его эффект. При контакте с клеточными компонентами CH_3I взаимодействует с белковыми структурами и изменяет их, образуя стабильные комплексы, что нарушает основные метаболические процессы и приводит к гибели клеток. Снижение бактерицидной эффективности с увеличением расстояния согласуется с экспериментальными результатами системы, включающей I_2 в качестве биоцидной добавки.

На рис. 7 показано влияние включения ZnO в нанотермитные системы на основе $\text{nAl} + \text{CuO}$. Экспериментальные данные показывают, что изменение концентрации ZnO не оказывает существенного влияния на общую эффективность инактивации. На небольшом расстоянии 125 мм от эпицентра взрыва индекс бактерицидной активности достигает 78%. При увеличении расстояния до 285 и 445 мм индекс бактерицидной активности снижается до 52 и 45% соответственно.

На рис. 8 представлен общий вид чашек Петри с *Lactobacillus casei*, расположенных на расстоянии 125 мм от эпицентра взрыва.

На основе полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что оптимальной концентрацией является 20 мас. % I_2 , CH_3I или ZnO в нанотермиты на основе $\text{nAl} + \text{CuO}$. При таком уровне добавок сохраняется три ключевых преимущества:

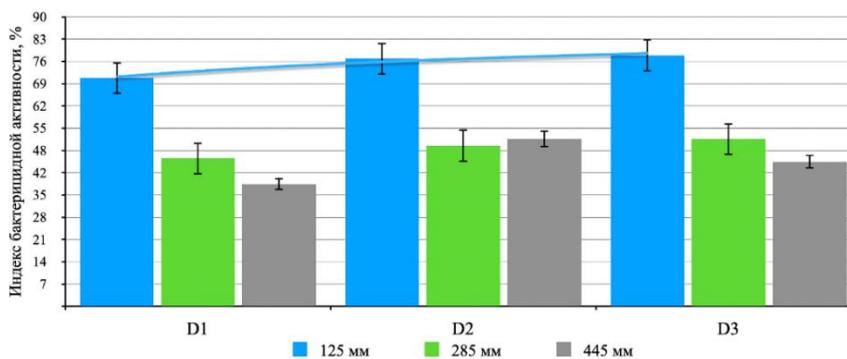


Рис. 7. Индекс бактерицидной активности систем с ZnO: 20 мас. % (группа D1), 30 мас. % (группа D2), 40 мас. % (группа D3)

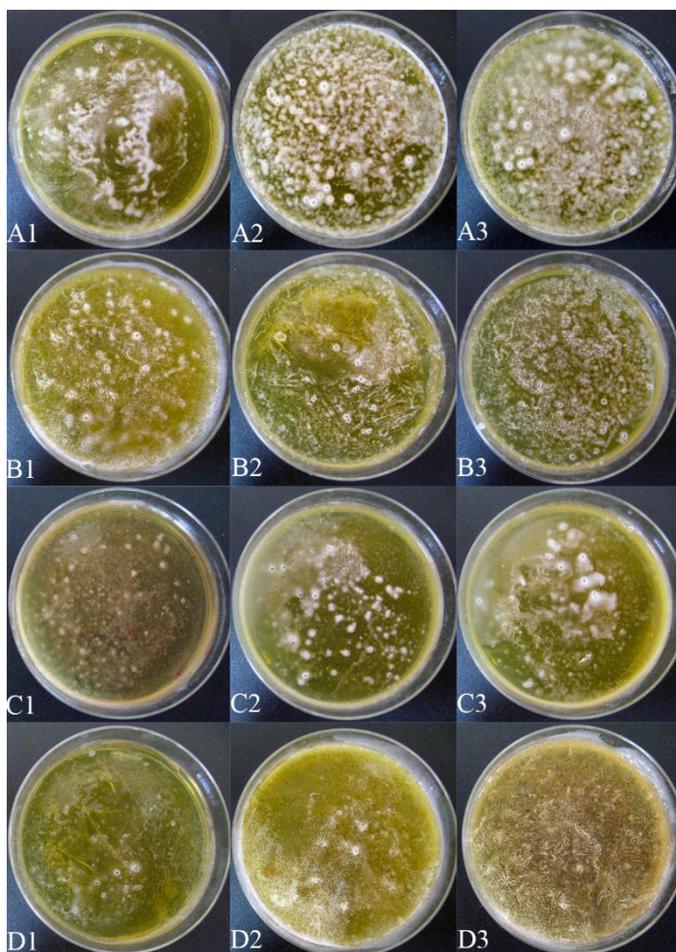


Рис. 8. Общий вид чашек Петри с *Lactobacillus casei*, расположенных на расстоянии 125 мм от эпицентра взрыва для всех исследуемых нанотермитных систем

– Окислительные и термические свойства основной реакции $nAl + CuO$ сохраняются, обеспечивая достаточное количество тепла и скорость реакции.

– Выбранная концентрация эффективно генерирует облако продуктов реакции, содержащее биоцидные вещества (например, I₂, HI, Zn и CuI) и побочные продукты реакции. Эти виды объемно рассеиваются вокруг места детонации, способствуя быстрому контакту с микроорганизмами и их инактивации. Присутствие йодсодержащих веществ (I₂, HI) особенно важно для антимикробной эффективности широкого спектра действия, в то время как Zn- и Cu-содержащие соединения дополнительно способствуют разрушению клеточных мембран и нарушению метаболизма.

– Сохраняются высокие технологические свойства, равномерное смешивание и стабильное хранение. Высокая концентрация биоцидных добавок приведет к таким проблемам, как повышенная агломерация или изменение характеристик горения, что существенно скажется на эффективности инактивации.

Повышение концентрации до 30 или 40 мас. % приводит к заметному снижению эффективности горения. Уменьшение тепловыделения и замедление скорости реакции препятствуют образованию достаточной концентрации облака продуктов реакции, что снижает общую эффективность инактивации микроорганизмов. Это подчеркивает важность баланса между энергетическими и биоцидными функциями при разработке нанотермитных систем.

Выводы

Исследование посвящено оценке эффективности инактивации *Lactobacillus casei* с помощью нанотермитов на основе $nAl + CuO$, включающих различные биоцидные добавки: кристаллический йод (I₂), йодоформ (CHI₃) и оксид цинка (ZnO).

1. Обнаружено, что за 660 с большая часть продуктов реакции осела на стенки и дно экспериментальной камеры. Кроме того, частицы диаметром около 3–4 мкм и относительной массой 1–2% от первоначальной оставались во взвешенном состоянии в воздухе.

2. Эффективность CuO обусловлена его более высокой экзотермической реакцией с наноалюминием, что приводит к образованию плотного биоцидного аэрозольного облака. Повышенная температура сгорания и образование дополнительных промежуточных продуктов реакции (например, паров меди или ионов меди Cu²⁺) также способствуют инактивации микроорганизмов. Низкая степень эффективности Fe₂O₃ и MoO₃ связана с более низкими температурами реакции и, возможно, созданием меньшего количества биоцидных продуктов реакции, что приводит к минимальной инактивации. Максимальный эффект достигается при использовании нанотермитных систем, содержащих в своем составе в качестве окислителя оксид меди. Установлено, что индекс бактерицидной активности для образца, расположенного на расстоянии 125 мм от эпицентра взрыва, составляет 33%, 285 мм –

23%, 445 мм – 19%. Референтные системы с добавками оксида железа и молибдена, расположенные на расстоянии 125 мм от эпицентра взрыва, демонстрируют низкую эффективность ~ 9 и 3% соответственно.

3. Высокая эффективность инактивации при 20 мас. % I_2 отражает оптимальный баланс газофазного образования продуктов реакции (например, паров I_2 и HI), что играет ключевую роль в проникновении через клеточные стенки бактерий и их окислительном повреждении. Повышение концентрации I_2 влияет на процесс горения, снижая температуру реакции и изменяя ее кинетику, тем самым снижая общую реакционную способность аэрозоля и уменьшая эффект инактивации. Установлено, что добавка I_2 существенно влияет на эффективность инактивации по сравнению с референтной системой. Увеличение концентрации с 20 до 40% приводит к снижению индекса бактерицидной активности с 72 до 50% и с 39 до 26% при расстоянии 125 и 285 мм от эпицентра взрыва соответственно.

4. CH_3I образует комплексы с бактериальными белками и клеточными мембранами. При введении 20 мас. % образуется достаточное количество продуктов реакции, необходимое для инактивации *Lactobacillus casei*. Увеличение концентрации CH_3I снижает эффективность инактивации, нарушая температуру реакции, ограничивая испарение и общий бактерицидный потенциал. В результате реакций между CH_3I и другими побочными продуктами реакции могут образовываться дополнительные йодсодержащие виды (например, HI), которые повышают эффективность инактивации. Обнаружено, что введение 20 мас. % CH_3I обеспечивает максимальное значение индекса бактерицидной активности на уровне 73% при расстоянии, равном 125 мм. Стоит отметить, что увеличение концентрации CH_3I в смеси до 40% снижает значение индекса бактерицидной активности до 50%.

5. Введение 20 мас. % ZnO может генерировать АФК или высвобождать ионы Zn^{2+} во время горения. Увеличение концентрации ZnO непропорционально увеличивает образование АФК, если будет достигнут эффект насыщения, или пороговый эффект. Как и в случае с другими биоцидными добавками, инактивация уменьшается с расстоянием, поскольку аэрозольное облако быстро рассеивается. Установлено, что изменение концентрации оксида цинка не влияет на значение индекса бактерицидной активности в отличие от расстояния расположения образцов от эпицентра взрыва. На расстоянии 125 мм образцы показали максимальный эффект на уровне 78%, в то время как на расстоянии 285 и 445 мм значения индекса бактерицидной активности снижаются до 52 и 45% соответственно.

Таким образом, введение 20 мас. % биоцидной добавки обеспечивает оптимальный баланс для эффективной инактивации *Lactobacillus casei* при сохранении высоких энергетических характеристик, необходимых для создания облака аэрозоля. ZnO оказывает свое действие независимо от концентрации биоцидной добавки, но остается чувствительным к расстоянию. Эти результаты подчеркивают критическое взаимодействие между эффективностью горения, образованием продуктов реакции и химической природой биоцидных добавок.

Список источников

1. Baboli Z., Neisi N., Babaei A.A. et al. On the airborne transmission of SARS-CoV-2 and relationship with indoor conditions at a hospital // *Atmospheric Environment*. 2021. Vol. 261. Art. 118563.
2. Сакович Г.В., Комаров В.Ф., Ворожцов А.В. и др. Нейтрализация токсических веществ при террористических актах и техногенных катастрофах // *Известия вузов. Физика*. 2005. № 48 (S11). С. 109–115.
3. Zhao W., Wang X., Wang H. et al. Titanium enhanced ignition and combustion of Al/I₂O₅ mesoparticle composites // *Combustion Flame*. 2020. Vol. 212. P. 245–251.
4. Kotter L.N., Groven L.J. Boron carbide-based biocide compositions: A study of iodate particle size on combustion and iodine output // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2020. Vol. 45. P. 509–516.
5. Wu T., Hagen E., Wang H. et al. Achieving superior ignition and combustion performance of Al/I₂O₅ biocidal nanoenergetic materials by CuO addition // *Combustion Flame*. 2024. Vol. 259. Art. 113190.
6. Kudryashova O., Sokolov S., Vorozhtsov A. Mathematical model of propagation of an aerosol created by an impulse method in space // *Materials*. 2023. Vol. 16. Art. 5701.
7. Al Hallak M., Verdier T., Bertron A. et al. Comparison of photocatalytic biocidal activity of TiO₂, ZnO and Au/ZnO on *Escherichia coli* and on *Aspergillus niger* under light intensity close to real-life conditions // *Catalysts*. 2023. Vol. 13. Art. 1139.
8. Chang J., Zhao G., Zhao X. et al. New promises from an old friend: iodine-rich compounds as prospective energetic biocidal agents // *Accounts of Chemical Research Journal*. 2021. Vol. 54 (2). P. 332–343.
9. Dreizin E.L. Metal-based reactive nanomaterials // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2009. Vol. 35. Art. 141–167.
10. Khasainov B., Comet M., Veyssiere B., Spitzer D. Comparison of performance of fast-reacting nano-thermites and primary explosives // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2017. Vol. 42. P. 754–772.
11. Wu T., Zachariah M.R. Silver ferrite: a superior oxidizer for thermite-driven biocidal nanoenergetic materials // *RSC Advances*. 2019. Vol. 9 (4). P. 1831–1840.
12. Sullivan K.T., Wu C., Piekil N.W. et al. Synthesis and reactivity of nano-Ag₂O as an oxidizer for energetic systems yielding antimicrobial products // *Combustion Flame*. 2013. Vol. 160. P. 438–446.
13. Zhou W., DeLisio J.B., Li X. et al. Persulfate salt as an oxidizer for biocidal energetic nano-thermites // *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. Vol. 3. P. 11838–11846.
14. Wang H., Jian G., Zhou W. et al. Metal iodate-based energetic composites and their combustion and biocidal performance // *ACS Applied Materials & Interfaces Journal*. 2015. Vol. 7. P. 17363–17370.
15. Feng J., Jian G., Liu Q., Zachariah M.R. Passivated iodine pentoxide oxidizer for potential biocidal nanoenergetic applications // *ACS Applied Materials & Interfaces Journal*. 2013. Vol. 5. P. 8875–8880.
16. Wu T., Wang X., Zavalij P.Y. et al. Performance of iodine oxides/iodic acids as oxidizers in thermite systems // *Combustion Flame*. 2018. Vol. 191. P. 335–342.
17. Mulamba O., Hunt E.M., Pantoya M.L. Neutralizing bacterial spores using halogenated energetic reactions // *Biotechnology and Bioprocess Engineering*. 2013. Vol. 18. P. 918–925.
18. Zhou W., Orr M.W., Lee V.T., Zachariah M.R. Synergistic effects of ultrafast heating and gaseous chlorine on the neutralization of bacterial spores // *Chemical Engineering Science*. 2016. Vol. 144. P. 39–47.
19. Tabit F.T., Buys E. The effects of wet heat treatment on the structural and chemical components of *Bacillus sporothermodurans* spores // *International Journal of Food Microbiology*. 2010. Vol. 140. P. 207–213.

20. Sullivan K.T., Piekielek N.W., Chowdhury S. et al. Ignition and combustion characteristics of nanoscale Al/AgIO₃: A potential energetic biocidal system // *Combustion Science and Technology*. 2010. Vol. 183. P. 285–302.
21. Lerner M.I., Glazkova E.A., Lozhkomoev A.S. et al. Synthesis of Al nanoparticles and Al/AlN composite nanoparticles by electrical explosion of aluminum wires in argon and nitrogen // *Powder Technology*. 2016. Vol. 295. P. 307–314.
22. Ишматов А.Н., Ахмадеев И.Р., Ворожцов Б.И. и др. Лазерная измерительная установка для исследования высококонцентрированных жидкокапельных аэрозолей // *Датчики и системы*. 2011. № 11. С. 61–63.
23. Gant V.A., Wren M.W., Rollins M.S. et al. Three novel highly charged copper-based biocides: safety and efficacy against healthcare-associated organisms // *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*. 2007. Vol. 60 (2). С. 294–299.
24. Angelé-Martínez C., Nguyen K.V.T., Ameer F.S. et al. Reactive oxygen species generation by copper (II) oxide nanoparticles determined by DNA damage assays and EPR spectroscopy // *Nanotoxicology*. 2017. Vol. 11 (2). P. 278–288.
25. Naatz H., Lin S., Li R. et al. Safe-by-design CuO nanoparticles via Fe-doping, Cu–O bond length variation, and biological assessment in cells and zebrafish embryos // *ACS nano*. 2017. Vol. 11 (1). P. 501–515.
26. Durani P., Leaper D. Povidone-iodine: use in hand disinfection, skin preparation and antiseptic irrigation // *International Wound Journal*. 2008. Vol. 5 (3). P. 376–387.

References

1. Baboli Z.; Neisi N.; Babaei A.A. et al. On the airborne transmission of SARS-CoV-2 and relationship with indoor conditions at a hospital. *Atmospheric Environment*. 2021, 261, 118563.
2. Sakovich G.V.; Kamarov V.F.; Vorozhtsov A.V. et al. Neutralization of toxic substances during terrorist acts and man-made disasters. *Physics*. 2005, 48, 109-115. (in Russian).
3. Zhao W.; Wang X.; Wang H. et al. Titanium enhanced ignition and combustion of Al/I₂O₅ mesoparticle composites. *Combustion Flame*. 2020, 212, 245-251.
4. Kotter L.N.; Groven L.J. Boron carbide-based biocide compositions: A study of iodate particle size on combustion and iodine output. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2020, 45, 509-516.
5. Wu T.; Hagen E.; Wang H. et al. Achieving superior ignition and combustion performance of Al/I₂O₅ biocidal nanoenergetic materials by CuO addition. *Combustion Flame*. 2024, 259, 113190.
6. Kudryashova O.; Sokolov S.; Vorozhtsov A. Mathematical model of propagation of an aerosol created by an impulse method in space. *Materials*. 2023, 16, 5701.
7. Al Hallak M.; Verdier T.; Bertron A. et al. Comparison of photocatalytic biocidal activity of TiO₂, ZnO and Au/ZnO on *Escherichia coli* and on *Aspergillus niger* under light intensity close to real-life conditions. *Catalysts*. 2023, 13, 1139.
8. Chang J.; Zhao G.; Zhao X. et al. New promises from an old friend: iodine-rich compounds as prospective energetic biocidal agents. *Accounts of Chemical Research Journal*. 2021, 54(2), 332-343.
9. Dreizin E.L. Metal-based reactive nanomaterials. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2009, 35, 141-167.
10. Khasainov B.; Comet M.; Veyssiere B.; Spitzer D. Comparison of performance of fast-reacting nano-thermites and primary explosives. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2017, 42, 754-772.
11. Wu T.; Zachariah M.R. Silver ferrite: a superior oxidizer for thermite-driven biocidal nanoenergetic materials. *RSC Advances*. 2019, 1831-1840.
12. Sullivan K.T.; Wu C.; Piekielek N.W. et al. Synthesis and re-activity of nano-Ag₂O as an oxidizer for energetic systems yielding antimicrobial products. *Combustion Flame*. 2013, 160, 438-446.

13. Zhou W.; DeLisio J.B.; Li X. et al. Persulfate salt as an oxidizer for biocidal energetic nanothermites. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015, 3, 11838-11846.
14. Wang H.; Jian G.; Zhou W. et al. Metal iodate-based energetic composites and their combustion and biocidal performance. *ACS Applied Materials & Interfaces Journal*. 2015, 7, 17363-17370.
15. Feng J.; Jian G.; Liu Q.; Zachariah M.R. Passivated iodine pentoxide oxidizer for potential biocidal nanoenergetic applications. *ACS Applied Materials & Interfaces Journal*. 2013, 5, 8875-8880.
16. Wu T.; Wang X.; Zavalij P.Y. et al. Performance of iodine oxides/iodic acids as oxidizers in thermite systems. *Combustion Flame*. 2018, 191, 335-342
17. Mulamba O.; Hunt E.M.; Pantoya M.L. Neutralizing bacterial spores using halogenated energetic reactions. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*. 2013, 18, 918-925.
18. Zhou W.; Orr M.W.; Lee V.T.; Zachariah M.R. Synergistic effects of ultrafast heating and gaseous chlorine on the neutralization of bacterial spores. *Chemical Engineering Science*. 2016, 144, 39-47.
19. Tabit F.T.; Buys E. The effects of wet heat treatment on the structural and chemical components of *Bacillus sporothermodurans* spores. *International Journal of Food Microbiology*. 2010, 140, 207-213.
20. Sullivan K.T.; Piekiet N.W.; Chowdhury S. et al. Ignition and combustion characteristics of nanoscale Al/AgIO₃: A potential energetic biocidal system. *Combustion Science and Technology*. 2010, 183, 285-302.
21. Lerner M.I.; Glazkova E.A.; Lozhkomoev A.S. et al. Synthesis of Al nanoparticles and Al/AlN composite nanoparticles by electrical explosion of aluminum wires in argon and nitrogen. *Powder Technology*. 2016, 295, 307-314.
22. Ishmatov A.N.; Akhmadeev I.R.; Vorozhtsov A.B. et al. Laser measurement unit for studies of high concentration liquid-drop aerosols. *Sensors and Systems*. 2011, 11, 61-63. (in Russian).
23. Gant V.A.; Wren M.W.; Rollins M.S. et al. Three novel highly charged copper-based biocides: safety and efficacy against healthcare-associated organisms. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*. 2007, 60(2), 294-299.
24. Angelé-Martínez C.; Nguyen K.V.T.; Ameer F.S. et al. Reactive oxygen species generation by copper (II) oxide nanoparticles determined by DNA damage assays and EPR spectroscopy. *Nanotoxicology*. 2017, 11(2), 278-288.
25. Naatz H.; Lin S.; Li, R. et al. Safe-by-design CuO nanoparticles via Fe-doping, Cu–O bond length variation, and biological assessment in cells and zebrafish embryos. *ACS nano*. 2017, 11(1), 501-515.
26. Durani P.; Leaper D. Povidone-iodine: use in hand disinfection, skin preparation and antiseptic irrigation. *International Wound Journal*. 2008, 5(3), 376-387.

Сведения об авторах:

Соколов Сергей Дмитриевич – младший научный сотрудник Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: sokolovsd95@yandex.ru

Кудряшова Ольга Борисовна – доцент, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (Бийск, Россия). E-mail: olgakudr@inbox.ru

Нефедов Роман Андреевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории нанотехнологий металлургии Томского государственного университета (Томск, Россия); научный сотрудник Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (Бийск, Россия). E-mail: ronef88@yandex.ru

Ворожцов Александр Борисович – доктор физико-математических наук, заведующий научно-исследовательской лабораторией высокоэнергетических и специальных материалов Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: abv1953@mail.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Sokolov Sergei D. – Junior Researcher, Laboratory of Metallurgy Nanotechnologies, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: sokolovsd95@gmail.com

Kudryashova Olga B. – Associate Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Leading Researcher, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Biysk, Russia). E-mail: olgakudr@inbox.ru

Nefedov Roman A. – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Tomsk State University (Tomsk, Russia); Researcher, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Biysk, Russia). E-mail: ronef88@yandex.ru

Vorozhtsov Alexander B. – Candidate of Physics and Mathematics Sciences, Professor, Head of the Research Laboratory of High-Energy and Special Material, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: abv1953@mail.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 15.02.2025; принята к публикации 04.04.2025

The article was submitted 15.02.2025; accepted for publication 04.04.2025

Научная статья

УДК 666.3.019

doi: 10.17223/24135542/37/4

Самозалечивание дефектов в керамических композитах ZrB_2 –SiC–TaB₂ с двойной композитной структурой

Василий Валерьевич Шмаков¹, Алесь Сергеевич Буяков²,
Марианна Петровна Лукьянец³, Светлана Петровна Буякова⁴

*1, 2, 3, 4 Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения
Российской академии наук, Томск, Россия*

¹ vvshmakov@ispms.ru

² alesbuyakov@ispms.ru

³ mpv97@ispms.ru

⁴ sbuyakova@ispms.ru

Аннотация. Приведены результаты исследования самозалечивания керамических композиционных материалов системы ZrB_2 –SiC–TaB₂ со структурной организацией «композит в композите», которая сформирована по принципу двухфазных композитных включений TaB₂–SiC в двухфазной композитной матрице ZrB_2 –SiC, и керамического композиционного материала с гомогенным распределением компонентов. Показано, что залечивание поверхностных дефектов происходит в результате взаимодействия компонентов композита с кислородом воздуха, что обеспечивает заполнение сформированных дефектов продуктами реакции окисления. Выявлено, что структура «композит в композите» позволяет расширить температурный интервал самозалечивания дефектов и увеличить окислительную стойкость исследуемой керамики. Двойные композиты с содержанием композитных включений 10 и 20 об. % и композит с гомогенным распределением компонентов характеризуются самозалечиванием при температуре ниже, чем композиты с большим содержанием композиционных включений. На поверхности композита с 20 об. % включений дефект полностью залечен при температуре 1 400°C, что является наименьшей температурой для всех исследуемых композитов. Двойные композиты с содержанием включений 30, 40 и 50 об. % обладают большей окислительной стойкостью по сравнению с композитами с меньшим объемным содержанием включений, что обусловлено локализацией TaB₂, обладающего большей энергией активации окисления. Прирост массы композитов с объемным содержанием включений более 20% значительно ниже, чем у композитов с меньшим содержанием включений, при всех исследуемых температурах отжига на воздухе.

Ключевые слова: борид циркония, карбид кремния, борид тантала, «композит в композите», самозалечивание

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0009.

Для цитирования: Шмаков В.В., Буяков А.С., Лукьянец М.П., Буякова С.П. Самозалечивание дефектов в керамических композитах ZrB_2 –SiC–TaB₂ с двойной композитной структурой // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 37. С. 49–64. doi: 10.17223/24135542/37/4

Original article

doi: 10.17223/24135542/37/4

Self-healing of defects in ceramic composites ZrB_2 -SiC-TaB₂ with dual composite structure

Vasiliy V. Shmakov¹, Ales S. Buyakov²,
Marianna P. Lukyanets³, Svetlana P. Buyakova⁴

^{1, 2, 3, 4} *Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia*

¹ *vvshmakov@ispms.ru*

² *alesbuyakov@ispms.ru*

³ *mpv97@ispms.ru*

⁴ *sbuyakova@ispms.ru*

Abstract. The paper presents the results of the study of self-healing of ceramic composite materials of ZrB_2 -SiC-TaB₂ system with the structural architecture – «composite in composite», which is formed according to the principle of two-phase composite inclusions in two-phase composite matrix, and homogeneous distribution of components. It is shown that self-healing of surface defects occurs as a result of interaction of composite components with air oxygen, which provides filling of formed defects by products of oxidation reaction. It is revealed that the structure «composite in composite» allows to extend the temperature range of self-healing and increase the oxidation resistance of the studied ceramics. Dual composites with 10 and 20 vol% of composite inclusions and a composite with homogeneous distribution of components are characterized by self-healing at a lower temperature than composites with a higher content of composite inclusions, which is due to the lower oxidation resistance of the composite matrix based on ZrB_2 . On the surface of the composite with 20 vol% of inclusions, the defect is completely healed at 1400 °C, which is the lowest temperature for all the composites investigated. The dual composites with 30, 40 and 50 vol% inclusions have higher oxidation resistance compared to the composites with lower volume inclusion content, which is due to the localization of TaB₂, which has a higher oxidation activation energy. The mass gain of composites with the volume content of inclusions more than 20 % is significantly lower than that of composites with lower inclusion content at all investigated annealing temperatures in air.

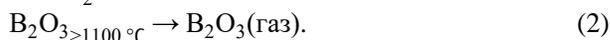
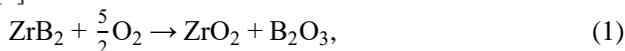
Keywords: zirconium diboride, silicon carbide, tantalum diboride, «composite in composite», self-healing

Acknowledgments: The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, topic number FWRW-2021-0009.

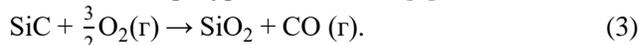
For citation: Shmakov, V.V., Buyakov, A.S., Lukyanets, M.P., Buyakova, S.P. Self-healing of defects in ceramic composites ZrB_2 -SiC-TaB₂ with dual composite structure. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 37, 49–64. doi: 10.17223/24135542/37/4

Введение

Керамика и композиты на основе боридов переходных металлов характеризуются высокой температурой плавления, химической стойкостью и длительным сохранением механических свойств при высоких температурах, что позволяет рассматривать их в качестве материалов для высокотемпературных применений (тиглей для расплавленных металлов, защитных гильз для рафинирования стали и т.п.) [1]. Среди боридной керамики особый интерес представляет борид циркония (ZrB_2), который обладает высокими твердостью, прочностью и умеренной теплопроводностью [2]. Однако окислительная стойкость монофазного ZrB_2 ограничена устойчивостью оксида бора (B_2O_3), который переходит в жидкое состояние уже при температуре чуть выше $450^\circ C$ и смачивает пористый диоксид циркония (ZrO_2) до испарения при температуре выше $1\ 100^\circ C$, после чего окисление продолжается вглубь материала [3]:



В качестве добавки, увеличивающей окислительную стойкость ZrB_2 , довольно часто используют карбид кремния (SiC) [4]. При окислении композитов ZrB_2-SiC образуется сплошной слой диоксида кремния (SiO_2), обладающий большей вязкостью и температурой плавления [5]:



Авторы работы [6] изучили структуру поверхности керамики ZrB_2-SiC после окисления при температурах до $1\ 500^\circ C$. Показано, что типичная для этих материалов поверхность окисления состоит из трех слоев – богатого SiO_2 стеклообразного слоя, тонкого слоя ZrO_2-SiO_2 и слоя, обедненного по содержанию SiC , наиболее удаленного от поверхности [7]. Формирование поверхностных слоев при окислении керамических композитов ZrB_2-SiC показано и в работах [8, 9]. Поверхность керамики ZrB_2-SiC после окисления при температурах от $1\ 400$ до $1\ 600^\circ C$ на воздухе состояла из трех слоев, наиболее удаленный от поверхности слой состоял из ZrO_2 , ZrB_2 и боросиликатного стекла $Si-C-B-O$. При температуре выше $1\ 100^\circ C$ SiC обеспечивает более эффективную устойчивость к окислению керамики на основе ZrB_2 с образованием боросиликатного стекла, что создает большую защиту от транспорта кислорода в объем материала, чем в присутствии только B_2O_3 .

Большинство исследований по повышению стойкости к окислению керамических композитов на основе ZrB_2 сводится к введению 20–30 об. % SiC в матрицу ZrB_2 . Авторы работы [10] исследовали процесс окисления композитов ZrB_2-SiC , которые получали методом спекания под давлением. Показано, что при нагреве керамического композита на воздухе без изотермической выдержки прирост массы начинался при температуре $740^\circ C$ и продолжается с постоянной скоростью до температуры $1\ 200^\circ C$, выше которой наблюдалось резкое увеличение прироста массы.

В ряде исследований для повышения стойкости к окислению в композиты ZrB_2-SiC вводили бориды переходных металлов. Авторами работ [11, 12] исследовано влияние TaB_2 в матрице ZrB_2-SiC ; улучшение устойчивости к окислению происходило в результате постепенного растворения оксидов тантала в SiO_2 с образованием стеклокерамики $Ta-Si-O$. Результаты исследований показали, что TaB_2 может быть использован в качестве компонента для повышения стойкости к окислению композитов системы ZrB_2-SiC .

Процесс окисления влияет на прочность керамических композитов ZrB_2-SiC . Так, в работе [13] авторы сравнили прочность при изгибе композитов ZrB_2-SiC до и после окисления на воздухе при температуре $1400^\circ C$ с изотермической выдержкой в течение 10 ч. Прочность монолитной керамики ZrB_2 в результате окисления катастрофически уменьшилась с (457 ± 58) МПа до окисления до (141 ± 21) МПа после окисления. Напротив, прочность композитов ZrB_2-SiC после окисления возросла с (608 ± 93) до (700 ± 41) МПа. Увеличение прочности связано с образованием на всех композитах тонкого плотного стеклообразного слоя, который при этом имел хорошую адгезию и не отслаивался от композитов. В работе [5] также наблюдалось увеличение прочности композитов ZrB_2 (20 об. %)– SiC после отжига на воздухе при температуре $800^\circ C$ в течение 180 мин. Анализ микроструктуры показал, что поверхностные оксидные стекла, такие как B_2O_3 , а также соединения с высоким содержанием SiO_2 и боросиликатное стекло могут залечивать поверхностные дефекты и трещины, что, в свою очередь, приводит к увеличению прочности.

Введение в боридную матрицу SiC может не только препятствовать окислению и способствовать увеличению прочности композитов, но и залечивать поверхностные дефекты при воздействии повышенных температур в кислородсодержащей среде [14]. Такая особенность композитов MeB_2-SiC способствует залечиванию дефектов, полученных в процессе эксплуатации, без внешнего вмешательства, что повышает надежность керамических изделий [15]. В работе [16] при исследовании композита ZrB_2 (20 об. %)– SiC обнаружено, что при высокоскоростном воздействии в условиях трибосопряжения на поверхности материала образуется оксидный слой, который способствует уменьшению износа образца, а также залечивает поверхностные трещины. Таким образом, окисление композитов системы MeB_2-SiC рассматривается как механизм залечивания поверхностных дефектов и увеличения прочности при изгибе, а введение TaB_2 позволяет повысить окислительную стойкость.

Исследуемые керамические композиционные материалы представляли собой гомогенное распределение включений в керамической матрице ZrB_2 . В ранее опубликованных работах [17, 18] показано, что керамические композиты со структурой «композит в композите» в сравнении с композитами аналогичного состава, но с гомогенным распределением включений в керамической матрице, характеризуются более высокой трещиностойкостью. Следует ожидать, что структура «композит в композите» окажет влияние и на самозалечивание дефектов в этих керамических композитах.

Цель данной работы – установление влияния структурной организации композитов системы ZrB_2 – SiC – TaB_2 на окислительную стойкость и самозалечивание поверхностных дефектов.

Методы

В работе исследованы керамические композиты системы ZrB_2 – SiC – TaB_2 с разным типом структурной организации: с гомогенным распределением компонентов, полученной методом смешивания компонентов, и со структурой «композит в композите», которая характеризуется распределением двухфазных включений TaB_2 – SiC в двухфазной матрице ZrB_2 – SiC . В качестве композиционных включений использовали керамические гранулы, которые получали методом распылительной сушки, описанным в [19]. Порошковую смесь TaB_2 – SiC готовили в шаровой мельнице при добавлении олеиновой кислоты, которая выступала поверхностно активным веществом, после чего порошок пересыпали во вращающуюся емкость. При непрерывном вращении внутрь емкости распыляли раствор поливинилового спирта. При попадании на поверхность порошка капли раствора образовывали сферическую гранулу, размер которой регулировался временем вращения емкости после распыления.

Для удаления органического связующего из полученных гранул, а также для придания им достаточной прочности керамические гранулы подвергались отжигу в порошковой засыпке ZrB_2 в вакууме. После остывания с печью засыпку просеивали для отделения порошка ZrB_2 от гранул TaB_2 – SiC .

Для равномерного распределения гранул и матрицы смешивание компонентов производили в магнитной мешалке. Полученную смесь помещали в сушильный шкаф и выдерживали до полного высыхания. Консолидацию керамических композитов проводили в графитовой пресс-форме методом спекания под давлением. Для предотвращения окисления композитов спекание производили в защитной среде аргона. На рис. 1 представлена схема структуры двойных композитов ZrB_2 – SiC – TaB_2 .

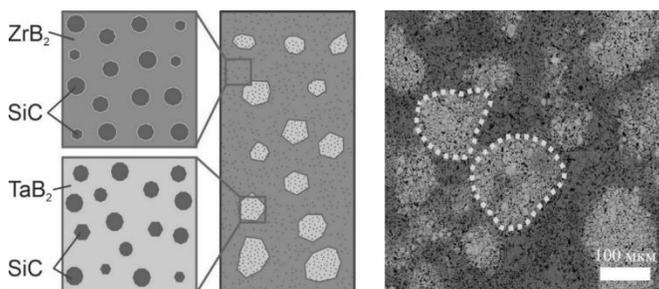


Рис. 1. Схема структуры двойных композитов системы ZrB_2 – SiC – TaB_2

Состав исследуемых композитов представлен в табл. 1. Двойные композиты обозначены «ДК» с численным указанием объемного содержания включений, гомогенный композит обозначен «ГК».

Состав исследуемых композитов

| Композит | Фаза | Об. % | ZrB ₂ | SiC | TaB ₂ |
|----------|-----------|-------|------------------|-----|------------------|
| ДК10 | Матрица | 90 | 80 | 20 | – |
| | Включения | 10 | – | 20 | 80 |
| ДК20 | Матрица | 80 | 80 | 20 | – |
| | Включения | 20 | – | 20 | 80 |
| ДК30 | Матрица | 70 | 80 | 20 | – |
| | Включения | 30 | – | 20 | 80 |
| ДК40 | Матрица | 60 | 80 | 20 | – |
| | Включения | 40 | – | 20 | 80 |
| ДК50 | Матрица | 50 | 80 | 20 | – |
| | Включения | 50 | – | 20 | 80 |
| ГК | Матрица | 100 | 72 | 20 | 8 |

Самозалечивание композитов исследовано на балках с пропилами глубиной 150–200 мкм. Перед началом испытания образцы взвешивали и измеряли по снимкам РЭМ точную глубину пропила. Отжиг образцов проводили в высокотемпературной печи на воздухе при температурах 1 000, 1 200, 1 400 и 1 500°C. После отжига при каждой температуре образцы повторно взвешивали и определяли остаточную глубину пропилов.

Результаты

На рис. 2 показана эволюция дефекта в керамическом композите ДК10 при отжиге на воздухе при температурах от 1 000 до 1 500°C. Как видно на снимках, заполнение дефекта началось уже при температуре 1 000°C. При этом залечивание дефектов при 1 000°C наблюдалось для всех полученных в данной работе керамических композитов. В процессе отжига при температуре 1 500°C дефекты на поверхности всех керамических композитах были полностью залечены.

Согласно результатам элементного анализа, на поверхности керамических композитов как с гомогенным распределением включений, так и с «двойной композитной структурой» в процессе отжига при температуре 1 000°C в результате окисления ZrB₂ до B₂O₃ и ZrO₂ образовалась слоистая структура из внешнего слоя, состоящего из B₂O₃–SiO₂, и находящегося под ним слоя из ZrO₂ и SiC (рис 3). Наличие неокисленного SiC связано с большей температурой окисления по сравнению с окислением ZrB₂. Данные о составе слоев согласуются с работами [7, 20, 21], в которых авторы исследовали окисление композита ZrB₂–SiC.

В результате отжига на воздухе при температуре 1 200°C на поверхности композитов образовался плотный слой боросиликатного стекла B₂O₃–SiO₂, под которым находился слой, состоящий из ZrO₂ с некоторым содержанием SiO₂ (рис. 4). При этом содержание оксида бора на поверхности композитов после отжига температуре 1 200°C существенно меньше, чем после отжига при 1 000°C, что связано с его частичным испарением.

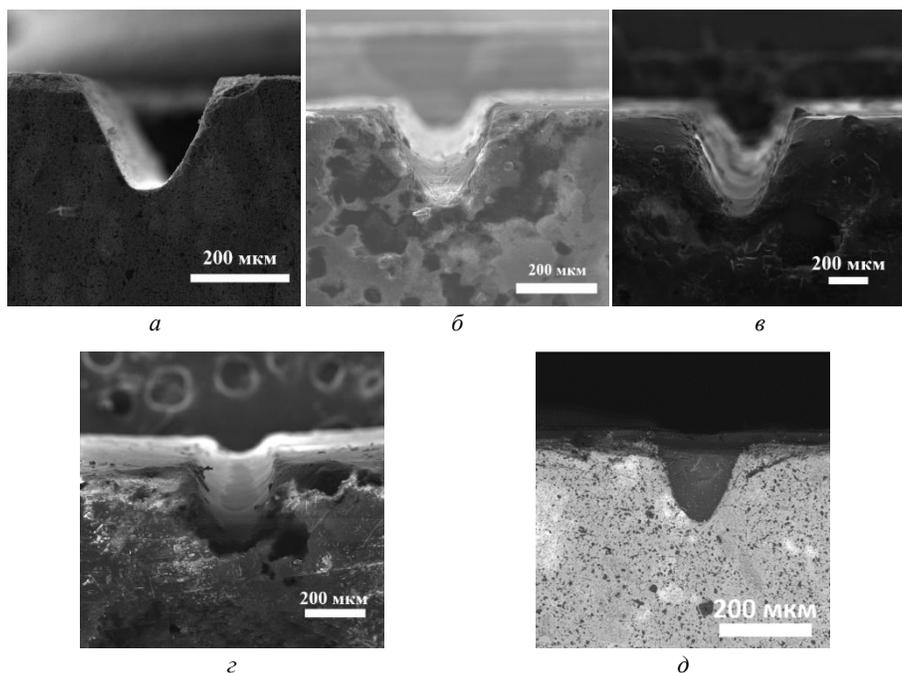


Рис. 2. Эволюция структуры дефекта в керамическом композите ДК10 при отжиге на воздухе: *а* – сформированный дефект; *б* – дефект после отжига при 1 000°C; *в* – дефект после отжига при 1 200°C; *г* – дефект после отжига при 1 400°C; *д* – дефект после отжига при 1 500°C

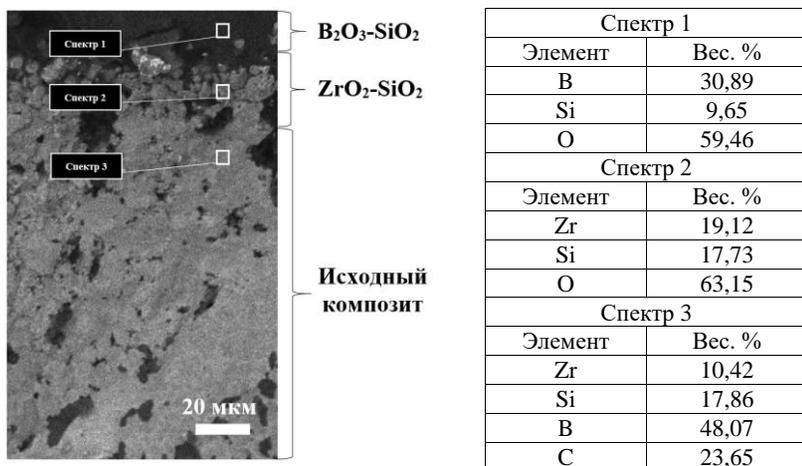


Рис. 3. Результаты энергодисперсионного анализа поверхности композита ДК10 после окисления на воздухе при температуре 1 000°C

Отжиг исследуемых в данной работе керамических композитов при температуре 1 400°C обеспечил полное заполнение дефекта на поверхности

композита ДК20, в то время как остаточная глубина дефектов на поверхности других композитов составила от 20 до 50 %.

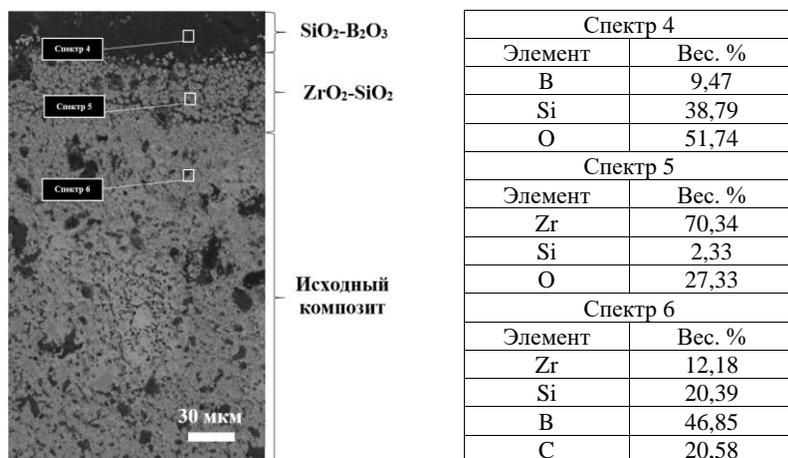


Рис. 4. Результаты энергодисперсионного анализа поверхности композита ДК10 после окисления на воздухе при 1 200°С

На поверхности исследуемых керамических композитов в результате окисления при температурах 1 400 и 1 500°С образовалась структура, состоящая из трех слоев, отличающихся фазовым составом от состава керамических композитов. На поверхности находился довольно тонкий слой из SiO₂, под ним слой, состоящий из SiO₂ с включениями ZrO₂ и Ta₂O₅, более глубоко расположенный слой из ZrO₂ и ZrB₂ с полным отсутствием SiC (рис. 5).

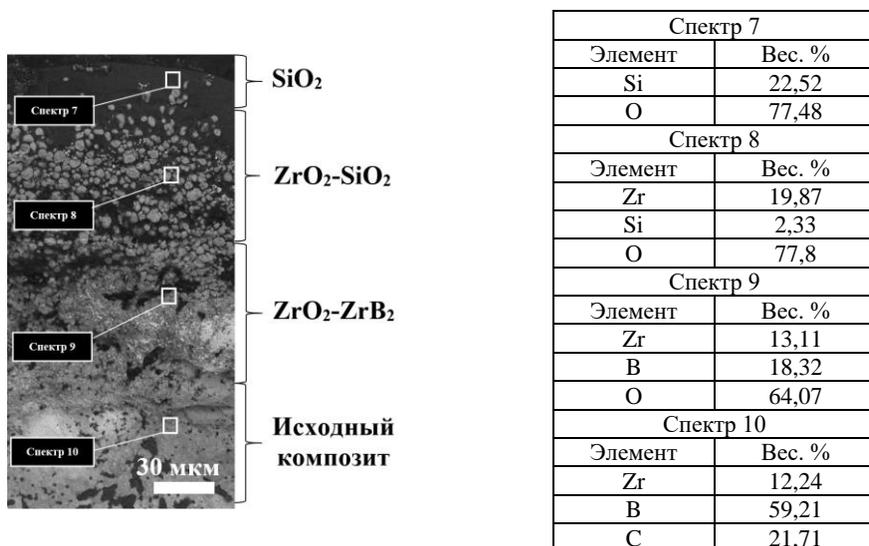


Рис. 5. Результаты энергодисперсионного анализа поверхности композита ДК10 после окисления на воздухе при 1 500°С

Окисленная при температуре 1 500°C поверхность композитов мало отличалась от поверхности композитов после отжига при 1 400°C, за исключением несколько большей толщины окисленного слоя, а также полного отсутствия V_2O_5 . Поскольку SiO_2 значительно менее летуч, чем V_2O_5 , образование SiO_2 препятствовало проникновению кислорода вглубь материала, что предотвратило дальнейшее окисление композитов. Кроме того, благодаря высокой текучести SiO_2 полностью заполнил поверхностные дефекты.

Энергодисперсионный анализ поверхности композитов ГК, ДК10 и ДК20 после отжига при температуре 1 500°C не выявил присутствие Ta, что обусловлено малым содержанием TaV_2 в данных композитах, а также с его локализацией во включениях. Однако для композитов с большим содержанием TaV_2 энергодисперсионный анализ указывает на наличие Ta_2O_5 : 1,22, 4,13 и 7,67% для ДК30, ДК40 и ДК50 соответственно, – который устойчив до температуры 1 600°C [22].

Оксидный слой, представленный ZrO_2-SiO_2 , образовался в результате окисления ZrV_2 и формирования пористой структуры ZrO_2 при температуре 1 200°C, который впоследствии, при повышении температуры до 1 400°C, покрылся и заполнился SiO_2 . Подобный эффект наблюдался при окислении композита ZrV_2-NfV_2-SiC [23]. Под слоем ZrO_2-SiO_2 находилась пористая структура с частично или полностью удаленным SiC, который окислился до SiO_2 при температуре выше 1 200°C.

При температуре 1 500°C дефекты залечены на поверхности всех исследуемых композитов, кроме ДК50 (рис. 6). Наибольшая скорость самозалечивания соответствует композиту ДК20, который полностью восстановился при температуре отжига 1 400°C, которая является наименьшей для исследуемых композитов, а композит ДК50 залечен менее чем на 80% при температуре 1 500°C.

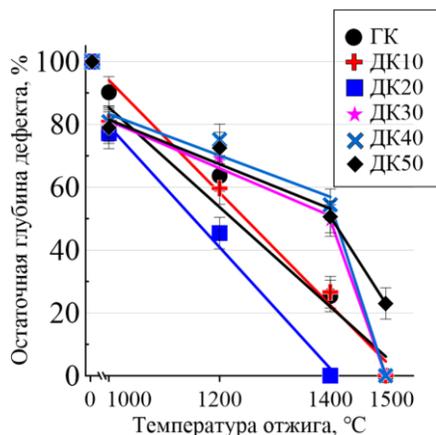


Рис. 6. Изменение остаточной глубины дефекта при отжиге на воздухе

Замечено, что с ростом объемного содержания включений в композитах замедляется скорость залечивания дефектов. Так, дефект на поверхности

композитов ГК и ДК10 после отжига при 1 400°C залечен уже более чем на 65%, в то время как дефекты композитов ДК30, ДК40 и ДК50 залечены менее чем на 50% при той же температуре. Это связано с тем, что окисление TaV₂ происходит более интенсивно при температуре выше 1 400°C [24], в то время как ZrV₂ характерен значительный прирост массы уже при 900°C [20].

В работах [25, 26] приведены данные об энергии активации окисления наночастиц ZrV₂ и TaV₂, которые составляют (62 ± 3) и (115 ± 6) кДж/моль соответственно, что также свидетельствует о большей скорости окисления ZrV₂. Таким образом, окисление композита ГК и матрицы двойных композитов на основе ZrV₂ происходит более интенсивно по сравнению с композиционными включениями на основе TaV₂. При гомогенном распределении компонентов в объеме композита, а также при содержании композиционных включений до 20 об. % окисление композитов протекает более интенсивно ввиду наличия менее стойкого ZrV₂. При содержании композиционных включений выше 20 об. % происходит снижение скорости окисления и залечивания дефектов за счет локализации в композиционных включениях TaV₂, обладающего большей энергией активации окисления, а стойкость к окислению композитов ДК30, ДК40 и ДК50 увеличивается.

Другой особенностью процесса самозалечивания является прирост массы при окислении на воздухе. На рис. 7 представлены результаты расчета прироста массы исследуемых керамических композитов.

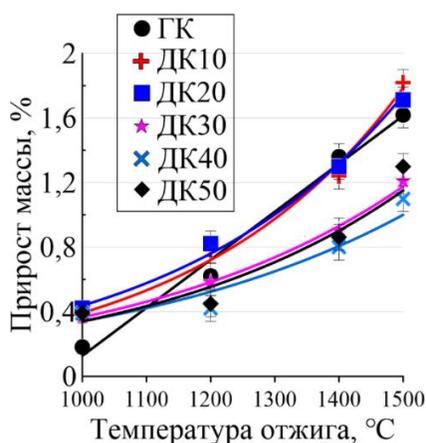


Рис. 7. Зависимость прироста массы композитов от температуры отжига на воздухе

Видно, что наибольшим приростом массы обладали композиты ДК10, ДК20 и ГК – 1,88, 1,8 и 1,7% соответственно. Наименьший прирост массы демонстрировал композит ДК40 – 0,95%. Полученные данные коррелируют с измерением толщины оксидного слоя после отжига при температуре 1 500°C (табл. 2).

Толщина оксидного слоя композитов определена в зоне без сформированного дефекта. Видно, что толщина оксидного слоя композитов ГК, ДК10 и ДК20 в среднем вдвое больше, чем у композитов ДК30, ДК40 и ДК50.

Толщина оксидного слоя исследуемых композитов

| Композит | Толщина, мкм |
|----------|--------------|
| ГК | $86 \pm 5,6$ |
| ДК10 | $89 \pm 5,2$ |
| ДК20 | $97 \pm 6,8$ |
| ДК30 | $37 \pm 3,3$ |
| ДК40 | $35 \pm 3,1$ |
| ДК50 | $44 \pm 3,8$ |

Значительная разница в приросте массы и толщине оксидного слоя обусловлена увеличением содержания TaV₂, введение которого увеличивает окислительную стойкость композитов и более эффективно препятствует проникновению кислорода вглубь материала. Подобный эффект наблюдался в работе [12], в которой авторами обнаружено, что введение TaV₂ в композит ZrB₂-SiC позволяет уменьшить толщину оксидных подслоев без оказания влияния на поверхностный слой, богатый SiO₂. Улучшение стойкости к окислению при введении TaV₂ связано с образованием боросиликатной жидкой фазы, которая будет иметь большую склонность к попаданию в пористые оксидные подслои, что делает их менее проницаемыми для кислорода, тем самым повышая общую стойкость композита к окислению. Той же группой авторов также указывается, что увеличение содержания TaV₂ выше некоторого критического значения приводит к общему снижению стойкости к окислению [27]. Авторами работ, упомянутых выше, описывалось образование дендритов на основе ZrO₂, которые также наблюдались в настоящей работе, причем их образование наиболее характерно для композита ДК50 (рис. 8).

По мере увеличения содержания TaV₂ толщина слоя, богатого SiO₂, и пористого оксидного подслоя на основе ZrO₂ увеличивается, что свидетельствует об ухудшении стойкости к окислению. Авторы предполагают, что присутствие Ta₂O₅ способствовало усиленному растворению ZrO₂ в соединении на основе SiO₂ и образованию дендритов, которые выступали в качестве каналов для проникновения кислорода вглубь композита.

Важной характеристикой исследуемых керамических композитов является остаточная прочность после самозалечивания. Формирование новых фаз в процессе самозалечивания и заполнение продуктами реакции окисления поверхностных дефектов могут привести к значительному увеличению прочностных характеристик. Результаты исследования прочности при изгибе после самозалечивания приведены в табл. 3.

Видно, что прочность при трехточечном изгибе исходного композита растет при увеличении содержания композиционных включений. Наибольшая прочность при трехточечном изгибе достигается при содержании включений 40 об. % и составляет $(736,33 \pm 41,24)$ МПа. Увеличение прочности при изгибе связано с ростом межфазовых границ в композитах, а также с наличием остаточных напряжений на границе матрицы и включений.

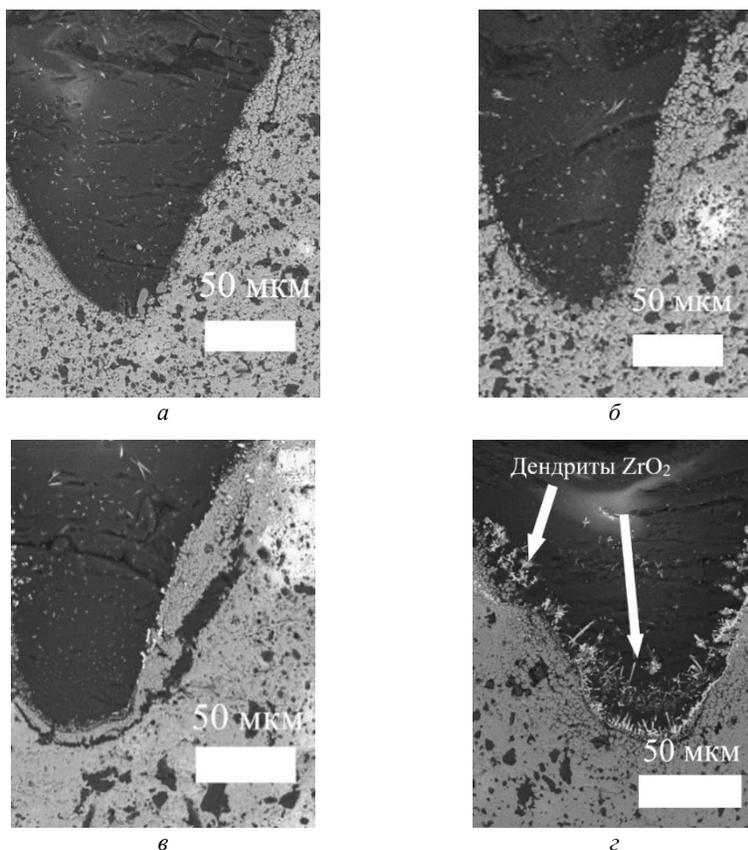


Рис. 8. Залеченные дефекты на поверхности композитов:
 а – ДК10; б – ДК20; в – ДК40; г – ДК50

Таблица 3

Относительная прочность композитов после самозалечивания дефекта

| Композит | Прочность с дефектом, МПа | Прочность после залечивания, МПа |
|----------|---------------------------|----------------------------------|
| ГК | 200,1 ± 10,3 | 230 ± 12,5 |
| ДК10 | 200,1 ± 10,3 | 250,72 ± 12,6 |
| ДК20 | 125,36 ± 6,2 | 302,8 ± 14,1 |
| ДК30 | 167,06 ± 8,3 | 338,13 ± 16,9 |
| ДК40 | 109,86 ± 5,5 | 224,72 ± 11,2 |
| ДК50 | 114,6 ± 5,7 | 206,2 ± 10,3 |

Дальнейшее увеличение до 50 об. % композиционных включений приводит к значительному падению прочности при изгибе. Это может быть связано с пористостью, которая для композита ДК50 составляет 4%. Авторы [28] заявляют о падении прочности композита $ZrB_2-SiC-WC$ с относительной плотностью 94% более чем на 15% по сравнению с композитом с близкой к теоретической плотности.

Прочность при трехточечном изгибе после самозалечивания существенно выше, чем прочность композита с дефектом. Увеличение прочности связано с образованием плотного поверхностного слоя в результате окисления, а также с заполнением дефектов. Данные, полученные в результате исследования, согласуются с работой [29], в которой авторы изучали композиты системы ZrB_2-SiC . Показано, что прочность при изгибе композитов ZrB_2-SiC увеличилась после отжига на воздухе при температуре $1500^\circ C$ в течение 30 мин на 110 и 130% для составов с 10 и 30 об. % SiC соответственно.

Следует также отметить, что минимальная разница между исходной прочностью при изгибе и прочностью после самозалечивания соответствует композиту ДК20, который демонстрирует наименьшую температуру для полного залечивания дефекта. Наименьшей прочностью при изгибе после залечивания обладает композит ДК50, что обусловлено неполным заполнением дефекта продуктами окислительных реакций.

Выводы

Исследование самозалечивания композитов показало, что заполнение поверхностных дефектов происходит под воздействием высоких температур и заключается в окислении компонентов композита с образованием новых оксидных соединений с высокой текучестью. Окисление композитов при температуре $1000^\circ C$ привело к образованию поверхностного оксидного слоя на основе B_2O_3 . При увеличении температуры отжига до $1200^\circ C$ происходит частичное испарение фазы B_2O_3 , поэтому поверхностный оксидный слой состоит преимущественно из SiO_2 , а после отжига при температурах 1400 и $1500^\circ C$ поверхностный слой полностью состоит из SiO_2 .

Композит с гомогенным распределением компонентов и двойные композиты с 10 и 20 об. % включений демонстрируют наибольший прирост массы, а композит с 20 об. % включений залечен уже при температуре $1400^\circ C$, что является наименьшей температурой среди исследуемых композитов. На поверхности двойных композитов с 30, 40 и 50 об. % включений обнаружены оксидные слои меньшей толщины по сравнению с композитами с меньшим содержанием включений, что обусловлено большей стойкостью к окислению данных композитов. Увеличение объемного содержания композиционных включений до 50% привело к образованию дендритов на основе ZrO_2 , что обусловлено большим содержанием TaB_2 , который при взаимодействии с кислородом окислялся до Ta_2O_5 и способствовал усиленному растворению ZrO_2 в соединении на основе SiO_2 .

Прочность композитов после самозалечивания значительно превышает прочность композитов с дефектом, что обусловлено формированием плотного оксидного слоя на поверхности. Минимальной разницей прочности при изгибе композита без дефекта и после самозалечивания обладает композит ДК20, который был полностью залечен при температуре $1400^\circ C$, которая является минимальной среди всех исследуемых керамик.

Список источников

1. Meléndez-Martínez J.J., Dominguez-Rodríguez A., Monteverde F. et al. Characterisation and high temperature mechanical properties of zirconium boride-based materials // *Journal of the European Ceramic Society*. 2002. Vol. 22. P. 2543–2549.
2. Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Talmy I., Zaykoski J.A. Refractory diborides of zirconium and hafnium // *Journal of the American Ceramic Society*. 2007. Vol. 90. P. 1347–1364.
3. Li J., Lenosky T.J., Först C.J., Yip S. Thermochemical and mechanical stabilities of the oxide scale of ZrB₂+ SiC and oxygen transport mechanisms // *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. Vol. 91. P. 1475–1480.
4. Лямина Г.В., Зыкова Ю.А., Князева Е.П. Применение полимерного геля как модельной среды для оценки коррозионной устойчивости металлов // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. 2016. № 4. С. 22–30.
5. Zhang X., Xu L., Du S. et al. Preoxidation and Crack-Healing Behavior of ZrB₂-SiC Ceramic Composite // *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. Vol. 91. P. 4068–4073.
6. Rezaie A., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Oxidation of zirconium diboride–silicon carbide at 1500° C at a low partial pressure of oxygen // *Journal of the American Ceramic Society*. 2006. Vol. 89. P. 3240–3245.
7. Rezaie A., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Evolution of structure during the oxidation of zirconium diboride–silicon carbide in air up to 1500°C // *Journal of the European Ceramic Society*. 2007. Vol. 27. P. 2495–2501.
8. Carney C.M., Mogilvesky P., Parthasarathy T.A. Oxidation behavior of zirconium diboride silicon carbide produced by the spark plasma sintering method // *Journal of the American Ceramic Society*. 2009. Vol. 92. P. 2046–2052.
9. Zhang H., Jayaseelan D.D., Bogomol I. et al. A novel microstructural design to improve the oxidation resistance of ZrB₂-SiC ultra-high temperature ceramics (UHTCs) // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 785. P. 958–964.
10. Mallik M., Ray K.K., Mitra R. Oxidation behavior of hot pressed ZrB₂-SiC and HfB₂-SiC composites // *Journal of the European Ceramic Society*. 2011. Vol. 31. P. 199–215.
11. Eakins E., Jayaseelan D.D., Lee W.E. Toward oxidation-resistant ZrB₂-SiC ultra high temperature ceramics // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2011. Vol. 42. P. 878–887.
12. Peng F., Van Lanningham G., Speyer R.F. Thermogravimetric analysis of the oxidation resistance of ZrB₂-SiC and ZrB₂-SiC-TaB₂-based compositions in the 1500–1900°C range // *Journal of Materials Research*. 2011. Vol. 26. P. 96–107.
13. Guo S.Q., Yang J.M., Tanaka H., Kagawa Y. Effect of thermal exposure on strength of ZrB₂-based composites with nano-sized SiC particles // *Composites Science and Technology*. 2008. Vol. 68. P. 3033–3040.
14. Burlachenko A.G., Mirovoy Yu.A., Dedova E.S., Buyakova S.P. Self-healing in high temperature ZrB₂-SiC ceramics // *AIP Conference Proceedings*. 2019. Vol. 2167. Art. 020042.
15. Monteverde F., Saraga F., Reimer T., Sciti D. Thermally stimulated self-healing capabilities of ZrB₂-SiC ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. 2021. Vol. 41. P. 7423–7433.
16. Savchenko N.L., Mirovoy Y.A., Buyakov A.S. et al. Adaptation and self-healing effect of tribo-oxidizing in high-speed sliding friction on ZrB₂-SiC ceramic composite // *Wear*. 2020. Vol. 446. Art. 203204.
17. Buyakov A., Shmakov V., Buyakova S. Dual composite architectonics: Fracture toughness and self-healing of ZrB₂-SiC-TaB₂ based UHTC // *Ceramics International*. 2023. Vol. 49. P. 13648–13656.
18. Buyakov A., Shmakov V., Buyakova S. Dual composite architectonics: Behavior of ZrB₂-SiC-TaB₂ composites under abrasive conditions // *Ceramics International*. 2024. Vol. 50. P. 1849–1856.

19. Cheng Y., Lyu Y., Han W. et al. Multiscale toughening of ZrB₂-SiC-Graphene@ ZrB₂-SiC dual composite ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 2019. Vol. 102. P. 2041–2052.
20. Inoue R., Arai Y., Kubota Y. et al. Oxidation of ZrB₂ and its composites: a review // *Journal of Materials Science*. 2018. Vol. 53. P. 14885–14906.
21. Ren X., Wang W., Shang T. et al. Dynamic oxidation protective ultrahigh temperature ceramic TaB₂-20% wtSiC composite coating for carbon material // *Composites Part B: Engineering*. 2019. Vol. 161. P. 220–227.
22. Silvestroni L., Guicciardi S., Melandri C., Sciti D. TaB₂-based ceramics: microstructure, mechanical properties and oxidation resistance // *Journal of the European Ceramic Society*. 2012. Vol. 32. P. 97–105.
23. Dodi E., Balak Z., Kafashan H. Oxidation-affected zone in the sintered ZrB₂-SiC-HfB₂ composites // *Synthesis and Sintering*. 2022. Vol. 2. P. 31–36.
24. Zhang X., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. Densification, mechanical properties, and oxidation resistance of TaC-TaB₂ ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. Vol. 91. P. 4129–4132.
25. Kalinnikov G.V., Vinokurov A.A., Kravchenko S.E. et al. Oxidation Behavior of Zirconium Diboride Nanoparticles // *Inorganic Materials*. 2018. Vol. 54. P. 550–557.
26. Vinokurov A.A., Dremova N.N., Kalinnikov G.V. et al. Thermal Oxidation of Nanosized Tantalum Diboride // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2024. Vol. 60. P. 86–92.
27. Peng F., Berta Y., Speyer R.F. Effect of SiC, TaB₂ and TaSi₂ additives on the isothermal oxidation resistance of fully dense zirconium diboride // *Journal of Materials Research*. 2009. Vol. 24. P. 1855–1867.
28. Monteverde F., Silvestroni L. Combined effects of WC and SiC on densification and thermo-mechanical stability of ZrB₂ ceramics // *Materials & Design*. 2016. Vol. 109. P. 396–407.
29. Guo W.M., Zhang G.J. Oxidation resistance and strength retention of ZrB₂-SiC ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. 2010. Vol. 30. P. 2387–2395.

References

1. Meléndez-Martínez J. J., Domínguez-Rodríguez A., Monteverde F. et al. Characterisation and high temperature mechanical properties of zirconium boride-based materials. *Journal of the European Ceramic Society*. 2002, 22, 2543–2549.
2. Fahrenholtz W. G., Hilmas G. E., Talmy I., Zaykoski J. A. Refractory diborides of zirconium and hafnium. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007, 90, 1347–1364.
3. Li J., Lenosky T. J., Först C. J., Yip S. Thermochemical and mechanical stabilities of the oxide scale of ZrB₂+ SiC and oxygen transport mechanisms. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008, 91, 1475–1480.
4. Lyamina G. V., Zykova Y. A., Knyazeva E. P. Application of polymer gel as a model medium for assessment of corrosion resistance of metals. *P. Tomsk State University Journal of Chemistry*. 2016, 4, 22–30.
5. Zhang X., Xu L., Du S. et al. Preoxidation and Crack-Healing Behavior of ZrB₂-SiC Ceramic Composite. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008, 91, 4068–4073.
6. Rezaie A., Fahrenholtz W. G., Hilmas G. E. Oxidation of zirconium diboride-silicon carbide at 1500° C at a low partial pressure of oxygen. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006, 89, 3240–3245.
7. Rezaie A., Fahrenholtz W. G., Hilmas G. E. Evolution of structure during the oxidation of zirconium diboride-silicon carbide in air up to 1500° C. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007, 27, 2495–2501.

8. Carney C. M., Mogilvesky P., Parthasarathy T. A. Oxidation behavior of zirconium diboride silicon carbide produced by the spark plasma sintering method. *Journal of the American Ceramic Society*. 2009, 92, 2046-2052.
9. Zhang H., Jayaseelan D. D., Bogomol I. et al. A novel microstructural design to improve the oxidation resistance of ZrB₂-SiC ultra-high temperature ce-ramics (UHTCs). *Journal of Alloys and Compounds*. 2019, 785, 958-964.
10. Mallik M., Ray K. K., Mitra R. Oxidation behavior of hot pressed ZrB₂-SiC and HfB₂-SiC composites. *Journal of the European Ceramic Society*. 2011, 31, 199-215.
11. Eakins E., Jayaseelan D. D., Lee W. E. Toward oxidation-resistant ZrB₂-SiC ultra high temperature ceramics. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2011, 42, 878-887.
12. Peng F., Van Laningham G., Speyer R. F. Thermogravimetric analysis of the oxidation resistance of ZrB₂-SiC and ZrB₂-SiC-TaB₂-based compositions in the 1500-1900 C range. *Journal of Materials Research*. 2011, 26, 96-107.
13. Guo S. Q., Yang J. M., Tanaka H., Kagawa Y. Effect of thermal exposure on strength of ZrB₂-based composites with nano-sized SiC particles. *Composites Science and Technology*. 2008, 68, 3033-3040.
14. Burlachenko A. G., Mirovoy Yu. A., Dedova E. S., Buyakova S. P. Self-healing in high temperature ZrB₂-SiC ceramics. *AIP Conference Proceedings*. 2019, 2167, 020042.
15. Monteverde F., Saraga F., Reimer T., Sciti D. Thermally stimulated self-healing capabilities of ZrB₂-SiC ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021, 41, 7423-7433.
16. Savchenko N. L., Mirovoy Y. A., Buyakov A. S. et al. Adaptation and self-healing effect of tribo-oxidizing in high-speed sliding friction on ZrB₂-SiC ceramic composite. *Wear*. 2020, 446, 203204.
17. Buyakov A., Shmakov V., Buyakova S. Dual composite architectonics: Fracture toughness and self-healing of ZrB₂-SiC-TaB₂ based UHTC. *Ceramics International*. 2023, 49, 13648-13656.
18. Buyakov A., Shmakov V., Buyakova S. Dual composite architectonics: Behavior of ZrB₂-SiC-TaB₂ composites under abrasive conditions. *Ceramics International*. 2024, 50, 1849-1856.
19. Cheng Y., Lyu Y., Han W. et al. Multiscale toughening of ZrB₂-SiC-Graphene@ ZrB₂-SiC dual composite ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2019, 102, 2041-2052.
20. Inoue R., Arai Y., Kubota Y. et al. Oxidation of ZrB₂ and its composites: a re-view. *Journal of Materials Science*. 2018, 53, 14885-14906.
21. Ren X., Wang W., Shang T. et al. Dynamic oxidation protective ultrahigh temperature ceramic TaB₂-20% wtSiC composite coating for carbon material. *Composites Part B: Engineering*. 2019, 161, 220-227.
22. Silvestroni L., Guicciardi S., Melandri C., Sciti D. TaB₂-based ceramics: microstructure, mechanical properties and oxidation resistance. *Journal of the European Ceramic Society*. 2012, 32, 97-105.
23. Dodi E., Balak Z., Kafashan H. Oxidation-affected zone in the sintered ZrB₂-SiC-HfB₂ composites. *Synthesis and Sintering*. 2022, 2, 31-36.
24. Zhang X., Hilmas G. E., Fahrenholtz W. G. Densification, mechanical properties, and oxidation resistance of TaC-TaB₂ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008, 91, 4129-4132.
25. Kalinnikov G. V., Vinokurov A. A., Kravchenko S. E. et al. Oxidation Behavior of Zirconium Diboride Nanoparticles. *Inorganic Materials*. 2018, 54, 550-557.
26. Vinokurov A. A., Dremova N. N., Kalinnikov G. V. et al. Thermal Oxidation of Nanosized Tantalum Diboride. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2024, 60, 86-92.
27. Peng F., Berta Y., Speyer R. F. Effect of SiC, TaB₂ and TaSi₂ additives on the isothermal oxidation resistance of fully dense zirconium diboride. *Journal of Materials Research*. 2009, 24, 1855-1867.

28. Monteverde F., Silvestroni L. Combined effects of WC and SiC on densification and thermo-mechanical stability of ZrB₂ ceramics. *Materials & Design*. 2016, 109, 396-407.
29. Guo W. M., Zhang G. J. Oxidation resistance and strength retention of ZrB₂-SiC ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2010, 30, 2387-2395.

Сведения об авторах:

Шмаков Василий Валерьевич – младший научный сотрудник Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: vvshmakov@ispms.ru

Буяков Алесь Сергеевич – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: alesbuyakov@ispms.ru

Лукьянец Марианна Петровна – младший научный сотрудник Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: mpv97@ispms.ru

Буякова Светлана Петровна – профессор, доктор технических наук, главный научный сотрудник, заместитель директора по научной работе Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: sbuyakova@ispms.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Shmakov Vasily V. – Junior Research Fellow, Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russia). E-mail: vvshmakov@ispms.ru

Buyakov Ales S. – PhD, Research Staff Member, Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russia). E-mail: alesbuyakov@ispms.ru

Lukyanets Marianna P. – Junior Research Fellow, Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russia). E-mail: mpv97@ispms.ru

Buyakova Svetlana P. – Professor, Doctor of Science, Principal Researcher, Principal Director of Scientific Research, Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russia). E-mail: sbuyakova@ispms.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

*The article was submitted 18.12.2024; accepted for publication 04.04.2025
Статья поступила в редакцию 18.12.2024; принята к публикации 04.04.2025*

Научная статья

УДК 544.2+544.52

doi: 10.17223/24135542/37/5

Применение факторного анализа для изучения фотостимулированных гетерогенных процессов на поверхности твердых полупроводниковых катализаторов

Антон Рубенович Иванов

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия, ecologyrisk2012@mail.ru

Аннотация. Работа посвящена фотостимулированным превращениям изопрена на поверхности твердых простых и составных полупроводниковых оксидов. Интерес к этим превращениям вызван как их практической важностью (участие в формировании смога в атмосфере), так и тем, что данные процессы представляют собой конкретный пример открытых по энергии и веществу систем. Твердые оксидные фотокатализаторы при участии в рассматриваемых процессах имеют тенденцию к эволюции свойств. При этом ухудшаются условия для фотoadсорбции изопрена. Тем не менее наблюдается значительная активность этих катализаторов, которую можно объяснить присутствием следовых количеств оксидов азота. Автор считает, что нельзя исключить возможность фиксации адсорбированного молекулярного атмосферного азота под действием ультрафиолетового излучения с образованием следовых количеств его соединений, способных проявлять промогирующие свойства. Результаты лабораторного моделирования фотостимулированного взаимодействия компонентов воздуха и изопрена приведены в качестве примера, доказывающего важность решения этой задачи новыми методами. Исползованные методы основаны на комплексном подходе с сочетанием лабораторного моделирования фотохимического процесса, который не требует мощного источника энергии, но создает сильные эффекты в окислении летучего органического соединения (ЛОС), изопрена в атмосферном воздухе, в присутствии широкого круга твердых фотокатализаторов, с последующим факторным анализом полученных результатов. Предполагается, что изучение фотоокисления изопрена укажет новый подход к обеспечению экологической безопасности атмосферы.

Ключевые слова: фотостимулированные процессы, полупроводниковые фотокатализаторы, изопрен, атмосфера, фиксация азота

Для цитирования: Иванов А.Р. Применение факторного анализа для изучения фотостимулированных гетерогенных процессов на поверхности твердых полупроводниковых катализаторов // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 37. С. 65–83. doi: 10.17223/24135542/37/5

The application of correlation analysis for study of photostimulated heterogeneous processes on the surface of solid semiconductor photocatalisators

Anton R. Ivanov

*St. Petersburg State University of Industrial Technology and Design,
St. Petersburg, Russia, ecologyrisk2012@mail.ru*

Abstract. The results of investigation of lab modeling of photostimulated heterogeneous oxidation were taken as example for demonstration the importance of solution of this task by new methods. The method was based on complex approach in application of high energy photochemical processes which didn't require powerful source of energy but gave strong effects in oxidation of isoprene, volatile organic compound (VOC) in atmospheric air. Investigated isoprene, which constantly present in industrial pollution and take part in smog-formation in urban zone. It is supposed that combination of photooxidation of VOC give new approach to creation of ecology atmosphere modeling. Author shown some lows, wich rule the heterogeneous photostimulated processes on the surface of solid particles in atmospheric aerosol: first, the oxidation of isoprene take place under the ultraviolet irradiation and the main gaseous product is carbon dioxide. CO₂ is absent without semiconductor photocatalisators. This solid oxide photocatalisators changed during reactions, wich leads to low there activity. It was demonstrated by correlation dependens. Author invite hipotisa about reduction contane of structure oxigen of Solid surface of oxide photocatalisators but NO and NO₂ take part as promotes. This data culd be used in models of atmosphere and study of Solid State and surface.

Keywords: photostimulated processes, semiconductor photocatalysis, isoprene, atmosphere, nitrogen fixation

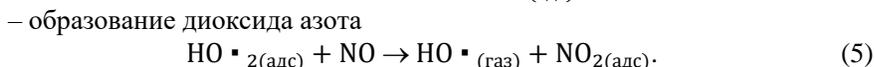
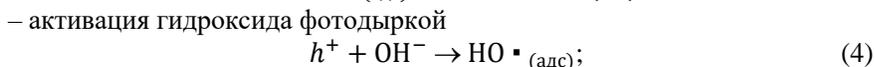
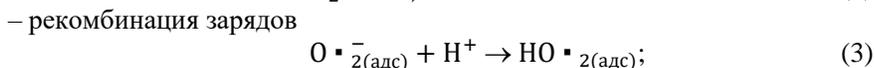
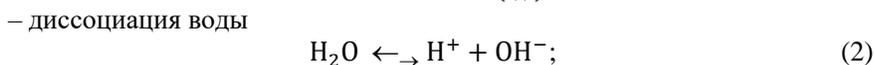
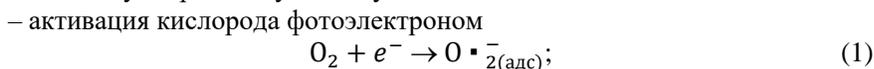
For citation: Ivanov, A.R. The application of correlation analysis for study of photostimulated heterogeneous processes on the surface of solid semiconductor photocatalisators. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 37, 65–83. doi: 10.17223/24135542/37/5

Введение

Полученные в последние десятилетия данные говорят о том, что эмиссия антропогенного органического углерода в атмосферу превышает 109 т/год [1]. Известно, что в атмосфере Земли протекают гетерогенные фотостимулированные процессы с участием твердых аэрозольных частиц, состоящих из полупроводниковых и широкозонных минералов [2]. Достаточно хорошо изучено влияние солнечного излучения на фотокаталитические реакции с участием летучих органических соединений (ЛОС) и этих аэрозолей [3–13]. Интерес к изопрену, C₅H₈, связан с его участием во многих атмосферных процессах, в том числе в аэрозолеобразовании и генерации озона [1, 2]. Особенность протекания таких реакций – неравновесные условия взаимодействия

компонентов [14–18]. Интересно было бы провести оценку квантового выхода изучаемых процессов и его связи с эффективностью окисления, хотя, с другой стороны, это весьма сложная задача, связанная с возможностью использования различных методик экспериментов. Практически неизвестными до настоящего времени остаются закономерности изменения активности твердых аэрозольных частиц при протекании фотостимулированных реакций. Открытым является вопрос о возможности гетерогенной фотостимулированной фиксации атмосферного азота. Авторы [10, 11] наблюдали торможение процессов фотоадсорбции и фотоокисления в присутствии твердых катализаторов, которые в отличие от классического катализа меняют свой состав, что приводит их поверхность к пассивации [16–18]. Возникает вопрос: благодаря каким факторам атмосферный аэрозоль сохраняет активность?

Одной из первых работ, посвященных выяснению потенциальной роли гетерогенных фотостимулированных реакций в атмосфере, было моделирование процессов в запыленной атмосфере города [19]. Облучению подвергали смесь $C_3H_6-NO_2$ -воздух в присутствии оксида цинка. В результате было установлено, что без облучения оксид цинка не влияет на протекание процессов. Облучение в его присутствии привело к образованию в 3–5 раз большего количества диоксида углерода и в 1,5–2 раза большего количества алкилнитратов, в том числе низших, выход которых в гомогенных реакциях очень мал [19, 20]. Авторы работы [2] изучали окисление *n*-алканов C_4-C_9 , циклоалканов C_6-C_8 в присутствии твердых полупроводниковых частиц. В реактор вдувался аэрозоль, состоящий из частиц SiO_2 или TiO_2 со средним диаметром 0,5 мкм, воздух, содержащий по 100 ppb NO , NO_2 и органического соединения. В присутствии облучаемого SiO_2 каталитический эффект не был обнаружен, однако в опытах с TiO_2 в случае *n*-алканов скорость реакции резко возрастала при увеличении длины углеродной цепи от C_4 до C_9 . Для описания наблюдаемых эффектов с участием оксидов азота авторы [2] предложили умозрительную схему:



Цель данного исследования заключалась в нахождении взаимосвязей протекающих на поверхности модельных твердых объектов процессов, а не свойств катализаторов в зависимости от их состава. Автором выбраны статические условия для опытов, чтобы можно было охарактеризовать

протекающие реакции как гетерогенные процессы псевдопервого порядка, с последующим применением факторного анализа для установления закономерностей фотостимулированного гетерогенного окисления изопрена в условиях реальной атмосферы [1, 20].

Решение поставленной задачи предполагалось следующим образом:

– осуществление фотостимулированного окислительного разложения паров изопрена на поверхности твердых фотокатализаторов в условиях, моделирующих естественные при облучении светом, имитирующим различные условия в атмосфере;

– измерение констант скоростей процессов псевдопервого порядка наблюдаемой фотостимулированной убыли паров изопрена из газовой фазы и сопоставление этих данных со скоростями накопления продукта реакции – углекислого газа;

– анализ водных смывов с поверхностей фотокатализаторов после протекания фотостимулированных процессов;

– установление закономерностей изменения фотокаталитической активности твердых компонентов аэрозоля под действием света, близкого по спектральным характеристикам к солнечному, в присутствии изопрена с помощью факторного анализа.

Материалы и методы

В герметизируемом кварцевом реакторе были проведены эксперименты с изопреном, включавшие:

1) проверку возможности темновых (без облучения) адсорбции и разложения изопрена на поверхности твердых фотокатализаторов;

2) фотостимулированное разложение этого углеводорода при облучении данных объектов светом ртутной лампы, холостые опыты.

Хромато-масс-спектрометрическую идентификацию органических соединений в виде десорбатов с фотокатализаторов, полученных путем мягкой термодесорбции (100–1 200°C), с поверхностей осуществляли на приборе LKB-2091 (Швеция). Количественное газохроматографическое определение ЛОС осуществляли на газовом хроматографе «Цвет-800» (Россия), оснащенном пламенно-ионизационным детектором и катарометром. Результаты подтверждены исследованиями водных смывов и вытяжек ацетонитрилом с поверхностей изученных твердых объектов методом тонкослойной хроматографии.

Анализ водных вытяжек на содержание нитрат-, нитрит-ионов и ионов аммония делали по ГОСТ 30045–2014, проверяли наличие в воздухе NH₃ (ГОСТ 57256–2016) и NO_x (РД 52.04 792–2014). Спектрофотометрические исследования проводили на спектрофотометрах СФ-2000 и Unicо (модель 1201). Предварительная подготовка образцов природных и синтетических твердых фотокатализаторов к опытам заключалась в длительных (не менее 5 ч) прогревах на воздухе и вакууме с целью удаления органических соединений и воды. Температура прогрева достигала 900 К. Синтез и обработка композиций

проведены по методикам [21]. Удельную поверхность образцов измеряли по Брунауэру–Эммету–Теллеру на приборе Sorbi MS (N 3799) по адсорбции азота с погрешностью не более 2%.

Полупроводниковые синтетические катализаторы готовили путем сплавления исходных оксидов с удельной поверхностью $< 10 \text{ м}^2/\text{г}$ с различными реагентами. Синтез проводили в фаянсовых тиглях в муфельной печи при температуре $5\ 000^\circ\text{C}$ 2–3 ч. Далее отделяли на ситах фракцию с размером зерна $< 0,16 \text{ мм}$, ее промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, высушивали в эксикаторе с NaOH в течение 24 ч и подвергали дальнейшей обработке. Подготовку без реагента проводили в муфельной печи. Обработку толуолом осуществляли в стационарной системе, представлявшей собой эксикатор объемом 3 л, в который помещали 1 г исследуемого порошка в бюксе и 0,5 мл толуола в другом бюксе. Проточная система состояла из кварцевой трубки диаметром 1 см, помещенной в электрическую печь из нихромовой проволоки. К концам трубки подсоединяли силиконовые шланги, по которым подавали газы с расходом около 60 мл/мин. Расходы устанавливали путем сброса избытка газа в атмосферу. В качестве источника метана использовали магистральный природный газ, пропущенный через сухой NaOH. Аммиак получали добавлением 25%-ного раствора NH_3 в воде из капельной воронки к сухому NaOH, помещенному в трехгорлую колбу, через которую пропускали N_2 марки ОСЧ.

Группу нанесенных испытуемых твердых объектов составляли модифицированные силикагели. Эти образцы были синтезированы на кафедре химии твердого тела химического факультета СПбГУ в 2010–2012 гг. Поверхность этих катализаторов составляла 150–200 мг/г. Модификация силикагелей оксидами переходных металлов осуществлялась по методу молекулярного наслаивания (содержание лигатуры 1–100 мкг/г) на силикагель марки КСМ (исходная удельная поверхность около $250 \text{ м}^2/\text{г}$, размер микropор порядка 10–100 Å) [21].

Эксперименты по исследованию кинетики гетерогенного фотостимулированного окисления изопрена включали в себя этап предварительной темновой адсорбции. Для опытов использовали два цельнопаянных кварцевых реактора с одним отводом одинакового объема (0,37 л), с окнами из оптического кварца диаметром 40 мм и кварцевой рубашкой водяного охлаждения. В один из них помещали навеску катализатора, второй реактор был пустым. Сосуды герметично закрывали накладными гайками, и в каждый из них добавляли дозу органического субстрата 0,5–1 мкл мирошприцом с интервалом 50 мин. После добавления очередной порции адсорбата и достижения равновесия из реакторов отбирали пробы медицинским шприцом на 1 мл для анализа на газовом хроматографе, параллельно ведя отбор из пустого реактора аналогичным образом. По разности хроматографических сигналов и в соответствии с градуировкой определяли долю адсорбированного на исследуемом порошке изопрена.

Эксперименты с облучением проводили в статической системе в тех же кварцевых реакторах. Для облучения использовали ртутные лампы среднего

давления мощностью 250 Вт (Tungsram, Венгрия). Необходимую температуру поддерживали с помощью термостата и водяной рубашки. Облучение осуществлялось через 5–6-сантиметровый слой дистиллированной воды (фильтр ИК-излучения) в продолжение 2–10 ч после достижения темнового адсорбционного равновесия. Лампу включали через 40 мин после установления адсорбционного равновесия смеси. Пробу из газовой фазы отбирали медицинским шприцом с интервалом 40 мин после включения лампы. Температуру воды в рубашке реактора поддерживали 200°C. Катализатор располагался неподвижным слоем на расстоянии 30 см от источника света на дне реактора. Для опытов брали навески 0,5–5 г свежеприготовленного испытуемого порошка и общую дозу жидкого изопрена 0,5–25 мкл. Контроль за убылью реагентов и появлением в газовой фазе продуктов осуществлялся газохроматографически.

Для сравнения активности синтезированных смешанных оксидов были получены приведенные к массе катализатора константы процесса псевдопервого порядка для наблюдаемой убыли изопрена (k_1) и выделения CO_2 (k_2). Эти константы вычислялись по формулам

$$k_1 = \ln(S_t/S_0)/(t \cdot m), \quad (6)$$

$$k_2 = \ln(S_2/S_1)/(t \cdot m), \quad (7)$$

где S_0 , S_t – приведенные площади хроматографического пика к площади пика воздуха после достижения темнового адсорбционного равновесия и после облучения соответственно; S_1 , S_2 – приведенные площади хроматографических пиков CO_2 к площади пика воздуха до и после облучения соответственно; t – время облучения в секундах; m – масса катализатора в граммах. Воспроизводимость измерения констант находится в пределах 20%. По результатам измерений вычисляли величину

$$X = k_2/k_1, \quad (8)$$

где k_2 – наблюдаемая константа выделения CO_2 , ($\text{с}^{-1}/\text{г}$); k_1 – наблюдаемая константа убыли изопрена при облучении ($\text{с}^{-1}/\text{г}$) для данного катализатора (см. выше). Значение X позволяет оценить каталитическую активность относительно к величине поверхности катализатора. Эту величину автор настоящей работы назвал «активность фотоокисления на катализаторе» (АФК).

Построение дифференциальных кривых проводили согласно методу Грана [22]. Факторный анализ полученных данных проводили с помощью программы Microsoft Excel.

Результаты и обсуждение

Индивидуальные твердые вещества, выбранные в данной работе в качестве фотокатализаторов, и как исходные материалы для их композиций, имеют ширины запрещенной зоны $(0,21-1,5) \cdot 10^{-18}$ Дж. Энергия кванта максимума нефильтрованного коротковолнового излучения использованного в наших опытах источника света составляет порядка 10^{-18} Дж. Энергия связи в молекуле азота составляет $1,6 \cdot 10^{-18}$ Дж [16, 23–25]. В адсорбированном состоянии, в том числе на смешанных оксидах, такие молекулы способны

образовывать ловушечные уровни, что приводит к снижению энергии активации реакций в этих неравновесных условиях под действием ультрафиолетового излучения по сравнению с газовой фазой [23, 26–30].

В табл. 1 приведены результаты опытов по фотостимулированному разложению изопрена на поверхности натуральных твердых полупроводниковых объектов в условиях, имитирующих нижнюю тропосферу. Единственным газообразным продуктом этих реакций был CO_2 . По данным анализов смывов адсорбированных продуктов с поверхностей фотокатализаторов, изопрен в основном превращается в углекислый газ, небольшую примесь составляют ацетон, формальдегид, метилвинилкетон метил-н-пропилкетон.

Таблица 1

Константы псевдопервого порядка наблюдаемой убыли из газовой фазы изопрена в присутствии компонентов натурального аэрозоля под действием УФ-излучения с $\lambda \geq 310$ нм (стеклянный фильтр БС-3)

| Компонент атмосферного аэрозоля | | Наблюдаемая константа убыли из газовой фазы, $\times 10^4 \text{ c}^{-1}$ изопрена, C_5H_8 |
|------------------------------------|---|--|
| Название | Удельная поверхность, $\text{m}^2/\text{г}$ | |
| Песок пустыни Кара-Кум | 20,0 | 1,1 |
| Вулканический пепел (Камчатка) | 6,0 | 0,1 |
| Технический мел (карбонат кальция) | 4,0 | 0,2 |
| Морская соль (Тихий океан) | Не сведений | 0,2 |

В табл. 2–5 представлены результаты экспериментов по измерению констант псевдопервого порядка убыли изопрена и накопления CO_2 в газовой фазе под действием полного спектра излучения ртутной лампы (имитация условий верхних слоев атмосферы) в присутствии твердых полупроводниковых фотокатализаторов, а также результаты вычисления АФК и производных этих функциональных зависимостей. В табл. 3 и 5 приведены уравнения аппроксимации этих данных с соответствующими значениями коэффициентов корреляции: во-первых, линейные аппроксимации, во-вторых, нелинейные с наибольшим по модулю значением коэффициента корреляции, исключая аппроксимацию с помощью полиномов.

Таблица 2

Зависимость константы псевдопервого порядка выделения CO_2 (k_2) и приведенной константы псевдопервого порядка выделения CO_2 ($X = k_2/k_1$) от константы псевдопервого порядка наблюдаемой убыли изопрена из газовой фазы (k_1) при облучении в экспериментах с полупроводниковыми оксидами, полученными сплавлением

| № | Состав, соотношение масс | Способ облучения | Реагент, газ | Температура обработки, $^\circ\text{C}$ | Время обработки, ч | k_1 , c^{-1} | k_2 , c^{-1} | dk_2/dk_1 | $X = k_2/k_1$ | dX/dk_1 , c |
|---|---|----------------------------|--------------|---|--------------------|-------------------------|-------------------------|-------------|---------------|---------------|
| 1 | WO_3 | – | – | 500 | 5 | 0,6 | 0,8 | –3,5 | 1,3 | 12,3 |
| 2 | $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 15/2 | Сплавление с NaOH | – | 500 | 5 | 0,4 | 1,5 | 8,3 | 3,75 | 10,8 |
| 3 | TiO_2 | – | – | 500 | 5 | 0,46 | 2 | 3,13 | 4,4 | 3,75 |

Окончание табл. 2

| № | Состав, соотношение масс | Способ получения | Реагент, газ | Температура обработки, °С | Время обработки, час | k_1 , с ⁻¹ | k_2 , с ⁻¹ | dk_2/dk_1 | $X = k_2/k_1$ | dX/dk_1 , с |
|----|---|--|-----------------|---------------------------|----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------|---------------|---------------|
| 4 | TiO ₂ /WO ₃ , 3/1 | Сплавление с NaOH | NH ₃ | 200 | 5 | 0,3 | 1,5 | -7,5 | 5,0 | 47,5 |
| 5 | TiO ₂ /WO ₃ , 3/1 | Механич. смесь | – | 400 | 1 | 0,26 | 1,8 | 8 | 6,9 | 4 |
| 6 | TiO ₂ /WO ₃ , 3/1 | Сплавление с NaOH | – | – | – | 0,31 | 2,2 | 8,46 | 7,1 | 3,07 |
| 7 | TiO ₂ /Al ₂ O ₃ , 15/2 | Сплавление с NaOH | – | 400 | 5 | 0,44 | 3,3 | 6,67 | 7,5 | -4,17 |
| 8 | TiO ₂ /WO ₃ , 2/3 | Сплавление с NaOH | – | 500 | 5 | 0,2 | 1,7 | 12,5 | 8,5 | 17,5 |
| 9 | TiO ₂ /WO ₃ , 3/1 | Сплавление с NaOH | – | 300 | 5 | 0,24 | 2,2 | 16,7 | 9,2 | 26,7 |
| 10 | TiO ₂ /WO ₃ /CuAc ₂ ·2H ₂ O, 15/5/1 | Сплавление с NH ₄ NO ₃ | CH ₄ | 200 | 1 | 0,27 | 2,7 | 15 | 10,0 | 17,5 |
| 11 | TiO ₂ /WO ₃ /Al ₂ O ₃ , 30/5/2 | Сплавление с NaOH | – | 400 | 5 | 0,31 | 3,3 | 7,27 | 10,7 | -16,4 |
| 12 | TiO ₂ /WO ₃ , 1/2 | Сплавление с NaOH | – | 500 | 5 | 0,2 | 2,5 | 9 | 12,5 | -35 |
| 13 | TiO ₂ /WO ₃ , 2/3 | Сплавление с NaOH | – | 300 | 5 | 0,1 | 1,6 | 23,6 | 16,0 | 24,1 |
| 14 | TiO ₂ /WO ₃ , 3/1 | Сплавление с NaOH | – | 400 | 5 | 0,32 | 6,8 | 20 | 21,3 | -4,44 |
| 15 | TiO ₂ /WO ₃ , 3/1 | Сплавление с NaOH | – | 500 | 5 | 0,23 | 5 | 16,3 | 21,7 | -37,5 |
| 16 | TiO ₂ /WO ₃ , 3/1 | Сплавление с NaOH | Пары толуола | 20 | 24 | 0,15 | 3,7 | 24,7 | 24,7 | 164,7 |

Таблица 3

Линейная и нелинейная аппроксимация данных, приведенных в таблице 2

| Зависимости | Вид | Уравнение аппроксимации | Коэффициент корреляции |
|----------------------|------------|---------------------------------------|------------------------|
| k_2 от k_1 | линейный | $k_2 = -2,2582k_1 + 3,3386$ | -0,1884 |
| | нелинейный | $k_2 = 3,5303\exp(-1,379k_1)$ | -0,3339 |
| dk_2/dk_1 от k_1 | линейный | $dk_2/dk_1 = -48,521k_1 + 25,065$ | -0,6919 |
| | нелинейный | $dk_2/dk_1 = -14,24\ln(k_1) - 7,8662$ | -0,7123 |
| X от k_1 | линейный | $X = -35,197k_1 + 21,196$ | -0,6440 |
| | нелинейный | $X = 35,465\exp(-4,769k_1)$ | -0,8002 |
| dX/dk_1 от k_1 | линейный | $dX/dk_1 = -152,9k_1 + 57,17$ | -0,4152 |
| | нелинейный | $dX/dk_1 = 22,893\ln(k_1) + 15,712$ | -0,2214 |

Из приведенных данных видно, что положительная корреляция – возрастающий характер аппроксимации – наблюдалась только для зависимости константы псевдопервого порядка убыли изопрена (k_1) и накопления CO₂ (k_2)

в газовой фазе для группы фотокатализаторов с $S_{уд} > 100 \text{ м}^2/\text{г}$ и при рассмотрении не приведенной к k_1 константы k_2 , т.е. без исключения фактора величины удельной поверхности. Для группы фотокатализаторов $S_{уд} < 10 \text{ м}^2/\text{г}$, а также для группы с $S_{уд} > 100 \text{ м}^2/\text{г}$ при рассмотрении зависимости $X = k_2/k_1$ от k_1 наблюдались убывающие функции аппроксимации, как и во всех прочих случаях. Это может говорить о том, что рост удельной поверхности фотокатализатора способствует росту активности нанесенных образцов, что известно для термического катализа [21]. Убывающий характер аппроксимаций первых производных рассмотренных выше зависимостей говорит о затухающем характере этих процессов. Возникает вопрос: что является фактором торможения реакции окисления в воздушной среде, богатой кислородом? Если допустить, что окисление изопрена происходит в основном за счет участия структурного кислорода решетки полупроводникового оксида, то десорбция CO_2 в виде продукта полного окисления данного органического соединения ведет к уменьшению количества ионов O^{2-} в фотокатализаторе. Это, в свою очередь, очевидно, ослабляет акцепторные свойства его поверхности. В таких условиях ухудшается фотоадсорбция донорных молекул изопрена с последующим их окислением с образованием углекислого газа.

В опытах по облучению полным светом ртутной лампы изопрена без катализатора также наблюдалась его убыль из газовой фазы. Однако накопления CO_2 , в отличие от опытов с твердыми оксидами, не происходило.

Таблица 4

Зависимость константы псевдопервого порядка выделения CO_2 (k_2) и приведенной константы псевдопервого порядка выделения CO_2 ($X = k_2/k_1$) от константы псевдопервого порядка наблюдаемой убыли изопрена из газовой фазы (k_1) при облучении в экспериментах с полупроводниковыми оксидами, полученными молекулярным наплавлением

| № | Состав, количество монослоев оксидов, нанесенных на SiO_2 (АСТ) | Температура обработки, °С | Время обработки, ч | k_1 , с^{-1} | k_2 , с^{-1} | dk_2/dk_1 | $X = k_2/k_1$ | dX/dk_1 , с |
|----|--|---------------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------|-------------|---------------|---------------|
| 1 | $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ | 500 | 5 | 10,9 | 1,54 | 0,03 | 0,14 | -0,025 |
| 2 | $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ | 500 | 5 | 4,55 | 1,35 | 0,39 | 0,3 | 0,011 |
| 3 | $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ | 500 | 5 | 8,25 | 2,8 | 0,35 | 0,34 | 0 |
| 4 | $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ | 500 | 5 | 14,6 | 5,02 | 0,33 | 0,34 | -0,0036 |
| 5 | $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ | 500 | 5 | 6,37 | 2,34 | 0,38 | 0,37 | 0,0048 |
| 6 | $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ | 500 | 5 | 4,29 | 1,55 | 0,37 | 0,36 | -0,0013 |
| 7 | WO_3/SiO_2 | 500 | 5 | 2,03 | 0,784 | 0,78 | 0,39 | 0,14 |
| 8 | SiO_2 | 500 | 5 | 2,59 | 1,22 | 0,18 | 0,47 | -0,15 |
| 9 | $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ | 500 | 5 | 1,97 | 1,11 | 0,74 | 0,56 | 0,034 |
| 10 | $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ | 500 | 5 | 5,19 | 3,5 | 0,66 | 0,67 | -0,007 |
| 11 | $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ | 500 | 5 | 2,33 | 1,61 | 0,69 | 0,69 | 0,3 |

Таблица 5

Линейная и нелинейная аппроксимация данных, приведенных в таблице 4

| Зависимость | Вид | Уравнение аппроксимации | Коэффициент корреляции |
|----------------------|------------|---------------------------------------|------------------------|
| k_2 от k_1 | линейный | $k_2 = 0,2353k_1 + 0,7257$ | +0,7576 |
| | нелинейный | $k_2 = 0,7083k_1^{0,6087}$ | +0,7670 |
| dk_2/dk_1 от k_1 | линейный | $dk_2/dk_1 = -0,0347k_1 + 0,5848$ | -0,5848 |
| | нелинейный | $dk_2/dk_1 = -0,227\ln(k_1) + 0,7934$ | -0,6472 |
| X от k_1 | линейный | $X = -0,0229k_1 + 0,5524$ | -0,5671 |
| | нелинейный | $X = -0,227\ln(k_1) + 0,7934$ | -0,6472 |
| dX/dk_1 от k_1 | линейный | $dX/dk_1 = -0,0081k_1 + 0,0731$ | -0,2941 |
| | нелинейный | $dX/dk_1 = -0,061\ln(k_1) + 0,1193$ | -0,3708 |

В рассматриваемых условиях, вероятно, заметную роль в протекании гетерогенных фотостимулированных окислительных процессов должны играть компоненты, находящиеся даже в следовых количествах, например оксиды азота. Известна [31] такая их активность как в загрязненной атмосфере при смогообразовании, так и в катализе [32]. Данные соединения могут присутствовать в качестве примесей в воздухе помещений, однако нельзя исключать возможность образования NO и NO₂ в данных условиях из атмосферного азота. Высокая устойчивость молекулы N₂ должна препятствовать ее активации, однако в условиях адсорбции и фотостимуляции нельзя исключать возможности повышения ее реакционной способности. С целью изучения этой возможности автор поставил эксперименты по анализу водных смывов с поверхностей разнообразных твердых фотокатализаторов на содержание NH₄⁺, NO₂⁻ и NO₃⁻ (табл. 6–8, рис. 1–6).

Таблица 6

Образцы твердых компонентов, использованные для моделирования атмосферных аэрозолей в опытах по фотостимулированной фиксации N₂

| № | Состав | Удельная поверхность м ² /г | Температура дополнительной обработки, °С | Время дополнительной обработки, ч | Условия дополнительной обработки |
|----|--|--|--|-----------------------------------|----------------------------------|
| 1 | WO ₃ ОСЧ | 2–4 | – | – | – |
| 2 | TiO ₂ ОСЧ | 1–2 | – | – | – |
| 3 | SiO ₂ «цветохром» | 80–100 | – | – | – |
| 4 | Fe ₂ O ₃ «ч» | 3–5 | – | – | – |
| 5 | MgO «ч» | 3–5 | – | – | – |
| 6 | FeO «ч» | 2–3 | – | – | – |
| 7 | Al ₂ O ₃ для ТСХ | 10 | – | – | – |
| 8 | Песок, Куба | 2–3 | – | – | – |
| 9 | Песок, Сирия | 1–5 | – | – | – |
| 10 | Шунгит, РФ | 2–4 | – | – | – |
| 11 | Мел, РФ | 1–2 | – | – | – |
| 12 | Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ | 25–35 | 500 | 5 | На воздухе |
| 13 | Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ | 50–100 | 20 | 48 | Сушили над NaOH |

Применение факторного анализа

Окончание табл. 6

| № | Состав | Удельная поверхность м ² /г | Температура дополнительной обработки, °С | Время дополнительной обработки, ч | Условия дополнительной обработки |
|----|--|--|--|-----------------------------------|----------------------------------|
| 14 | Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ | 20–30 | 120 | 5 | Сушили в термостате |
| 15 | CuO/SiO ₂ | 10–15 | 500 | 5 | На воздухе |
| 16 | CuO/Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ | 5–10 | 500 | 5 | На воздухе |
| 17 | CuO/Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ | 10–20 | 120 | 5 | Сушили в термостате |

Таблица 7

Результаты модельных экспериментов фотостимулированной фиксации атмосферного азота на компонентах аэрозолей при облучении полным светом без изопрена ртутной лампой. Содержание ионов в смывах H₂O

| № образца | Вид опыта | NH ₄ ⁺ , мг/г | NO ₂ ⁻ , мг/г | NO ₃ ⁻ , мг/г | pH водного смыва |
|-----------|---------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------|
| 1 | Фон (Ф) | 58,0 | 0 | 42,0 | 5,0 |
| | Облучение (О) | 41,0 | 0 | 59,0 | 4,5 |
| | Изменение (Δ) | -17,0 | 0 | 17,0 | -0,5 |
| 2 | (Ф) | 82,0 | 18,0 | 100,0 | 5,0 |
| | (О) | 0 | 2,0 | 98,0 | 5,0 |
| | (Δ) | -82,0 | -16,0 | -2,0 | 0 |
| 3 | (Ф) | 41,0 | 0 | 59,0 | 5,0 |
| | (О) | 19,0 | 0 | 81,0 | 5,5 |
| | (Δ) | -22,0 | 0 | 22,0 | 0,5 |
| 4 | (Ф) | 100,0 | 1 | 80,0 | 5,0 |
| | (О) | 70,0 | 0,5 | 29,5 | 4,5 |
| | (Δ) | -30,0 | -0,5 | -50,5 | -0,5 |
| 5 | (Ф) | 0 | 0 | 100,0 | 7,5 |
| | (О) | 31,0 | 1,0 | 68,0 | 10,0 |
| | (Δ) | 31,0 | 1,0 | -32,0 | 2,5 |
| 6 | (Ф) | 31,0 | 1,0 | 68,0 | 5,0 |
| | (О) | 11,0 | 0 | 89,0 | 5,0 |
| | (Δ) | -20,0 | -1,0 | 20,0 | 0 |
| 7 | (Ф) | 31,0 | 0,5 | 69,0 | 5,0 |
| | (О) | 41,0 | 100 | 58,5 | 5,0 |
| | (Δ) | 10,0 | 99,5 | -10,5 | 0 |
| 8 | (Ф) | 31,0 | 1,0 | 68,0 | 5,0 |
| | (О) | 41,0 | 0 | 59,0 | 7,0 |
| | (Δ) | 10,0 | 1,0 | -9,0 | 2,0 |
| 9 | (Ф) | 100,0 | 0 | 74,0 | 5,0 |
| | (О) | 19,0 | 0 | 81,0 | 6,5 |
| | (Δ) | -81,0 | 0 | 7,0 | 1,5 |
| 10 | (Ф) | 83,0 | 0 | 17,0 | 5,0 |
| | (О) | 84,0 | 0 | 16,0 | 5,0 |
| | (Δ) | 1,0 | 0 | -1,0 | 0 |
| 11 | (Ф) | 30,0 | 1,0 | 69,0 | 5,0 |
| | (О) | 15,0 | 1,0 | 84,0 | 5,0 |
| | (Δ) | -15,0 | 0 | 15,0 | 0 |

Окончание табл. 7

| № образца | Вид опыта | NH ₄ ⁺ , мг/г | NO ₂ ⁻ , мг/г | NO ₃ ⁻ , мг/г | pH водного смыва |
|-----------|-----------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------|
| 12 | (Ф) | 39,0 | 1,0 | 60,0 | 5,5 |
| | (О) | 66,0 | 0 | 34,0 | 5,0 |
| | (Δ) | 27,0 | -1,0 | 26,0 | -0,5 |
| 13 | (Ф) | 32,0 | 0 | 68,0 | 5,0 |
| | (О) | 3,0 | 0 | 97,0 | 5,0 |
| | (Δ) | -29,0 | 0 | 29,0 | 0 |
| 14 | (Ф) | 19,0 | 1 | 80,0 | 11,0 |
| | (О) | 19,0 | 0 | 81,0 | 12,0 |
| | (Δ) | 0 | -1,0 | 1,0 | 1,0 |
| 15 | (Ф) | 100,0 | 0 | 0 | 5,0 |
| | (О) | 66,0 | 0 | 34,0 | 5,5 |
| | (Δ) | -34,0 | 0 | 34,0 | 0,5 |
| 16 | (Ф) | 100,0 | 1 | 17,0 | 5,0 |
| | (О) | 66,0 | 0 | 34,0 | 5,0 |
| | (Δ) | 34,0 | -1,0 | 17,0 | 0 |
| 17 | (Ф) | 19,0 | 1,0 | 80,0,0 | 12,0 |
| | (О) | 0 | 0 | 100,0 | 11,5 |
| | (Δ) | -19,0 | -1,0 | 20,0 | -0,5 |

Образование ионов аммония связано слабой положительной корреляцией с накоплением нитрит-ионов (см. рис. 2). Генерация нитрат-ионов, наоборот, связана слабой отрицательной корреляцией с образованием нитрит-ионов (см. рис. 3). В то же время не было найдено корреляции в тенденции накопления NH₄⁺ и NO₃⁻ (см. рис. 1), очевидно, из-за того, что эти ионы поступают на поверхность фотокатализаторов из разных источников. Логично объяснить их наличием в виде примесей в воздухе.

Это также может говорить о нехватке окислителей в системе для протекания фотоокисления, несмотря на присутствие атмосферного кислорода, что подтверждает гипотезу об участии в фотостимулированных гетерогенных процессах структурного кислорода твердых оксидов-фотокатализаторов.

Однако наблюдается значительная активность этих катализаторов, что можно объяснить присутствием следовых количеств оксидов азота.

Несмотря на незначительные величины коэффициентов корреляции, на такую возможность косвенно указывает факт некоторой взаимосвязи pH водных смывов с поверхностями фотокатализаторов и присутствия ионов NH₄⁺ (положительная связь), NO₃⁻ и NO₂⁻ (отрицательная связь) (см. табл. 7, 8, рис. 4–6), так как этот характер корреляции может говорить о том, что данные формы азота в основном присутствуют в виде солей, а отчасти в виде оснований и кислот, летучих соединений соответственно определяя pH водных смывов. В то же время растворы солей нитратов переходных металлов также имеют кислую реакцию.

Нельзя исключить возможность фиксации адсорбированного молекулярного атмосферного азота под действием ультрафиолетового излучения с образованием следовых количеств его соединений, способных проявлять промотирующие свойства. Содержание соединений азота в окружающем воздухе было фоновым [1].

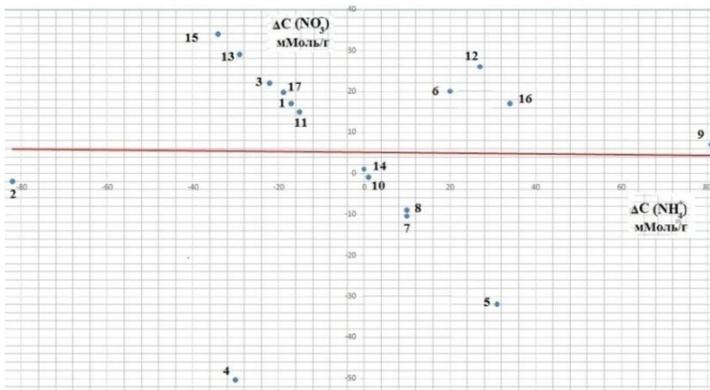


Рис. 1. Линейная аппроксимация графика зависимости накопления нитрат-ионов в водных смывах с поверхности фотокатализаторов от накопления ионов аммония в этих смывах, нумерация точек соответствует номерам в табл. 7

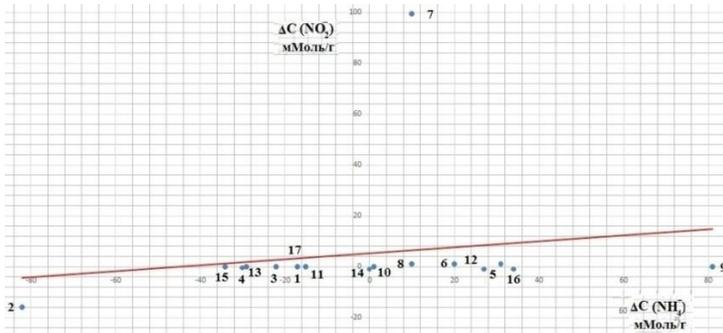


Рис. 2. Линейная аппроксимация графика зависимости накопления нитрит-ионов в водных смывах с поверхности фотокатализаторов от накопления ионов аммония в этих смывах, нумерация точек соответствует номерам в табл. 7

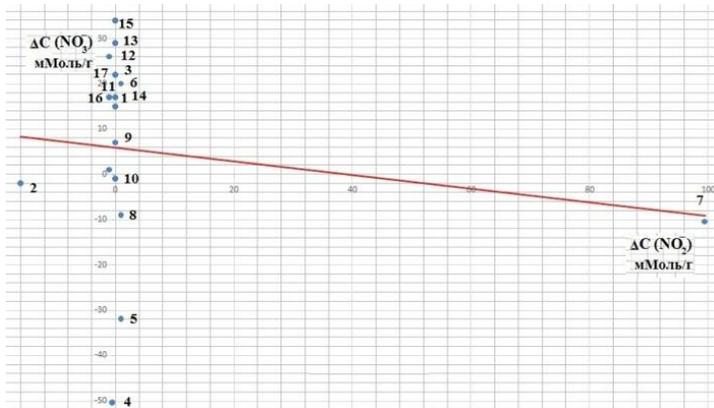


Рис. 3. Линейная аппроксимация графика зависимости накопления нитрат-ионов в водных смывах с поверхности фотокатализаторов от накопления нитрит-ионов в этих смывах, нумерация точек соответствует номерам в табл. 7

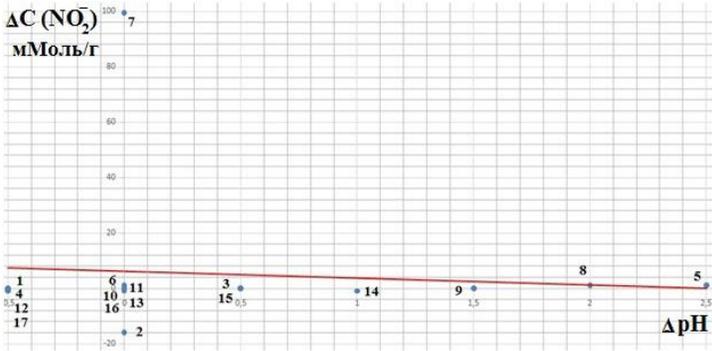


Рис. 4. Нитрит от рН. Линейная аппроксимация графика зависимости накопления нитрит-ионов в водных смывах с поверхности фотокатализаторов от рН этих смывов, нумерация точек соответствует номерам в табл. 7

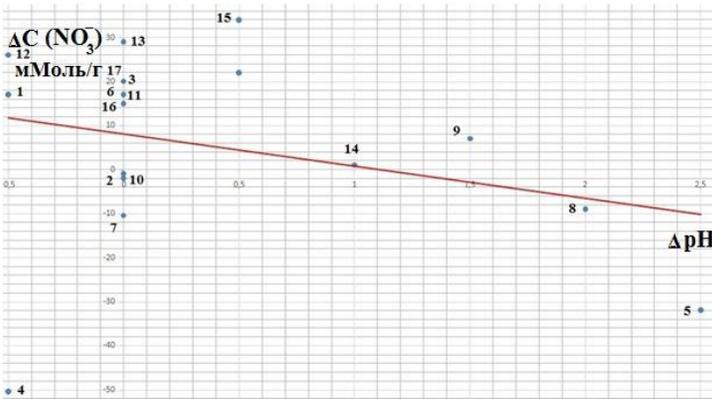


Рис. 5. Нитрат от рН. Линейная аппроксимация графика зависимости накопления нитрат-ионов в водных смывах с поверхности фотокатализаторов от рН этих смывов, нумерация точек соответствует номерам в табл. 7

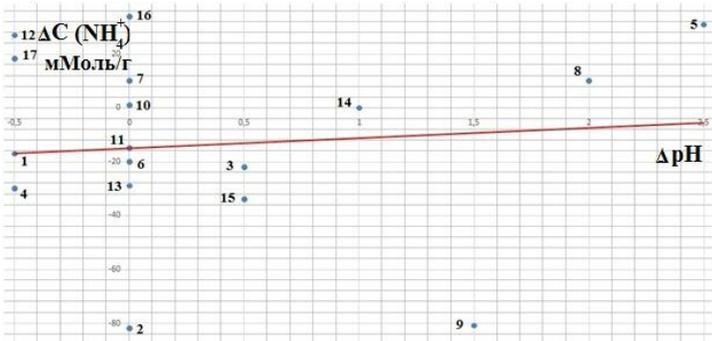


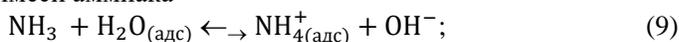
Рис. 6. Аммоний от рН. Линейная аппроксимация графика зависимости накопления ионов аммония в водных смывах с поверхности фотокатализаторов от рН этих смывов, нумерация точек соответствует номерам в табл. 7

Линейная аппроксимация данных, отраженных на рисунках 1–6

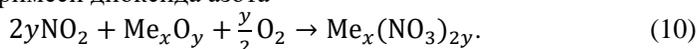
| Зависимость | Уравнение линейной аппроксимации | Коэффициент корреляции |
|-------------------|----------------------------------|------------------------|
| Нитрат от аммония | $y = -0,008x + 5,179$ | 0,0 |
| Нитрит от аммония | $y = 0,116x + 5,296$ | +0,167 |
| Нитрат от нитрита | $y = -0,152x + 5,978$ | -0,170 |
| Аммоний от pH | $y = 3,811x - 15,11$ | +0,095 |
| Нитрит от pH | $y = -2,433x + 6,176$ | -0,084 |
| Нитрат от pH | $y = -7,305x + 8,155$ | -0,029 |

Для объяснения протекающих процессов автор предложил умозрительную схему [33, 34]:

– адсорбция примеси аммиака

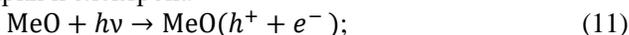


– адсорбция примеси диоксида азота



Фотостимулированные процессы:

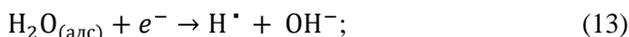
– фотогенерация дырки и электрона



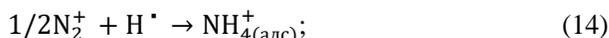
– активация ловушечного уровня



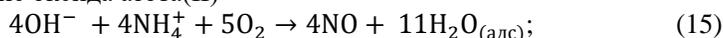
– фотолиз воды



– фиксация азота



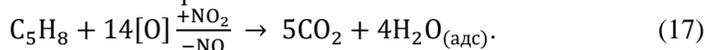
– образование оксида азота(II)



– образование оксида азота(IV)



– суммарное окисление изопрена



Заключение

Методами лабораторного моделирования исследованы процессы фотостимулированного окислительного разложения экологически значимого компонента атмосферы – изопрена. Главным газообразным продуктом окисления этого углеводорода является углекислый газ. В то же время на поверхности частиц фотокатализаторов обнаружены продукты неполного окисления исследованного компонента. В опытах без изопрена обнаружены на поверхности полупроводниковых частиц ионы NH_4^+ , NO_3^- и NO_2^- . Полученные результаты могут быть использованы для моделирования гетерогенных фотостимулированных процессов с участием ЛОС и предсказания эволюции аэрозолей в атмосфере.

Список источников

1. Исидоров В.А. Органическая химия атмосферы. СПб. : Химиздат, 2001. 352 с.
2. Benke W., Noltig F., Zetzsch S. Kinetics and mechanisms of the reactions of NO₂ with organics on semiconductor surfaces // *J. Aerosol. Sci.* 1987. Vol. 18. P. 65–71.
3. Isidorov V., Klokova E., Povarov V. et al. Photostimulated heterogeneous sink of volatile organic pollutants // *The Chemistry of the Atmosphere: Its Impact on Global Change. CHEMRAWN VII. A World Conference. Dec. 2–6, 1991. Baltimore, MD, 1991. P. 12–14.*
4. Исидоров В.А., Клокова Е.М., Козубенко С.Г., Иванов А.Р. Фотокаталитическое разложение ароматических углеводородов на поверхности компонентов природного аэрозоля // *Вестник СПбГУ. Сер. 4. 1992. Вып. 2 (N11). С. 97–99.*
5. Исидоров В.А., Клокова Е.М., Поваров В.Г. и др. О роли фотостимулированных гетерогенных процессов в топорферной химии органических компонентов // *Журнал экологической химии. 1992. № 1. С. 65–76.*
6. Isidorov V., Klokova E., Povarov V. et al. Photocatalytic oxidation of aromatic hydrocarbons on the natural aerosol surface // *Tropospheric Oxidation Mechan. Brussels, 1995. P. 6.*
7. Isidorov V., Povarov V., Nikitin V., Ivanov A. Photostimulated oxidation of methane and dimethylsulfide on the surface of natural aerosol components // *Chem. Proces. in the Troposphere. Brussels, Luxemburg, 1996. P.10.*
8. Isidorov V., Klokova E., Ivanov A. Photostimulated tropospheric oxidation of VOCs on the surface of salt particles // *Proc. EUROTRAC Symposium'96. 1997. Vol. 1. P. 329–332.*
9. Иванов А.Р. Фотостимулированные процессы с участием летучих органических соединений на поверхности минеральных компонентов природного аэрозоля // *Химия поверхности и нанотехнология : тез. докл. конф. Хилово, 2002. С. 25.*
10. Иванов А.Р., Исидоров В.А. Фотостимулированные процессы с участием летучих органических соединений на поверхности минеральных компонентов природного аэрозоля // *Атмосферная радиация (МСАР-02) : тез. докл. конф. СПб., 2002. С. 62–63.*
11. Иванов А.Р. Влияние атмосферных фотоактивных аэрозолей на риск возникновения чрезвычайных ситуаций : автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2004.
12. Иванов А.Р. Оценка риска для здоровья населения с учетом атмосферных гетерогенных фотопроцессов // *Химическая и биологическая безопасность. 2007. № 4-5 (34-35). С. 22–27.*
13. Иванов А.Р. Риск для здоровья населения и атмосферные гетерогенные фотопроцессы с участием минеральных компонентов аэрозолей // *Природные и техногенные риски (физико-математические и прикладные аспекты). 2022. № 1 (41). С. 20–29.*
14. Anpo M. Photocatalysis over Binary Metal Oxides. Enhancement of Photocatalytic Activity of TiO₂ in Titanium-Silicon Oxides // *J. Phys. Chem.* 1980. Vol. 90. P. 1633–1636.
15. Hiroaki T. Photoinduced Oxidation of Methylsiloxane Monolayers Chemosorbed on TiO₂ // *Langmuir.* 1995. Vol. 12 (4). P. 966–971.
16. Артемьев Ю.М., Рябчук В.К. Введение в гетерогенный фотокатализ. СПб. : Изд-во С.-Петербург. гос. ун-та, 1999. 304 с.
17. Иванов А.Р. Фотостимулированное окисление изопрена в присутствии полупроводниковых оксидов // *Вестник СПбГУ. Сер. 4. 1999. Вып. 4 (25). С. 125–128.*
18. Иванов А.Р. О возможности создания фотокаталитических технологий очистки воздуха // *Альтернативная энергетика и экология. 2008. № 9 (65). С. 136–141.*
19. Taniguchi K., Yazawa T., Ibusuki T. Heterogeneous photocatalytic effects of ZnO on photochemical smog formation reaction of hydrocarbon –NO₂–air // *Atmospheric Environ.* 1983. Vol. 17 (11). P. 2253–2258.
20. Ibusuki T. Organic compounds and their impact on air quality // *Chem. Lett.* 1982. Vol. 10 (12). P. 629–630.
21. Постнов В.Н. Методы синтеза гетерогенных каталитических систем. СПб. : Изд-во С.-Петербург. гос. ун-та, 1997. 62 с.
22. Крешков А.П. Основы аналитической химии. М. : Химия, 1970. 562 с.

23. Ивлев Л.С. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. Л. : Изд-во ЛГУ, 1982. 368 с.
24. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ : справочник / под ред. Р.А. Лидина. М. : Дрофа, 2008. 685 с.
25. Бруссенцова Л.Ю., Кудряшова А.А. Краткий справочник физико-химических величин некоторых неорганических и органических соединений. Самара : СМИ «РЕАВИЗ», 2011. 68 с.
26. Lawton S.A., Phelps A.V. Excitation of $b^1\Sigma_g^+$ state of O_2 by low energy electrons // *J. Chem. Phys.* 1978. Vol. 69 (3). Art. 1055.
27. Anpo M. et al. Photocatalytic Hydrogenisation of Alkynes and Alkenes with Water over TiO_2 // *J. Phys. Chem.* 1984. Vol. 88. P. 2569–2572.
28. Крутицкая Т.К. Фотосорбция O_2 , N_2O , NO и природа активных кислородсодержащих комплексов на поверхности оксидов алюминия и бериллия : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. СПб., 1995.
29. Новиков Ю.Н., Гриценко В.А., Вишняков А.В., Насыров К.А. Перенос заряда в оксиде алюминия: многофункциональный механизм ионизации ловушек // *Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена*. 2010. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/perenos-zaryada-v-okside-alyuminiya-mnogofononnyu-mehanizm-ionizatsii-lovushkek>
30. Некрашевич С.С., Гриценко В.А. Электронная структура оксида кремния // *Физика твердого тела*. 2014. Т. 56, вып. 2. С. 209–223.
31. Захаренко В.С., Дайбова В.Б. Состав и свойства поверхности микрочастиц аэрозоля из непористого оксида цинка в условиях окружающего воздуха // *Оптика атмосферы и океана*. 2018. Т. 31, № 06. С. 481–484. doi: 10.15372/AOO20180610
32. Матыраева А.И., Бокарев Д.А., Стахеев А.Ю. Семь современных трендов в области разработки катализаторов удаления оксидов азота // *Кинетика и катализ*. 2020. Т. 61, № 6. С. 751–782.
33. А.с. 135371 СССР, МКИ $CO1\ C1/02$. Способ фотокаталитического получения аммиака / Мазуркевич Я.Ц., Володарчик Р.П. № 3926699/ 31 1-26. Заяв.11.07.85. Б.И. 1987, № 43 Черновицкий университет. 3 с.
34. Курылев В.В., Владимирова С.Н. Принципы очистки воздуха от газообразных загрязнителей фотокатализаторами на основе TiO_2 // *Современные проблемы науки и образования*. 2014. № 3. URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=13484>

References

1. Isidorov V.A. *Organic chemistry of the atmosphere*. St. Petersburg, Khimizdat, 2001.
2. Benke W., Noltig F., Zetzsch S. Kinetics and mechanisms of the reactions of NO_2 with organics on semiconductor surfaces. *J. Aerosol. Sci.* N18. 1987. P. 65-71.
3. Isidorov V., Klokova E., Povarov V. et al. Photostimulated heterogeneous sink of volatile organic pollutants. *The Chemistry of the Atmosphere: Its Impact on Global Change. CHEMRAWN VII. A World Conference*. Dec. 2-6., 1991., Baltimore, MD, 1991. P. 12-14.
4. Isidorov V.A., Klokova E.M., Kozubenko S.G., Ivanov A.R. Photocatalytic decomposition of aromatic hydrocarbons on the surface of natural aerosol components. *Vestn. St. Petersburg State University. Ser. 4*. 1992. Issue 2 (N11), 97-99 p.
5. Isidorov V.A., Klokova E.M., Povarov V.G. et al. On the role of photostimulated heterogeneous processes in the tropospheric chemistry of organic components. *J. Environmental Chemistry*. 1992. No.1. pp. 65-76.
6. Isidorov V., Klokova E., Povarov V. et al. Photocatalytic oxidation of aromatic hydrocarbons on the natural aerosol surface. *Tropospheric Oxidation Mechan.*, Brussels, 1995.
7. Isidorov V., Povarov V., Nikitin V., Ivanov A. Photostimulated oxidation of methane and dimethylsulfide on the surface of natural aerosol components. *Chem. Proces. In the Troposphere*. Brussels, Luxemburg, 1996. P. 10.

8. Isidorov V., Klokova E., Ivanov A. Photostimulated tropospheric oxidation of VOCs on the surface of salt particles. *Proc. EUROTRAC Symposium '96*. 1997. Vol. 1. P. 329-332.
9. Ivanov A.R. Photostimulated processes involving volatile organic compounds on the surface of mineral components of a natural aerosol. *Tez. Dokl. Conf. "Surface chemistry and nanotechnology"*. Khilovo, 2002 p.25.
10. Ivanov A.R., Isidorov V.A. Photostimulated processes involving volatile organic compounds on the surface of mineral components of natural aerosol. *Tez. Dokl. Conf. "Atmospheric radiation (MSAR-02)"*. St. Petersburg, 2002. pp. 62-63.
11. Ivanov A.R. *Influence of atmospheric photoactive aerosols on the risk of emergency situations*. Abstract of the dissertation for the degree of Candidate Chemical Sciences. St. Petersburg, 2004.
12. Ivanov A.R. Risk assessment for public health taking into account atmospheric heterogeneous photo processes. *Chemical and Biological Safety*. 2007. No. 4-5 (34-35). pp. 22-27.
13. Ivanov A.R. Public health risk and atmospheric heterogeneous photo processes involving mineral components of aerosols. *Natural and man-made risks (physical, mathematical and applied aspects)*. 2022. No. 1 (41). pp. 20-29.
14. Anpo M., et al. Photocatalysis over Binary Metal Oxides. Enhancement of Photocatalytic Activity of TiO₂ in Titanium-Silicon Oxides. *J. Phys. Chem.* 1980. Vol. 90, P. 1633-1636.
15. Hiroaki T. Photoinduced Oxidation of Methylsiloxane Monolayers Chemisorbed on TiO₂. *Langmuir*, 1995, Vol.12, No. 4, P. 966-971.
16. Artemyev Yu.M., Ryabchuk V.K. *Introduction to heterogeneous photocatalysis*. St. Petersburg, St. Petersburg State University Publishing House, 1999.
17. Ivanov A.R. Photostimulated oxidation of isoprene in the presence of semiconductor oxides. *Vestn. St. Petersburg State University. Ser 4*, issue 4(No.25) pp. 125-128. 1999.
18. Ivanov A.R. About the possibility of creating photocatalytic technologies for air purification. *International Scientific Journal Alternative Energy and Ecology*. 2008. No. 9 (65). Pp. 136-141.
19. Taniguchi K., Yazawa T., Ibusuki T. Heterogenic photocatalytic effects of ZnO on photochemical smog formation reaction of hydrocarbon –NO₂-air. *Atmospheric Environment*. 1983, v.17, N11, P. 2253-2258.
20. Ibusuki T. Organic compounds and their impact on air quality. *Chem. Lett.*-1982.-P.629-630.
21. Postnov V.N. *Methods of synthesis of heterogeneous catalytic systems*. St. Petersburg State University, St. Petersburg, 1997. 62 P.
22. Kreshkov A.P. *Fundamentals of analytical chemistry*. Moscow: Chemistry, 1970. 562 p.
23. Ivlev L.S. *Chemical composition and structure of atmospheric aerosols*. L.: LSU Publishing House, 1982. 368 p.
24. Lidin R.A., Andreeva L.L., Molochko V.A. *Constants of inorganic substances*. Ed. Lidin R.A. Handbook M.: Bustard, 2008. 685 p.
25. Brussentsova L.Yu., Kudryashova A.A. *A short reference book of physico-chemical quantities of some inorganic and organic compounds*. Samara: NOU VPO media «REAVIZ», 2011. 68 p.
26. Lawton S.A., Phelps A.V. Excitation of b1Σ_g⁺ state of O₂ by low energy electrons. *J. Chem. Phys.*, 1978, Vol. 69, No. 3, P. 1055.
27. Anpo M. et al. Photocatalytic Hydrogenisation of Alkynes and Alkenes with Water over TiO₂. *J. Phys. Chem.* 1984. Vol. 88, P. 2569-2572.
28. Krutitskaya T.K. *Photosorption of O₂, N₂O, NO and the nature of active oxygen-containing complexes on the surface of aluminum and beryllium oxides*. Autoref. Diss. For the degree of Candidate of Sciences. Physical mat. Nook. St. Petersburg, 1995.
29. Novikov Yu.N., Gritsenko V.A., Vishnyakov A.V., Nasyrov K.A. Charge transfer in aluminum oxide: a multifunctional mechanism of trap ionization // *Izvestia of the Russian State Pedagogical University named after A.I. Herzen*. 2010. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/perenos-zaryada-v-okside-alyuminiya-mnogofononnyy-mehanizm-ionizatsii-lovushk>

30. Nekrasevich S.S., Gritsenko V.A. Electronic structure of silicon oxide. *Solid state Physics*, 2014, volume 56, issue 2 pp.209-223
31. Zakharenko V.S., Daibova V.B. Composition and surface properties of aerosol microparticles made of nonporous zinc oxide in ambient air conditions. *Optics of the atmosphere and ocean*. 2018. Vol. 31. No. 06. pp. 481-484. DOI: 10.15372/AOO20180610.
32. Matyraeva A.I., Bokarev D.A., Staheev A.Yu. Seven modern trends in the development of catalysts for the removal of nitrogen oxides. *Kinetics and Catalysis*, 2020, vol. 61, No. 6, pp.751-782.
33. A.S. 135371 USSR, MKI CO1 C1/02. *A method for the photocatalytic production of ammonia* / Mazurkevich Ya.Ts., Volodarchik R.P. No. 3926699/ 31 1-26. The application.07/11/85. B.I. 1987, No.43 Chernivtsi University 3 p.
34. Kurylev V.V., Vladimirov S. N. Principles of air purification from gaseous pollutants by photocatalysts based on TiO₂ // *Modern Problems of Science and Education*. 2014. No. 3. URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=13484>

Сведения об авторе:

Иванов Антон Рубенович – кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна (Санкт-Петербург, Россия). E-mail: ecologyrisk2012@mail.ru

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Information about the author:

Ivanov Anton R. – Ph.D. (Chem), Associate Professor, Inorganic Chem. Department, St. Petersburg State University of Industrial Technology and Design (St. Petersburg, Russia). E-mail: ecologyrisk2012@mail.ru

The author declares no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 23.08.2024; принята к публикации 04.04.2025
The article was submitted 23.08.2024; accepted for publication 04.04.2025

Научная статья

УДК 669:213

doi: 10.17223/24135542/37/6

Биовыщелачивание золота из отходов горнодобывающей промышленности

**Виктор Иванович Сачков¹, Инна Владимировна Луцаева²,
Елена Борисовна Дайбова³, Родион Олегович Медведев⁴,
Максим Владимирович Сусид⁵**

^{1, 2, 4, 5} Томский государственный университет, Томск, Россия

³ Сибирский научно-исследовательский институт сельского хозяйства и торфа – филиал СФНЦА РАН, Томск, Россия

¹ vicsachkov@gmail.com

² luschaeva@mail.ru

³ edaibova@yandex.ru

⁴ mail@rodionmedvedev.ru

⁵ mattakushi86@mail.ru

Аннотация. Освещается актуальная тема биовыщелачивания золота из углисто-глинистых сланцев и пиритовых техногенных отходов, что представляет собой экологически безопасный и экономически выгодный метод извлечения ценных металлов. Исследование подчеркивает важность инновационных подходов в условиях сокращения природных ресурсов и необходимости снижения негативного воздействия на окружающую среду.

Детально описываются процесс подготовки образцов, методы анализа минерального и химического состава, а также лабораторные методы определения концентрации золота. Результаты исследований показывают, что образцы содержат достаточное количество золота для классификации как золотосодержащие руды, что делает их подходящими для биовыщелачивания.

Основное внимание уделено изучению биовыщелачивания с использованием естественных микробиомов и накопительных культур бактерий. Анализируются эффективность различных питательных сред, способствующих росту бактерий, и их влияние на степень извлечения золота. Эксперименты демонстрируют, что биовыщелачивание значительно увеличивает степень извлечения золота по сравнению с традиционными методами, при этом минимизируя экологические риски.

Также рассматриваются различные аспекты биовыщелачивания, включая специфику применяемых биологических агентов, оптимальные уровни pH и концентрации токсичных металлов. Показано, что эти параметры оказывают прямое влияние на производительность процесса и требуют дальнейших исследований для оптимизации условий.

Заключительная часть статьи посвящена анализу результатов биовыщелачивания, по результатам которого можно сделать вывод о высокой перспективности метода для извлечения золота из упорных руд и техногенных отходов. Подчеркивается, что биовыщелачивание может стать ключевым направлением в металлургии, способствующим устойчивому развитию и экологической безопасности производственных процессов.

Статья вносит значительный вклад в разработку и оптимизацию экологически безопасных методов добычи золота, предлагая решения, которые могут быть использованы для повышения эффективности переработки золотосодержащих руд и снижения воздействия на окружающую среду. Авторы подчеркивают необходимость продолжения исследований в данной области для достижения максимальной эффективности и экономической выгоды от использования биовыщелачивания.

Статья подготовлена по итогам участия в VI Международном симпозиуме «Фундаментальные вопросы геологии, добычи, разделения редких, редкоземельных, благородных металлов и создания современных материалов на их основе», 19–22 августа 2024 г., Якутск, Республика Саха (Якутия).

Ключевые слова: биовыщелачивание, извлечение золота, биотехнология, углисто-глинистые сланцы, пиритовое техногенное сырьё

Для цитирования: Сачков В.И., Лушаева И.В., Дайбова Е.Б., Медведев Р.О., Сусид М.В. Биовыщелачивание золота из отходов горнодобывающей промышленности // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 37. С. 84–99. doi: 10.17223/24135542/37/6

Original article

doi: 10.17223/24135542/37/6

Bioleaching of gold from mining waste

**Viktor I. Sachkov¹, Inna V. Lushchaeva², Elena B. Daibova³,
Rodion O. Medvedev⁴, Maksim V. Susid⁵**

^{1, 2, 4, 5} Tomsk State University, Tomsk, Russia

³ Siberian Research Institute of Agriculture and Peat – branch of the Siberian Federal Scientific Center of Agro-Bio Technologies of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia

¹ vicsachkov@gmail.com

² lushchaeva@mail.ru

³ edaibova@yandex.ru

⁴ mail@rodionmedvedev.ru

⁵ mattakushi86@mail.ru

Abstract. The article highlights the current topic of bio-leaching of gold from carbonaceous clay shales and pyrite man-made waste, which is an environmentally safe and economically profitable method of extracting valuable metals. The study highlights the importance of innovative approaches in the context of reducing natural resources and the need to reduce the negative impact on the environment.

The process of sample preparation, methods of analysis of mineral and chemical composition, as well as laboratory methods for determining the concentration of gold are described in detail. The research results show that the samples contain sufficient gold to be classified as gold-bearing ores, which makes them suitable for bioleaching.

The main attention is paid to the study of bio-leaching using natural microbiomes and bacterial storage cultures. The authors analyze the effectiveness of various nutrient media that promote bacterial growth and their effect on the degree of gold extraction. Experiments demonstrate that bio-leaching significantly increases the degree of gold recovery compared to traditional methods, while minimizing environmental risks.

The article also discusses various aspects of bio-leaching, including the specifics of the biological agents used, optimal pH levels and concentrations of toxic metals. It is shown that these parameters have a direct effect on the productivity of the process and require further research to optimize the conditions.

The final part of the article is devoted to the analysis of the results of bio-leaching, based on the results of which it can be concluded that the method is highly promising for extracting gold from stubborn ores and man-made waste. It is emphasized that bio-refining can become a key direction in metallurgy, contributing to the sustainable development and environmental safety of production processes.

The article makes a significant contribution to the development and optimization of environmentally safe methods of gold mining, offering solutions that can be used to improve the efficiency of processing gold-bearing ores and reduce environmental impact. The authors emphasize the need to continue research in this area in order to achieve maximum efficiency and economic benefits from the use of bio-leaching.

The article was prepared on the base of materials for VIth International Symposium «Fundamental Aspects of Rare-Earth and Precious Metals of Geology Exploration, Mining, Separation and Modern Materials Engineering». August 19–22, 2024, Yakutsk, Sakha Republic (Yakutia).

Keywords: bioleaching, gold extraction, biotechnology, carbonaceous shales, pyrite technogenic raw materials

For citation: Sachkov, V.I., Lushchaeva, I.V., Daibova, E.B., Medvedev, R.O., Susid, M.V. Bioleaching of gold from mining waste. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 37, 84–99. doi: 10.17223/24135542/37/6

Введение

В контексте устойчивого развития акцентируется внимание на критической проблематике деградации природных ресурсов. Из-за интенсивной эксплуатации запасы полиметаллических руд и цветных металлов, которые служат фундаментом для создания ключевых материалов и изделий, неуклонно сокращаются. Это обстоятельство вынуждает представителей горнодобывающей и металлургической отраслей искать альтернативные источники сырья.

Вместе с тем в процессе добычи и переработки полезных ископаемых образуется большое количество отходов, которые накапливаются в отвалах. Эти отходы представляют собой серьезную экологическую проблему, так как часто содержат токсичные вещества, которые загрязняют почву, воду и воздух. К настоящему времени количество неутилизованных отходов в Российской Федерации оценивается приблизительно в 8,4 млрд т, причем большую часть составляют остатки добычи горной отрасли. Показано, что в отходах содержится значительное количество золота, которое может быть извлечено и использовано в промышленности [1, 2].

С точки зрения промышленной экологии необходимо отметить, что, хотя традиционные методы пирометаллургии, применяемые для обработки сульфидных и углисто-глинистых руд, демонстрируют высокую производительность, они также несут в себе значительные экологические риски. Это

обусловлено выделением в ходе переработки токсичных веществ, которые имеют потенциал нанесения ущерба как природной среде, так и здоровью человека [3].

В частности, при переработке подобных руд образуются выбросы в атмосферу токсичной пыли и сернистого газа. Токсичная пыль содержит тяжелые металлы и другие вредные вещества, которые могут накапливаться в почве, воде и воздухе. Сернистый газ является одним из основных компонентов кислотных дождей, которые наносят ущерб лесам, водоемам и другим природным объектам [4].

В рамках устойчивого развития промышленных технологий актуализируется необходимость создания новаторских, экологически безопасных и экономически выгодных методик экстракции ценных элементов из техногенных отходов. Это не только способствует интеграции новых типов сырья в производственный цикл, но и ведет к значительному снижению экологического воздействия на окружающую среду.

В сфере металлургии биовыщелачивание выступает как инновационный и экологически безопасный подход к переработке золотосодержащих руд. Этот метод открывает возможности для обработки рудных запасов, которые прежде считались экономически нецелесообразными для традиционных технологий извлечения. За последние десятилетия был достигнут значительный прогресс в разработке и оптимизации биотехнологических процессов, что позволило расширить спектр извлекаемых металлов, включая кобальт (Co), никель (Ni), медь (Cu), цинк (Zn) [5, 6] и золото (Au) [7, 8].

Тем не менее, несмотря на очевидные преимущества, реализация биовыщелачивания требует тщательного анализа множества переменных. К ним относятся специфика применяемых биологических агентов, идеальный уровень pH и концентрация токсичных металлов в среде. Эти критические параметры оказывают прямое влияние на производительность биовыщелачивания и подчеркивают необходимость глубоких научных исследований для выявления наиболее оптимальных условий для данного процесса [9].

Таким образом, хотя биовыщелачивание представляется многообещающим подходом к переработке упорного бедного сырья, для его широкого применения необходимы дальнейшие исследования, направленные на разработку эффективных методик и оптимизацию параметров процесса. Всестороннее изучение влияния параметров процесса биовыщелачивания золота из упорных сульфидсодержащего сырья и углисто-глинистых сланцев представляет собой актуальное направление исследований в области биотехнологии и металлургии. Этот подход приобретает особую значимость в контексте растущего интереса к устойчивому развитию и экологической безопасности производственных процессов.

Материалы

В качестве прототипов золотосодержащих рефрактерных руд были выбраны углисто-глинистые сланцы, локализованные в пределах Кировско-

Крыклинской рудоносной зоны Уральского федерального округа (Оренбургская область). Данные образцы характеризуются как плотные глинистые породы темно-серого или черного оттенка с листоватой структурой, обладающие способностью к дроблению на тонкие пластины.

В контексте техногенных отходов объектом изучения стали пиритовые хвосты, являющиеся результатом флотационного обогащения сульфидных медно-цинковых руд, произведенных в Свердловской области Уральского федерального округа. Эти отходы представлены в виде агломератов сферической формы светло-коричневого цвета с размерами частиц, достигающими 10 мм.

Для подготовки к лабораторным испытаниям образцы подверглись измельчению до фракций размером в 1 мм с использованием вибрационной конусной мельницы-дробилки модели ВКМД-10 производства Российской Федерации.

Методы

Минералогический состав в пробах углисто-глинистого сланца с размером частиц руд 1 мм определяли методом рентгеноструктурного анализа с использованием порошкового дифрактометра D2 PHASER. Морфологию образцов исследовали с помощью электронного микроскопа Hitachi S-3400N. Микроскоп оснащен энерго-дисперсионной приставкой X Flash 4010, которую использовали для определения элементного состава руд с использованием энергодисперсионного метода.

Для пиритовых отходов элементный состав и морфологию исходного сырья определяли методом энергодисперсионного рентгеновского анализа на микроскопе Tescan Vega 3 SBH, а фазовый состав образцов исследовали на дифрактометре XRD-6000 с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$.

Концентрации золота в составе проб (г/т) до и после выщелачивания определяли с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на масс-спектрометре ICP-MS ELAN-9000 DRC-e (Perkin Elmer, США). Согласно методике, брали 10 г раствора образца, предварительно подвергнутого мокрому озолению при 450°C , и распыляли полученный раствор в плазме индуктивно связанного разряда. Калибровочная кривая Au строилась в диапазоне $0,0000001 \dots 0,0035$ мас. %. Полученную концентрацию использовали для расчета степени биовыщелачивания как разницы между исходной и конечной концентрациями золота в руде (%).

Для извлечения золота из руды применялся метод биовыщелачивания с использованием фракций размером $(1,0 \pm 0,01)$ мм. В настоящей работе применялся метод, основанный на стимулировании естественного микробиома углисто-глинистых сланцев и пиритового сырья. Кроме того, был протестирован метод, который опирается на использование накопительных культур, полученных на разных питательных средах из углисто-глинистых сланцев.

Для исследования руды использовали три вида питательных сред:

– пептонную воду (РМ), которая представляла собой водопроводную воду с добавлением бактопептона в концентрации $(2,50 \pm 0,1)$ г/л производства Difco, США;

– среду РW30, приготовленную на основе раствора Виноградского (50 мл/л) с добавлением K_2HPO_4 , $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, NaCl, $Fe_2(SO_4)_3$, $MnSO_4$, водопроводной воды и бактопептона производства Difco, США, а также дистиллированной воды в соотношении 1 000 и 950 мл соответственно;

– среду Летена (LM), содержащую $(NH_4)_2SO_4$, KCl, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, KH_2PO_4 , $Ca(NO_3)_2$ и 10%-ный раствор $FeSO_4$.

Все среды были подготовлены и стерилизованы перед использованием. Руду выдерживали в этих средах в стеклянных колбах объемом 250 мл (100 мл среды, содержащей 10% частиц руды) при температуре $(25 \pm 0,5)^\circ C$ без перемешивания в течение 50 сут. После этого пробы центрифугировали при 2 500 об./мин в течение 10 мин на центрифуге Eppendorf AG 22331 Hamburg (Germany), объем пробирки составлял 50 мл. Осадок высушивали в воздушном термостате Sanyo MIR-154 (Япония) при температуре $(45 \pm 0,5)^\circ C$ в течение 24 ч, после чего определяли элементный состав породы.

Во втором методе сначала получали накопительные культуры (консорциумы бактерий), помещая сланцы в питательные среды следующего состава:

– пептонная вода (РМ);

– среда РW30 для бактерий, выщелачивающих золото.

Накопительные культуры выращивали в термостате при температуре $(25 \pm 0,5)^\circ C$ без перемешивания в течение 30 сут, pH 4,5. Накопительную культуру, полученную на РМ, обозначили как G1, а на среде РW30 – как G2. Полученные накопительные культуры выращивали и хранили на соответствующих средах.

Исследование биовыщелачивания золота под воздействием накопительных культур G1 и G2 проводили в стеклянных колбах объемом 500 мл с 200 мл питательной среды РW30 и содержанием измельченной руды 10% (объем к объему). Каждую колбу засеяли клеточной суспензией соответствующей накопительной культуры (G1 или G2) в количестве 5% (объем к объему). Колбы инкубировали при $(25 \pm 0,5)^\circ C$ без перемешивания в течение 28 сут.

Для изучения элементного состава породы и технологического раствора пробы центрифугировали при 2 500 об./мин в течение 10 мин на центрифуге Eppendorf AG 22331 Hamburg (Германия), объем пробирки – 50 мл. Осадок высушивали в воздушном термостате Sanyo MIR-154 (Япония) при $(45 \pm 0,5)^\circ C$ в течение 24 ч.

Результаты

Согласно данным рентгеноструктурного анализа (табл. 1), в составе пробы углисто-глинистых сланцев преобладают глинистые минералы типа иллит (58%), в разной степени гидратированный мусковит (17%), а также

кварц (11%), клинохлор 1M₁ (хлорит). В следовых количествах присутствует цеолит. В целом породу можно диагностировать как кварц-гидросерицит-каолинит-иллитовый аргиллит или как кварц-гидросерицит-глинистый сланец.

Таблица 1

Породообразующие минералы в пробе углисто-глинистых сланцев

| Минералы | Содержание фаз, мас. % |
|------------------------------------|------------------------|
| Иллит 2M ₁ | 46 |
| Мусковит 2M ₁ (серицит) | 12 |
| Кварц | 11 |
| Иллит 2M ₂ | 12 |
| Каолинит 1А | 8 |
| Мусковит 1М (гидросерицит) | 5 |
| Цеолит | 6% |

На рис. 1 представлена дифрактограмма, полученная при рентгенофазовом анализе исходных образцов пиритового сырья.

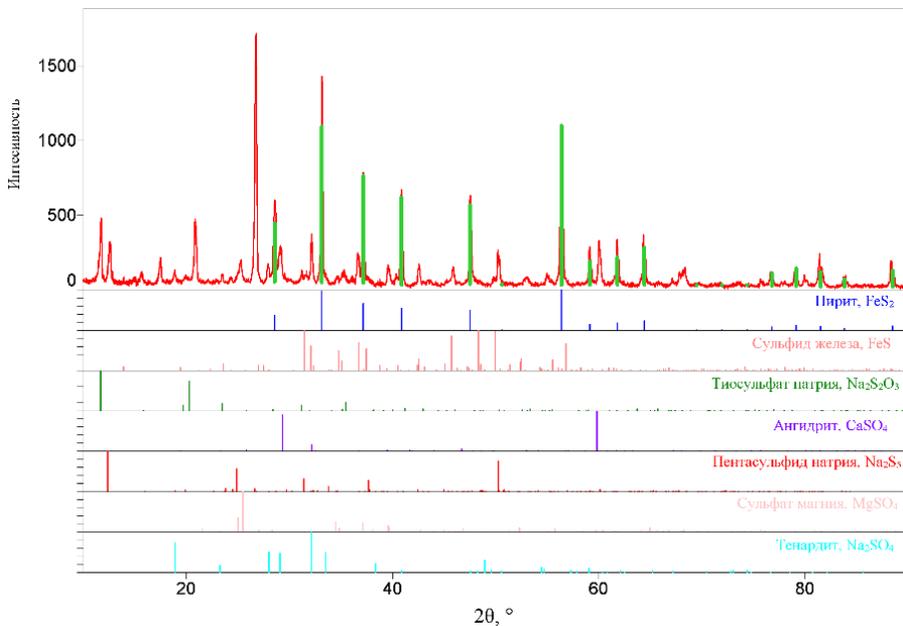


Рис.1. Дифрактограмма исходного пиритового сырья

По результатам рентгенофазового анализа и данных о химическом составе образца пиритовых техногенных отходов в сырье определены фазы: пирит (FeS₂), сульфид железа (FeS), тиосульфат натрия (Na₂S₂O₃), ангидрит (CaSO₄), пентасульфид натрия (Na₂S₅), сульфат магния (MgSO₄), тенардит (Na₂SO₄).

В итоге в сырье преобладает сульфид железа (FeS₂). Арсенипирит может изоморфно входить в структуру орторомбического FeS₂. Содержание этой

фазы ниже погрешности рентгенофазового анализа (РФА), поэтому о ее наличии можно судить по присутствию мышьяка в элементном анализе. Хвосты представляют собой частично окисленное сульфидное сырье.

Анализ минерального состава углисто-глинистых сланцев с помощью электронного микроскопа Hitachi S-3400N позволил выявить наличие 12 микроминеральных фаз размером до 1 мкм. Список обнаруженных микроминеральных фаз представлен в табл. 2. Общий вид углисто-глинистых сланцев показан на рис. 2, 3.

Таблица 2

**Микроминеральные фазы и их элементный состав
в пробе углисто-глинистых сланцев**

| Минерал | Элемент | Содержание, % | Минерал | Элемент | Содержание, % |
|--|---------|---------------|-----------------------------------|---------|---------------|
| Пирит | Fe | 41,2 | Оловосодержащая фаза (кассетерит) | Sn | 47,1 |
| | S | 51,7 | | S | 0,3 |
| Марказит | Fe | 47,8 | Свинцовсодержащая фаза (глёт) | Pb | 44,0 |
| | S | 46,0 | | S | 3,4 |
| Арсенид железа (лэлингит) | As | 28,9 | Халькопирит | Cu | 29,2 |
| | Fe | 30,0 | | Fe | 25,4 |
| | S | 0,6 | | S | 26,2 |
| Вольфрамсодержащая фаза (вольфрамит) | W | 59,8 | Циркон | Zr | 37,5 |
| | Ti | 3,2 | | Si | 7,3 |
| | Fe | 1,7 | | O | 53,8 |
| Золото самородное медьсодержащее | Au | 49,6 | Барит | Ba | 44,8 |
| | Cu | 1,7 | | S | 10,5 |
| Индий содержащая фаза (гидроксид индия с хлором) | In | 44,2 | Монацит | Ca | 1,2 |
| | Cl | 4,0 | | P | 12,3 |
| | Fe | 0,4 | | La | 10,8 |
| | S | 0,2 | | Ce | 20,4 |
| | | | | Nd | 9,6 |
| | | Sm | 0,3 | | |
| | | Th | 3,9 | | |

Исследование показало, что золото в образце находится в свободном самородном состоянии (см. рис. 2). Оно ассоциировано с пиритом, марказитом и арсенидом железа типа лэлингита, но не арсенидопирита, что может указывать на отсутствие связанного Au в сульфидах.

Кроме того, были обнаружены халькопирит (см. рис. 3) и редкая форма оксида свинца типа глэта, что, возможно, свидетельствует о развитии зоны окисления.

Распределение элементов в пиритовом сырье было изучено на электронном микроскопе. Результаты распределения элементов на типичном зерне пирита представлены на рис. 4.

В ходе исследования было установлено, что основные элементы распределяются по зерну равномерно. При изучении поверхностей зёрен пирита и сульфидных агрегатов обособленных самородных частиц золота обнаружено

не было. Предположительно, это объясняется тем, что золото тонко вкраплено в матрицу пирита вследствие необменного поглощения (фиксации) дефектами структуры или присутствует в виде микропримесей в теле минерала.

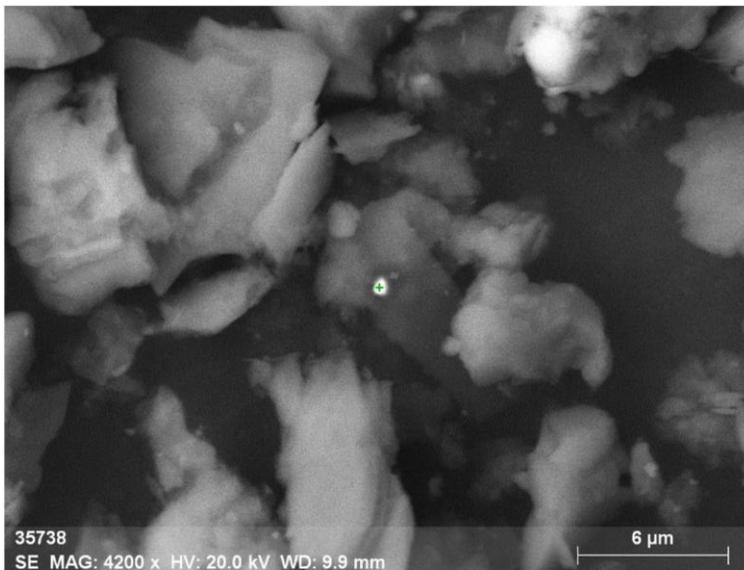


Рис.2. Микрофотография углисто-глинистых сланцев, отмечена фаза золота, содержащая медь



Рис.3. Микрофотография углисто-глинистых сланцев, отмечена фаза сульфида меди и железа (халькопирит)

Углисто-глинистые сланцы представляют собой алюмосиликатную породу с высоким содержанием калия (3,2%), железа (3,1%), натрия и серы (1,2%) (табл. 3). Из-за особенностей используемого аналитического метода углерод не удалось определить точно, но его доля составляет не более 7%. Высокое содержание серы и железа в породе позволяет предположить наличие сульфидов железа на уровне 0,1–0,2%.

Пиритовые отходы в большей степени представлена сульфидом железа с повышенным содержанием кремния (8,6%), магния (4,2%), кальция (2,9%) и алюминия (2,6%) (табл. 3).

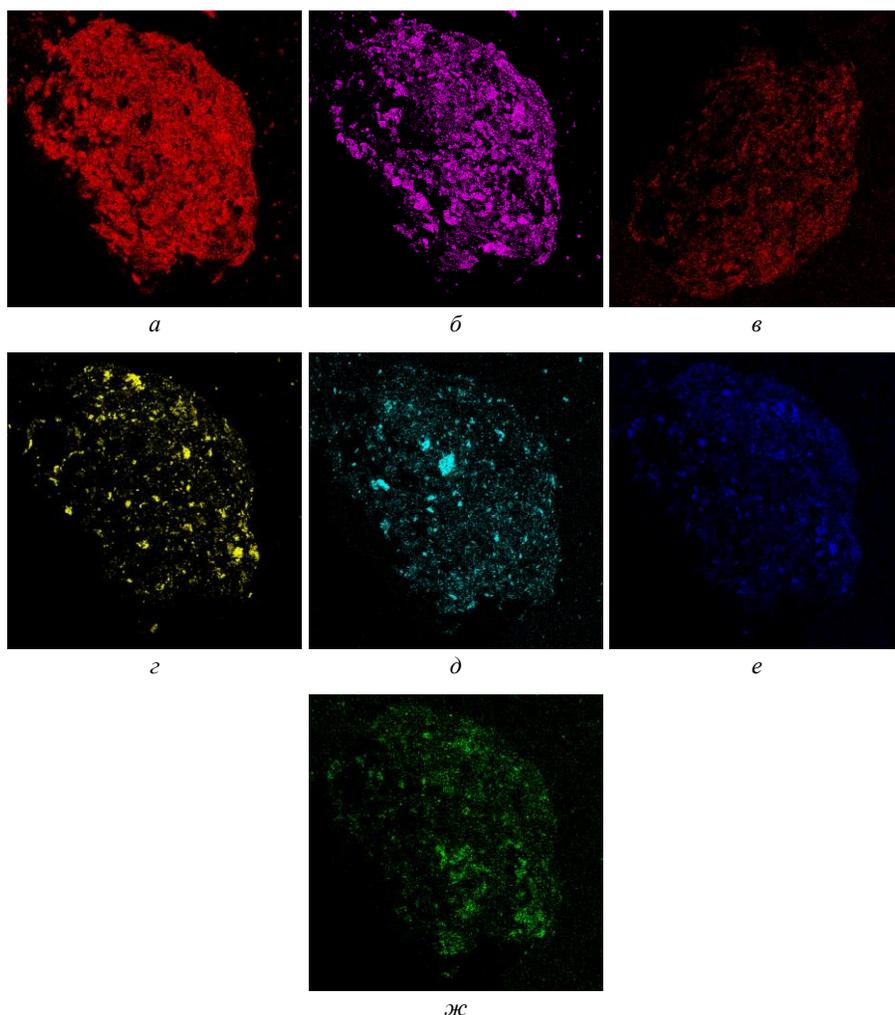


Рис. 4. Распределение элементов на поверхности зерна:
a – железо; *б* – сера; *в* – кислород; *г* – кремний;
д – кальций; *е* – алюминий; *жс* – магний

Таблица 3

Химический состав углисто-глинистых сланцев и пиритового сырья по результатам EDS

| Элемент | Содержание, мас. % | |
|---------|--------------------------|------------------|
| | Углисто-глинистые сланцы | Пиритовые отходы |
| Si | 20,4 | 8,6 |
| Al | 13,4 | 2,6 |
| K | 3,2 | – |
| Fe | 3,1 | 36,9 |
| Na | 1,3 | – |
| S | 1,2 | 24,1 |
| Ca | 0,3 | 2,9 |
| O | 57,0 | 20,6 |
| Mg | – | 4,2 |
| C | < 7,0 | – |

Таблица 4

Химический состав углисто-глинистых сланцев и пиритового сырья по результатам ISP-MS

| Элемент | ICP-MS | |
|---------|--------------------------|------------------|
| | Содержание, г/г | |
| | Углисто-глинистые сланцы | Пиритовые отходы |
| Au | 2,17 | 1,15 |
| Ag | 0,5 | 13,6 |
| Cu | 160 | 1200 |
| Zn | 31,7 | 1500 |
| As | 948 | 1400 |
| Sb | 58,9 | 57 |
| Pb | 5,08 | 380 |
| In | 5,76 | 2 |
| Ge | 4,85 | 1,5 |

Применение метода ISP-MS позволило выявить определенные геохимические характеристики исследуемых сланцев и пиритовых отходов, которые выражаются в повышенном содержании таких элементов, как мышьяк, медь, сурьма, никель и цинк. Установлено, что 1 тонна сланцев включает до 2,2 г золота, а пирита – до 1,15 г (табл. 4). Поэтому исследуемые образцы можно классифицировать как убогие золотосодержащие руды.

Биовыщелачивающие бактерии

Анализ ДНК показал, что в консорциуме G1 преобладают представители рода *Pseudomonas*, составляющие 68% от общего числа микроорганизмов (рис. 5). Также в нем присутствуют бактерии *Bacillus* (17%) и *Stenotrophomonas* (14%). Доля представителей *Acidiplasma* незначительна и составляет всего 0,01%.

Pseudomonas способны дезактивировать углеродистые компоненты, что может способствовать увеличению выхода золота [10, 11].

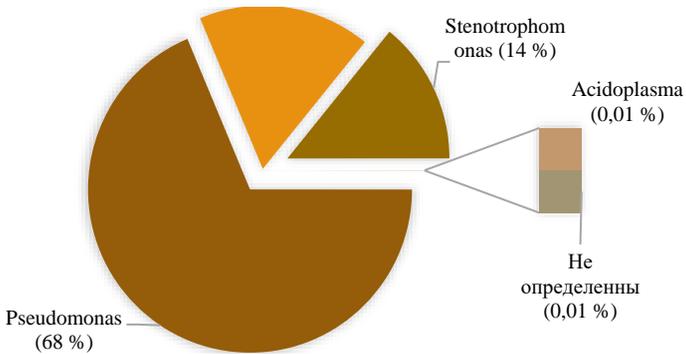


Рис. 5. Состав накопительной бактериальной культуры G1

Накопительная культура G2 представлена исключительно бактериями рода *Micrococcus*, доля которых составляет 100%. Доля неопределенных бактерий – 0,008%. Однако именно при добавлении этой культуры наблюдается интенсификация процесса извлечения золота из сланцев.

Результаты биовыщелачивания

В ходе экспериментов было выявлено, что концентрация золота в углесто-глинистых сланцах после процесса выщелачивания уменьшилась от 9,8 до 2,8 раз в различных условиях проведения эксперимента (с использованием метода стимулирования естественного микробиома и накопительных культур) (рис. 6).

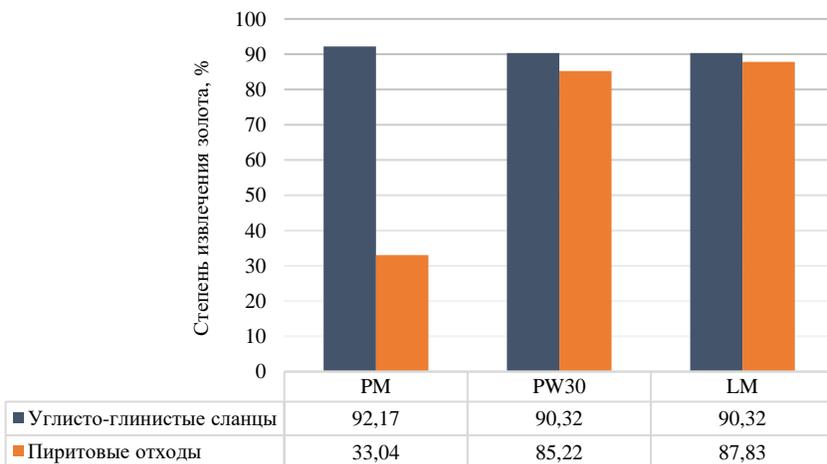


Рис. 6. Зависимость степени извлечения золота от применяемых сред

Однако метод выщелачивания существенно не повлиял на степень извлечения золота из исследуемых образцов руды. Наибольшая степень извлечения золота (92,17%) была достигнута при выдерживании сланцев в среде РМ, которая стимулирует естественный микробиом. При этом различия в составе сред РW30 и LM не оказали значимого влияния на процесс биовыщелачивания (степень извлечения составила 90,32%).

В ходе экспериментов по извлечению золота из пиритового техногенного сырья путем стимуляции естественного микробиома было установлено, что концентрация золота в руде снижается от 1,5 до 8 раз. При этом степень извлечения существенно зависит от выбранной питательной среды (см. рис. 6). Наибольшая эффективность извлечения достигается при использовании сред РМ... РW30... LM и составляет 33,04, 85,22, 87,83% соответственно.

Эти результаты могут быть объяснены составом питательных сред. Среда РМ содержит пептонную воду, однако для роста бактерий, населяющих поверхность пирита, вероятно, требуются неорганические компоненты, которые либо отсутствуют в пирите, либо недоступны для бактерий в этой форме. Эти компоненты присутствуют в средах РW30 и LM, что способствует лучшему росту бактерий, являющихся частью микробиома пиритового техногенного сырья, и, как следствие, более эффективному извлечению золота из пирита.

При биовыщелачивании золота из сланцев накопительными культурами бактерий установлено, что консорциум G2 (91,24%) показал чуть лучшее биовыщелачивание в сравнении с консорциумом G1 (89,86%) (табл. 4). Возможно, такое небольшое преимущество консорциума G2 связано с тем, что изначально данный консорциум был получен на среде РW30, на которой и проводили биовыщелачивание.

Таблица 4

Биовыщелачивание золота накопительными культурами бактериями из углисто-глинистых сланцев

| Содержание золота, г/т | | |
|------------------------|--------------|--------------|
| Исходное | G1 | G2 |
| 2,17 ± 0,06 | 0,22 ± 0,006 | 0,19 ± 0,006 |

Эксперименты показали, что метод активации естественной микробиомы позволяет достичь максимальной эффективности биологического выщелачивания для обоих типов руд. При этом очевидно, что для каждого типа руды необходимо выбирать наиболее подходящий состав питательной среды, чтобы обеспечить максимальное извлечение золота с учетом изначального элементного состава руды.

Выводы

Изучен минеральный состав и показано, что основными составляющими вмещающей породы углисто-глинистых сланцев являются глинистые минералы типа иллит – 2M1, 2M2. Среднее содержание золота равно 2,20 г/т.

Золото, установленное в пробе, находится в свободной самородной форме. Оно находится в ассоциации с пиритом, марказитом и арсенидом железа типа лёлингита, но не арсенопирита, что может являться хорошим признаком отсутствия связанного Au в сульфидах.

Состав пиритового техногенного сырья в большей степени представлен сульфидом железа с повышенным содержанием кремния (8,6%), магния (4,2%), кальция (2,9%) и алюминия (2,6%). Среднее содержание золота составляет 1,15 г/т. При этом сырье представляет собой частично окисленные сульфидные минералы. Упорность пирита связана с тонкой вкрапленностью золота в пиритную матрицу.

На основании полученных результатов было проведено исследование возможности применения процесса биовыщелачивания для извлечения золота из золотоносных углисто-глинистых сланцев рудоносной зоны и пиритового техногенного сырья. Показана целесообразность создания оптимальных условий для развития естественной микробиомы руд с целью интенсификации процесса извлечения золота из руды.

Список источников

1. Шумилова Л.В., Хатькова А.Н., Размахин К.К., Простакишин М.Ф. Бесцианидная технология извлечения золота с применением методов интенсификации процесса выщелачивания // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2023. № 10-1. С. 328–344.
2. Василькова А.О., Бывальцев А.В., Хмельницкая О.Д., Войлошников Г.И. Разработка технологии извлечения золота из хвостов обогащения полиметаллических руд // iPolytech Journal. 2024. № 1. С. 139–148.
3. Усиков В.И., Липина Л.Н., Александров А.В., Корнеева С.И. Оценка влияния отходов горного производства на окружающую среду с применением ГИС технологий // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2019. № 12. С. 114–126.
4. Василькова А.О., Васильков Н.В., Хмельницкая О.Д., Войлошников Г.И. Анализ современного состояния способов переработки техногенного золотосодержащего сырья // iPolytech Journal. 2021. № 1. С. 97–107.
5. Tezyapar K.I., Kremser K., Wagland S.T., Coulon F. Bioleaching metal-bearing wastes and by-products for resource recovery: a review // Environ Chem Lett. 2023. Vol. 21. P. 3329–3350. doi: 10.1007/s10311-023-01611-4
6. Whitworth A.J., Forbes E., Verster I. et al. Review on advances in mineral processing technologies suitable for critical metal recovery from mining and processing wastes // Cleaner Engineering and Technology. 2022. Vol. 7. Art. 100451. doi: 10.1016/j.clet.2022.100451
7. Pineda Y.S., Devries S.L., Steiner N.C., Block-Cora K.A. Bioleaching of Gold in Mine Tailings by *Alcaligenes faecalis* // Minerals. 2023. Vol. 13 (3). Art. 410. doi: 10.3390/min13030410
8. Pourhossein F., Mousavi S.M. Improvement of gold bioleaching extraction from waste telecommunication printed circuit boards using biogenic thiosulfate by *Acidithiobacillus thiooxidans* // Journal of Hazardous Materials. 2023. Vol. 450. Art. 131073. doi: 10.1016/j.jhazmat.2023.131073
9. Vera M., Schippers A., Hedrich S., Sand W. Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of microbial metal sulfide oxidation – part A // Applied Microbiology and Biotechnology. 2022. Vol. 106. P. 6933–6952. doi: 10.1007/s00253-022-12168-7
10. Li J., Wen J., Guo Y. et al. Bioleaching of gold from waste printed circuit boards by alkali-tolerant *Pseudomonas fluorescens* // Hydrometallurgy. 2020. Vol. 194. Art. 105260. doi: 10.1016/j.hydromet.2020.105260

11. Sarkodie E.K., Jiang L., Li K. et al. A review on the bioleaching of toxic metal(loid)s from contaminated soil: Insight into the mechanism of action and the role of influencing factors // *Front Microbiol.* 2022. Vol. 13. Art. 1049277. doi: 10.3389/fmicb.2022.1049277

References

1. Shumilova L.V., Xat`kova A.N., Razmaxin K.K., Prostakishin M.F. Bescianidnaya texnologiya izvlecheniya zolota s primeneniem metodov intensivkacii processa vy`shhelachivaniya [Cyanide-free gold extraction technology using methods of intensification of the leaching process]. *Mining informational and analytical bulletin.* 2023, 10-1, 328–344.
2. Vasil`kova A.O., By`val`cev A.V., Xmel`niczkaya O.D., Vojloshnikov G.I. Razrabotka texnologii izvlecheniya zolota iz xvostov obogashheniya polimetallicheskix rud [A technology for gold extraction from tailings resulting from polymetallic ore beneficiation]. *iPolytech Journal.* 2024, 1, 139–148.
3. Usikov V.I., Lipina L.N., Aleksandrov A.V., Korneeva S.I. Ocenka vliyaniya otkodov gornogo proizvodstva na okruzhayushhuyu sredu s primeneniem GIS texnologij [Evaluation of environmental impact of mining waste using GIS technologies]. *Mining informational and analytical bulletin.* 2019, 12, 114–126.
4. Vasil`kova A.O., Vasil`kov N.V., Xmel`niczkaya O.D., Vojloshnikov G.I. Analiz sovremenogo sostoyaniya sposobov pererabotki texnogennogo zolotosoderzhashhego sy`r`ya [Analysis of the current state of technologies in the field of recycling technogenic gold-containing raw materials]. *iPolytech Journal.* 2021, 1, 97–107.
5. Tezyapar, K.I.; Kremser, K.; Wagland, S.T.; Coulon, F. Bioleaching metal-bearing wastes and by-products for resource recovery: a review. *Environ Chem Lett.* 2023, 21, 3329–3350. doi:10.1007/s10311-023-01611-4.
6. Whitworth, A.J.; Forbes, E.; Verster, I. et al. Review on advances in mineral processing technologies suitable for critical metal recovery from mining and processing wastes. *Cleaner Engineering and Technology.* 2022, 7, 100451. doi:10.1016/j.clet.2022.100451.
7. Pineda, Y.S.; Devries, S.L.; Steiner, N.C.; Block-Cora, K.A. Bioleaching of Gold in Mine Tailings by *Alcaligenes faecalis*. *Minerals.* 2023, 13(3), 410. doi:10.3390/min13030410.
8. Pourhossein, F.; Mousavi, S.M. Improvement of gold bioleaching extraction from waste telecommunication printed circuit boards using biogenic thiosulfate by *Acidithiobacillus thiooxidans*. *Journal of Hazardous Materials.* 2023, 450, 131073. doi:10.1016/j.jhazmat.2023.131073.
9. Vera, M.; Schippers, A.; Hedrich, S.; Sand, W. Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of microbial metal sulfide oxidation – part A. *Applied Microbiology and Biotechnology.* 2022, 106, 6933–6952. doi:10.1007/s00253-022-12168-7.
10. Li, J.; Wen, J.; Guo, Y. et al. Bioleaching of gold from waste printed circuit boards by alkali-tolerant *Pseudomonas fluorescens*. *Hydrometallurgy.* 2020, 194, 105260. doi: 10.1016/j.hydromet.2020.105260.
11. Sarkodie, E.K.; Jiang, L.; Li, K. et al. A review on the bioleaching of toxic metal(loid)s from contaminated soil: Insight into the mechanism of action and the role of influencing factors. *Front Microbiol.* 2022, 13, 1049277. doi:10.3389/fmicb.2022.1049277.

Сведения об авторах:

Сачков Виктор Иванович – доцент, доктор химических наук, заведующий лабораторией «Инновационно-технологический центр» Сибирского физико-технического института Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: vicsachkov@gmail.com

Луцаева Инна Владимировна – доцент, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник Биологического института Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: luschaeva@mail.ru

Дайбова Елена Борисовна – кандидат химических наук, заведующая лабораторно-аналитическим центром Сибирского научно-исследовательского института сельского хозяйства и торфа – филиала СФНЦА РАН (Томск, Россия). E-mail: edaibova@yandex.ru

Медведев Родион Олегович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории «Инновационно-технологический центр» Сибирского физико-технического института Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: mail@rodionmedvedev.ru

Сусид Максим Владимирович – студент Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: mattakushi86@mail.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Sachkov Viktor I. – Docent, D.Sc. of Chemical Sciences, Head of the laboratory “Innovation and Technology Center”, Siberian Physical-Technical Institute of the Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: vicsachkov@gmail.com

Lushchaeva Inna V. – Docent, Ph.D. of Biological Sciences, Senior Researcher Officer, Biology Institute of the Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: luschaeva@mail.ru

Daibova Elena B. – Ph.D. of Chemical Sciences, Head of the Laboratory and Analytical Center of the Siberian Research Institute of Agriculture and Peat – branch of the Siberian Federal Scientific Center of Agro-Bio Technologies of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russia). E-mail: edaibova@yandex.ru

Medvedev Rodion O. – Ph.D. of Engineering Sciences, Senior Researcher Officer of the laboratory “Innovation and Technology Center”, Siberian Physical-Technical Institute of the Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: mail@rodionmedvedev.ru

Susid Maksim V. – Student, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: mattakushi86@mail.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 10.07.2024; принята к публикации 04.04.2025

The article was submitted 10.07.2024; accepted for publication 04.04.2025

Original article

UDK 66.061.34

doi: 10.17223/24135542/37/7

Extraction of biologically active substances from Siberian fir and effect of extracts on grain crops germination

**Margarita S. Romanova¹, Daria A. Saveleva²,
Svetlana A. Nuzhnykh³, Alexandra M. Zakharkiva⁴,
Alena E. Mudrikova⁵, Ksenia I. Kazantseva⁶,
Alexander N. Poddubnyak⁷, Irina A. Kurzina⁸**

^{1,2} *Siberian Research Institute of Agriculture and Peat – branch of the Siberian Federal Scientific Center of Agro-Bio Technologies of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia*

^{3,4,5,6,8} *Tomsk State University, Tomsk, Russia*

⁷ *LLC “Solagift”, Tomsk, Russia*

¹ *estrel@yandex.ru*

² *daria.a.saveleva@gmail.com*

³ *zuzelica20@gmail.com*

⁴ *alex.zakharkiva@gmail.com*

⁵ *alena.mudrikova@mail.ru*

⁶ *xenia.caz@yandex.ru*

⁷ *apoddubnyak@solagift.ru*

⁸ *kurzina99@mail.ru*

Abstract. This work considers methods of obtaining coniferous extracts containing triterpenic acids (TTAs) as the main active substance. Five coniferous extracts were obtained, the raw materials for their preparation were Siberian fir (*Abies sibirica* L.) wood greens, as well as extracted fir meal and oil-ester complex, both obtained after subcritical carbon dioxide extraction (CO₂-extraction). In order to determine the composition of the obtained extracts, a method of analysis was developed and the study was conducted using high-performance liquid chromatography with mass spectrometric detection (HPLC-MS). The necessity of developing the new analytical method is the fact that the obtained extracts are samples with complex composition. It was found that the composition of the obtained samples includes triterpenic, fatty and resin acids. Seeds of grain crops – spring wheat and spring barley were taken as biological test objects. Laboratory study of the effect of the obtained coniferous extracts on germination, germination energy and morphometric parameters was conducted, for this purpose seeds were treated with aqueous solutions of the obtained coniferous extracts. Samples 1 and 5 showed the greatest stimulating effect, which is manifested, among other, in an increase in the length and mass of sprouts and an increase in mass of 1 plant. The effect of coniferous extracts on seed pathogens of spring wheat in standard phytopathological analysis was also evaluated. The decrease by 1.4 times relatively to the control of total infestation of wheat seeds with seed infection pathogens while using the sample 3 was observed. The obtained data show the perspective of further research in obtaining and studying samples based on Siberian fir extracts for use in agriculture as growth-stimulating and fungicidal preparations.

Keywords: coniferous extracts, triterpenic acids, wheat, barley, initial growth characteristics of seeds, HPLC-MS

Acknowledgments: This research was supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project No FSWM-2024-0009.

For citation: Romanova, M.S., Saveleva, D.A., Nuzhnykh, S.A., Zakharkiva, A.M., Mudrikova, A.E., Kazantseva, K.I., Poddubnyak, A.N., Kurzina, I.A. Extraction of biologically active substances from Siberian fir and effect of extracts on grain crops germination. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 37, 100–110. doi: 10.17223/24135542/37/7

Научная статья

doi: 10.17223/24135542/37/7

Извлечение биологически активных веществ из хвойных растений с фунгицидными и росторегулирующими свойствами

**Маргарита Сергеевна Романова¹, Дарья Анатольевна Савельева²,
Светлана Анатольевна Нужных³, Александра Михайловна Захаркина⁴,
Алена Евгеньевна Мудрикова⁵, Ксения Игоревна Казанцева⁶,
Александр Николаевич Поддубняк⁷, Ирина Александровна Курзина⁸**

^{1,2} Сибирский научно-исследовательский институт сельского хозяйства и торфа – филиал СФНЦА РАН, Томск, Россия

^{3, 4, 5, 6, 8} Томский государственный университет, Томск, Россия

⁷ ООО «Солагифт», Томск, Россия

¹ estrel@yandex.ru

² daria.a.saveleva@gmail.com

³ zuzelica20@gmail.com

⁴ alex.zakharkiva@gmail.com

⁵ alena.mudrikova@mail.ru

⁶ xenia.caz@yandex.ru

⁷ apoddubnyak@solagift.ru

⁸ kurzina99@mail.ru

Аннотация. Рассмотрены способы получения растительных экстрактов, содержащих тритерпеновые кислоты (ТТК) в качестве основного действующего вещества, из древесной зелени пихты сибирской. Для определения состава полученных экстрактов было проведено исследование методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС). Проведено лабораторное исследование влияния хвойных экстрактов на всхожесть, энергию прорастания и морфометрические параметры семян зерновых культур (яровой пшеницы и ярового ячменя), а также оценено влияние хвойных экстрактов на возбудителей семенной инфекции яровой пшеницы в стандартном фитопатологическом анализе.

Ключевые слова: хвойные экстракты, тритерпеновые кислоты, пшеница, ячмень, начальные ростовые показатели семян, ВЭЖХ-МС

Благодарности: Исследование поддержано Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FSWM-2024-0009.

Для цитирования: Romanova M.S., Saveleva D.A., Nuzhnykh S.A., Zakharkiva A.M., Mudrikova A.E., Kazantseva K.I., Poddubnyak A.N., Kurzina I.A. Extraction of biologically active substances from Siberian fir and effect of extracts on grain crops germination // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. 2025. № 37. С. 100–110. doi: 10.17223/24135542/37/7

Introduction

Conifers, including Siberian fir (*Abies sibirica* Ledeb.), are known as a large reservoir of biologically active substances, in particular terpenoids [1], as well as carotenoids, fatty acids and their derivatives, triterpenic acids, phenolic compounds, vitamins, etc. Coniferous extracts are widely used in various fields, including medicine when treating the respiratory system diseases, musculoskeletal system diseases, genitourinary system diseases, skin diseases [2, 3] and agriculture due to their fungicidal, bactericidal and growth-promotion properties. However, at the moment, there is a small amount of research on the development of crop protection products with fungicidal and growth-promoting properties obtained from fir.

Using terpenoids in agriculture and forestry is of profound interest. Soviet chemists have begun studying Siberian fir terpenoids and methods of their isolation since 1986 [4]. The extracts had a positive effect on the growth of various crops, for example, that of grain crops. Subsequently, a number of patents were issued on methods of isolating biologically active amounts of terpenic acids [5-8]. Such biological fir extracts contained a mixture of different compounds. Among them, the object of the greatest interest are terpenoids, namely diterpenic acids (so-called "resin" acids) and triterpenic acids (TTAs, so-called "polar" acids); moreover, the main stimulating activity in relation to the cultivated plants is attributed to TTAs [4].

Intensifying technological processes aimed at isolating extractive substances, an integrated approach to processing raw material, the use of new technologies, a detailed study of the chemical composition and biological activity contribute all together to expanding the range of the obtained products [9].

In this regard, a crucial task is to obtain new products containing biologically active substances, including triterpenic acids, as well as to develop a methodology of the quantitative determination of the substances present in the products based on extracts and to conduct the biotesting of different concentrations of the samples in terms of the stimulating activity towards agricultural crops.

Material and methods

The method of extraction using liquefied carbon dioxide (CO₂ extraction) has become widespread. The small size of CO₂ molecules allows the process to be conducted at a cellular and molecular level, extracting biologically active substances (BAS) in the same composition and ratio as they are naturally present in plant raw material. The final product of the CO₂ extraction method is a super-concentrated substance that includes water part and oil-ether complex. The composition of oil-ether complex obtained through carbon dioxide extraction is different from oil-ether complex obtained through the classical steam distillation method. CO₂ extraction allows to isolate the heavier molecules and has several advantages: a higher quantitative yield of extracts and a richer chemical composition (the composition of Siberian fir CO₂ extract, unlike essential oil, is enriched

with heavy resinous components and oxygen-containing pigments such as carotenoids and xanthophylls) [10]. In this work, 5 samples containing TTAs were obtained from Siberian fir by several ways. The initial stage for 5 samples was CO₂ extraction. Four samples were obtained by treating fir meal after carbon dioxide extraction, 1 sample was obtained by treating the oil-ether complex of Siberian fir. The scheme of 5 samples obtaining from plant raw material is presented in figure 1.

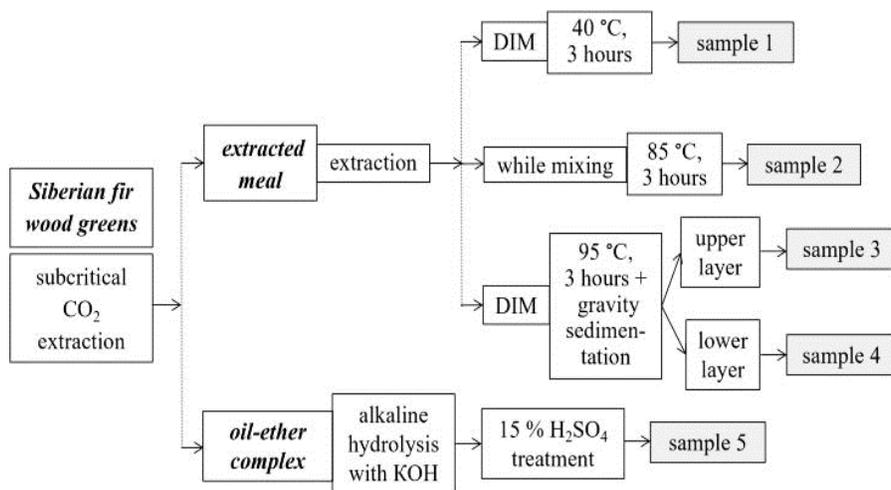


Fig. 1. The scheme of experimental samples obtaining from Siberian fir wood greens

The separation of triterpenic acids was carried out with the high-performance liquid chromatography with mass spectrometric detection (HPLC-MS) in the reverse-phase mode [11]. To purify the samples from mechanical impurities and compounds strongly retained in the reverse-phase mode, solid-phase extraction was performed on the HF Bond Elut LRC-C18 cartridges. The assessment of the total content of triterpenic acids was conducted using the external standard method. As an external standard, ursolic acid was chosen. The chromatogram of sample 3 is shown in figure 2.

In addition to triterpenic acids, fatty and resin acids were found in the composition of the obtained samples. The characteristics of the samples obtained and the results of the HPLC-MS analysis are given in the table 1.

The obtained samples have a complex composition represented by triterpenic acids (including somariyestic, firmanic and cis-sibiraminic), fatty acids (linolenic, oleinic, palmitoleic, arachidonic and eicosenoic) and resin acids (isomers of pimaric and abietinic, lambertianic). It has been established [12] that terpenoid extracts containing a complex of compounds with different structures and pharmacological activities, are stronger and more effective than an individually isolated substances. Therefore, often in certain cases, natural extracted set of terpenoids with complex composition is used.

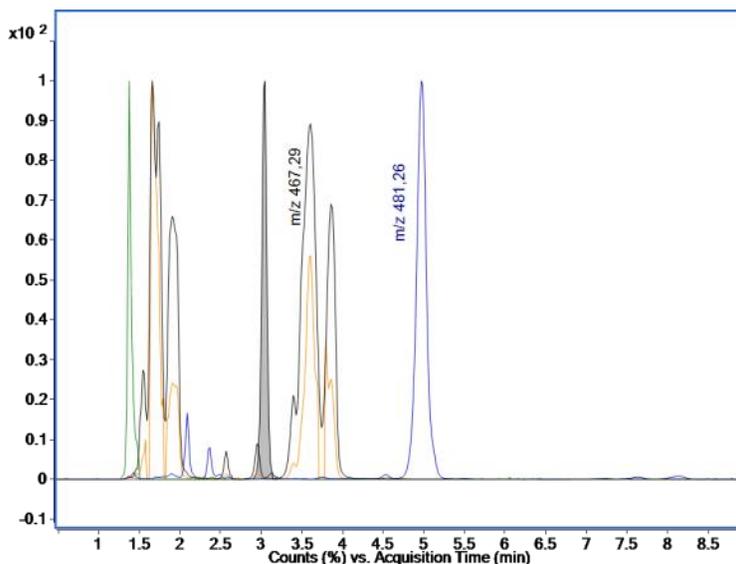


Fig. 2. Extracted ion current (EIC) chromatogram, sample 3

Table 1

Characteristics of the obtained samples

| Sample | Humidity, % | Dry residue, % | pH | Content of TTAs, % | Content of fatty acids*, % | Content of resin acids*, % |
|--------|-------------|----------------|------|--------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1 | 73.20 | 26.80 | 9.90 | 44 | 1.00 | 1.00 |
| 2 | 33.50 | 66.50 | 9.50 | 12 | 2.64 | 2.15 |
| 3 | 48.30 | 51.70 | 8.12 | 67 | 0.77 | 1.08 |
| 4 | 77.20 | 22.80 | 8.28 | <1% | 0.03 | 0.04 |
| 5 | 29.50 | 71.50 | 8.92 | 64 | 1.89 | 2.70 |

* – relatively to sample 1.

The influence of the coniferous extracts on the germination, germination energy and morphometric parameters of the grain crop sprouts was investigated. The test objects were spring wheat of the “Likamero” variety and spring barley of the “Paustian” variety. In the case of spring wheat, the experiment was carried out in 4 replications and 3 repetitions (50 plants in one Petri dish); in the case of spring barley, there were 4 replications and 1 repetition (50 plants in one Petri dish). The tests were conducted to compare them with the control (distilled water) and the “Biosil” preparation (a growth regulator, an aqueous emulsion of triterpenic acids (LLC “Alsiko-agroprom”, Moscow, Russia). The duration of one repetition was 21 days.

The seeds were treated so that the amount of the preparation introduced per 1 gram of the seeds participating in the experiment would correspond to the amount of the preparation introduced per 1 gram of the seeds treated in production conditions during seed treatment. This process was performed as follows. 1 ml of the

working solution was sprayed on 83.3 g of wheat placed in a container; then the grain was stirred with a plastic stirrer for 1 minute. 50 grains were selected and placed in Petri dishes on the filter paper that was previously moistened with 4.0 ml of distilled water. Throughout the experiment, the humidity of the filter paper was monitored, and the same amount of water was added to all the Petri dishes if required. The Petri dishes were held in darkness at a temperature of 18-20 °C.

After the third day, the germination energy was calculated, and after seven days, the germination was calculated according to [13, 14], the length of the sprouts, the number of roots, the average length of the roots and the total length of the roots were analyzed using the ImageJ program (<https://imagej.nih.gov/ij/>). The roots and sprouts were separated from the grain and dried separately; then their mass was calculated in an air-dry state. The statistical data were processed using Statistica 10 (<http://statsoft.ru/>); the nonparametric Mann-Whitney criterion was used to compare the versions.

The spring wheat seeds were also phytopathologically examined. A biological method was used (when the seeds were germinated using filter paper or the method of germination in rolls). Tapes made of filter paper 10x100 cm (± 2 cm) in sizes and tracing paper 3x100 cm (± 2 cm) in sizes were prepared in accordance with GOST 12038-84 for the examination [4]. The material was packed in envelopes and then sterilized in the autoclaving mode of 1 atm for 20 min. Before starting the phytoexpertise, the surfaces of the desktop, Petri dishes and tweezers were disinfected with alcohol (70%). The filter paper was removed from the sterilized envelopes with the tweezers and immersed into a container filled with hot distilled water (+95 °C) for a few seconds. The wet tape was laid out on the desk surface; the seeds were placed by means of the tweezers on the filter paper with the embryos down at a distance of 2÷3 cm from the upper edge of the sheet at a distance of 2 cm from each other. The wheat seeds were treated with the calculated concentrations of the samples in the specified doses. The control was the seeds treated with sterile water without adding the samples.

The seeds laid out on the paper, were covered with tracing paper moistened in boiling water, after which they were laid in rolls. The rolls were placed vertically into a sterile plastic bag to prevent drying and then were incubated in the thermostat at a temperature of 24 ± 1 °C for 7 days. The germination and the species composition of pathogens of seed infections were determined according to GOST 12044-93 [13]. The infectious agents were determined under a binocular microscope at an 8x2 magnification.

Results

The results of testing the influence of coniferous extracts on the germination, germination energy, and morphometric parameters of spring wheat seeds are presented in figure 4.

Relatively to the pure control, sample 1 led to an increase in the length of seedling sprout by 4 % and sprout mass by 26 %. The percentage of sprout mass in the total plant mass increased from 45.9 % in the control to 53.8 % in the experiment.

Also, an increase in sprout mass by 26 % and plant mass by 15 % was recorded in the experimental variant relative to the variant with “Biosil”.

Sample 2 decreased wheat sprout length by 4%, increased plant mass by 9% in the experimental variant relative to the variant with “Biosil”.

Sample 3 caused an increase in wheat sprout length relative to the pure control by 6 %, increasing also the percentage of sprout mass in the total plant mass from 45.9 % in the control to 52 % in the experiment.

The use of sample 5 led to an increase in the length of wheat sprouts by 4 % compared to the pure control.

All the variances described are statistically significant.

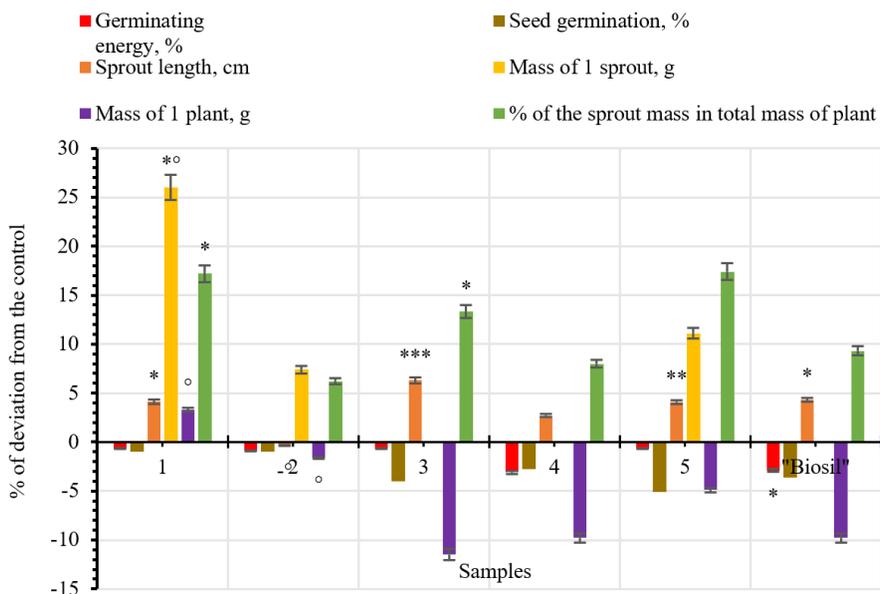


Fig. 4. The results of testing the effect of coniferous extracts on germination of “Licamero” wheat variety in relation to the control in %: 1 – sample 1; 2 – sample 2; 3 – sample 3; 4 – sample 4; 5 – sample 5. * – differences are reliable with $p < 0.05$ compared to control; ** – differences are reliable with $p < 0.01$ compared to control; *** – differences are reliable with $p < 0.001$ compared to control; ° – differences are reliable with $p < 0.05$ in comparison with “Biosil” variant

The results of testing the influence of coniferous extracts on the germination, germination energy, and morphometric parameters of the spring barley germs are presented in figure 5.

Sample 1 caused an increase in barley seed germination by 25 % and an increase in plant mass by 217 % due to sprout mass and root mass.

Sample 2 also caused an increase in mass of 1 plant (by 129 %).

Treatment of barley seeds with sample 3 caused an increase in root mass by 109 % and an increase in plant mass by 201 %.

The use of “Biosil” preparation caused an increase in root mass by 108 % and an increase in total plant mass by 201 %. A tendency to increase sprout mass and

the percentage of sprout mass in the mass of 1 plant was observed with the use of all samples.

All the variances described are statistically significant.

The results of the phytoexpertise (Table 2) of the spring wheat seeds allowed revealing the fact that the studied samples did not influence the seed germination.

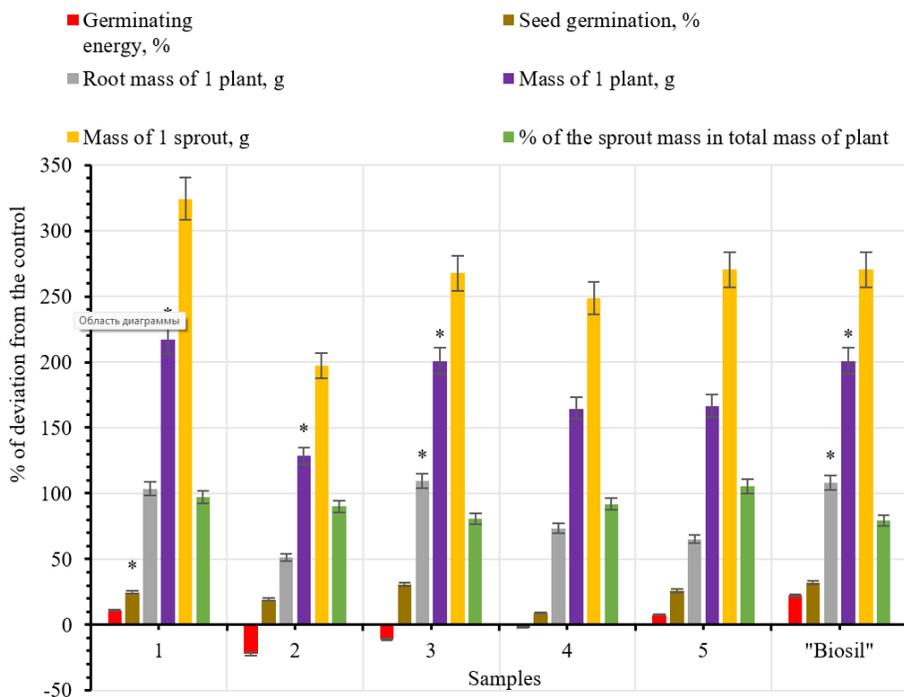


Fig. 5. The results of testing the effect of coniferous extracts on germination of barley seeds of "Paustian" variety in relation to the control in %: 1 – sample 1; 2 – sample 2; 3 – sample 3; 4 – sample 4; 5 – sample 5. * – differences are reliable with $p < 0.05$ compared to control

Table 2

Germination and infectiousness of the wheat seeds with seed infections when treated with the experimental samples (%) (n = 100)

| Experiment version | Germination | Infected seeds in total | Including | | | | |
|--------------------|--------------------------------------|-------------------------|--------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| | | | Helminthosporiosis | Fusariosis | Alternariosis | Bacteriosis | Molds |
| Control | 96.0 ^{+3.0} _{-4.7} | 43.0 ± 9.7 | 0 | 2.0 ^{+3.7} _{-1.8} | 31.0 ± 9.1 | 0 | 10.0 ^{+6.6} _{-5.5} |
| "Biosil" | 94.0 ^{+3.8} _{-5.5} | 25.0 ± 8.5* | 0 | 2.0 ^{+3.7} _{-1.8} | 17.0 ^{+8.0} _{-6.7} | 0 | 6.0 ^{+5.5} _{-3.8} |
| 1 | 96.0 ^{+3.0} _{-4.7} | 32.0 ± 9.0 | 0 | 0 | 23.0 ^{+8.5} _{-7.7} | 0 | 9.0 ^{+6.3} _{-4.8} |
| 2 | 97.0 ^{+1.7} _{-4.2} | 32.0 ± 9.0 | 0 | 0 | 28.0 ± 8.8 | 0 | 4.0 ^{+3.7} _{-2.9} |
| 3 | 91.0 ^{+4.8} _{-6.4} | 30.0 ± 9.0* | 0 | 0 | 17.0 ^{+8.0} _{-6.7} | 1.0 ^{+2.8} _{-1.0} | 12.0 ^{+7.0} _{-5.6} |
| 4 | 95.0 ^{+3.4} _{-5.1} | 42.0 ± 9.7 | 0 | 0 | 35.0 ± 9.4 | 0 | 7.0 ^{+5.8} _{-4.2} |
| 5 | 92.0 ^{+4.5} _{-6.1} | 39.0 ± 9.6 | 0 | 3.0 ^{+4.2} _{-2.4} | 23.0 ^{+8.5} _{-7.7} | 1.0 ^{+2.8} _{-1.0} | 12.0 ^{+7.0} _{-5.6} |

Note. n – sample size (pieces); * – obtained data differ reliably from the control ($p < 0.05$).

A decrease in the total infectiousness of the wheat seeds with the pathogens of seed infections when treated with “Biosil” by an average of 1.7-times was observed relatively the control and a 1.4-time decrease was noted when the seeds were treated with sample 3. There was not found the influence on the causative agents of individual diseases.

Conclusion

As a result of studying the influence of the coniferous extracts on the initial growth qualities of the spring wheat seeds of the “Likamero” variety and the spring barley of the “Paustian” variety, a positive effect of using samples 1, 3 and 5 on the length and mass of the wheat sprouts was demonstrated. Their weak depressing influence on the root system of the wheat sprouts, the stimulating influence of samples 1, 2 and 3 on the development of barley germs, was shown. Besides, sample 3 introducing contributed to reducing the overall infectiousness of the wheat seeds with the pathogens of seed infections. Samples 3 and 5 can be recommended for applying in the agricultural production of spring wheat and spring barley after determining the optimal concentrations.

References

1. Bohlmann, J., Keeling, C.I. Terpenoid biomaterials. *The Plant Journal*. 2008, 54 (4), 656–669. DOI: 10.1111/j.1365-313X.2008.03449.
2. Nazaruk, J., Borzym-Kluczyk, M. The role of triterpenes in the management of diabetes mellitus and its complications. *Phytochemistry Reviews*. 2015, 14, 675–690. DOI: 10.1007/s11101-014-9369-x
3. Patocka, J. Biologically active pentacyclic triterpenes and their current medicine significance. *Journal of Applied Biomedicine*. 2003, 1(1), 7–12. DOI: 10.32725/jab.2003.002
4. Mikova, N.M., Grishechko, L.I., Skvortsova, G.P., Kuznetsov, B.N. Tree bark polyphenols-natural precursors for the preparation of polymeric aerogels on their basis. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja*. 2017, 4, 41–51. DOI: 10.14258/jcprm.2017041840
5. Eremina, A.O., Rudkovsky, A.V., Sobolev, A.A., Taran, O.P., Chesnokov, N.V. Porous carbon materials from Siberian larch waste and Siberian fir bark for sorption of organic pollutants from aqueous solutions. *Bulletin of Tomsk State University. Chemistry*. 2019, 14, 65–78. DOI: 10.17223/24135542/14/5
6. Rudkovskiy, A.V., Eremina, A.O., Taran, O.P. Briquetted carbon sorbents based on Siberian fir bark and wood ash. *Bulletin of Tomsk State University. Chemistry*. 2021, 22, 24–37. DOI: 10.17223/24135542/22/3
7. Mikova, N.M., Fetisova, O.Y., Ivanov, I.P., Chesnokov, N.V. Study of thermochemical transformation of fir bark under conditions of its activation by potassium compounds. *Bulletin of Tomsk State University. Chemistry*. 2021, 23, 18–29 DOI: 10.17223/24135542/23/2
8. Ionin, V.A., Malyar, Y.N., Zimonin, D.V., Borovkova, V.S., Zakharchenko, A.V., Litovka, Y.A., Taran, O.P., Pavlov, I.N. Optimization of pectin extraction from Siberian fir (*Abies sibirica*) bark damaged by *Polygraphus ussuriensis* (*Polygraphus proximus*). *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja*. 2022, 4, 67–76. DOI: 10.14258/jcprm.20220412027
9. Raldugin, V.A. Fir triterpenoids and highly effective plant growth regulator based on them. *Russian Chemical Journal*. 2004, 48 (3), 84–88.

10. Raldugin, V.A., Druganov, A.G., Klimov, V.P., Shubin, A.N., Chekurov, V.M. *Method of obtaining biologically active sum of salts of triterpene acids*. Patent RU 2108107 (1998).
11. Vaganova, T.A., Kolomnikova, V.I., Kukina, T.P., Malykhin, E.V., Mitasov, M.M., Popov, S.A., Chibiryaev, A.M. *Method of obtaining biologically active sum of acids in complex extraction processing of siberian fir (Abies sibirica) woody greenery*. Patent RU 2372930 (2009).
12. Korolev, K.G., Lomovsky, O.I. *Method of obtaining biologically active sum of triterpene acids*. Patent RU 2303589 (2006).
13. Kuchin, A.V., Karmanova, L.P., Khurshkainen, T.V. *Method of isolation of biologically active sum of acids from fir woody greens*. Patent RU 2161149 (2000).
14. Karmanova, L.P., Kuchin, A.V., Kuchin, V.A. Chemical processing of fir woody greens – the basis of technologies for obtaining biologically active substances. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya (ChemChemTech)*. 2005, 48 (2), 3–11.
15. Kazakov, E.D. *Methods of grain quality assessment*. M.: Agropromizdat, 1987. 215 p.
16. Kazantseva, K.I., Gorn, E.A., Mudrikova, A.E. Method of semiquantitative determination of triterpene acids in siberian fir tree green extracts by liquid chromatography-mass spectrometry method. Patent RU 2810636 (2023).
17. Mayo, P.D., Spencer, E.Y., White, R.W. Terpenoids: IV. The structure and stereochemistry of helminthosporal. *Canadian Journal of Chemistry*. 1963, 41(12), 2996–3004. DOI: 10.1139/v63-440
18. GOST 12038–84. Seeds of agricultural crops. Methods for determining germination. M., 2011. 32 p.
19. GOST 12044–93. Seeds of agricultural crops. Methods for determining infectiousness with diseases. M., 2011. 59 p.

Information about the authors:

Romanova Margarita S. – PhD, Deputy Director for Research and Development, Siberian Research Institute of Agriculture and Peat, Head of the Laboratory of Biotechnological Methods of Crop Breeding and Seed Production (Tomsk, Russia). E-mail: estrel@yandex.ru

Savelyeva Daria A. – Academic secretary, Siberian Research Institute of Agriculture and Peat (Tomsk, Russia). E-mail: daria.a.saveleva@gmail.com

Nuzhnykh Svetlana A. – PhD, Researcher of the Plant Protection Laboratory of Siberian Botanical Garden, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: zuzelica20@gmail.com

Zakharkiva Alexandra M. – Graduate Student, Junior Researcher of the Laboratory of Research and Application of Supercritical Fluid Technologies in Agro-food biotechnologies, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: alex.zakharkiva@gmail.com

Mudrikova Alena E. – Graduate Student, Junior Researcher of the Laboratory of Physical and Chemical Methods of Analysis, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: alena.mudrikova@mail.ru

Kazantseva Ksenia I. – Graduate Student, Junior Researcher of the Laboratory of Research and Application of Supercritical Fluid Technologies in Agro-food biotechnologies, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: xenia.caz@yandex.ru

Poddubnyak Alexander N. – Director of Science, LLC “Solagift” (Tomsk, Russia). E-mail: apoddubnyak@solagift.ru

Kurzina Irina A. – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Natural Compounds, Pharmaceutical and Medicinal Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kurzina99@mail.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Сведения об авторах:

Романова Маргарита Сергеевна – кандидат биологических наук, заместитель директора по НИР, заведующая лабораторией биотехнологических методов селекции и семеноводства сельскохозяйственных культур Сибирского научно-исследовательского института сельского хозяйства и торфа – филиала СФНЦА РАН (Томск, Россия). E-mail: estrel@yandex.ru

Савельева Дарья Анатольевна – ученый секретарь Сибирского научно-исследовательского института сельского хозяйства и торфа – филиала СФНЦА РАН (Томск, Россия). E-mail: daria.a.saveleva@gmail.com

Нужных Светлана Анатольевна – кандидат биологических наук, научный сотрудник лаборатории защиты растений Сибирского ботанического сада Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: zuzelica20@gmail.com

Захаркина Александра Михайловна – аспирант, младший научный сотрудник лаборатории исследования и применения сверхкритических флюидных технологий в агропищевых биотехнологиях Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: alex.zakharkiva@gmail.com

Мудрикова Алена Евгеньевна – аспирант, младший научный сотрудник лаборатории исследования и применения сверхкритических флюидных технологий в агропищевых биотехнологиях Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: alena.mudrikova@mail.ru

Казанцева Ксения Игоревна – аспирант, лаборант лаборатории исследования и применения сверхкритических флюидных технологий в агропищевых биотехнологиях Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: alena.mudrikova@mail.ru

Поддубняк Александр Николаевич – директор по науке ООО «Солагифт» (Томск, Россия). E-mail: apoddubnyak@solagift.ru

Курзина Ирина Александровна – доктор физико-математических наук, доцент, заведующая кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kurzina99@mail.ru

Вклад авторов: *все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The article was submitted 20.01.2025; accepted for publication 04.04.2025
Статья поступила в редакцию 20.01.2025; принята к публикации 04.04.2025*

Научная статья

УДК 543.427.34

doi: 10.17223/24135542/37/8

Особенности определения состава палладиевых минеральных фаз микронных размеров методами электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа

**Александр Владимирович Николаев¹,
Александр Львович Финкельштейн², Ольга Юрьевна Белозерова³,
Алексей Сергеевич Мехоношин⁴**

¹ АО «Иргиредмет», Иркутск, Россия

^{1, 2, 3, 4} Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения
Российской академии наук, Иркутск, Россия

¹ odinszova@Yandex.ru

² finkel@igc.irk.ru

³ obel@igc.irk.ru

⁴ mekhonos@igc.irk.ru

Аннотация. Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) является основным методом определения состава минеральных фаз микронных размеров, содержащих палладий, в рудах и рудопоявлениях. В работе проведено исследование факторов, влияющих на правильность определения при РСМА состава микронных включений минеральных палладиевых фаз (майченерита (PdTeBi), фрудита (PdBi₂) и некоторых других) в матрицах халькопирита, пентландита. Измерения проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) MIRA 3 LMN (TESCAN) с энергодисперсионным спектрометром и на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8200 (JEOL) с кристалл-дифракционными спектрометрами. Были выполнены оценки возможности уменьшения размера области локального анализа при уменьшении ускоряющего напряжения до 15 и 10 кВ по сравнению с рекомендуемым производителем MIRA 3 (TESCAN) 20 кВ. Внимание уделено оценке области генерации характеристического рентгеновского излучения Pd, размеры которой позволяют применять апробированные методы коррекции аналитического сигнала, разработанные для «массивных» объектов. Показано, что минеральные частицы палладиевых фаз можно считать «массивными», если их размеры составляют более 5,2 мкм при ускоряющем напряжении 20 кВ, 3,2 мкм при 15 кВ, 2,6 мкм при 10 кВ. Оценка эффекта флуоресценции элементов Fe, Ni, Cu, содержащихся также в окружающей частицу сульфидной матрице, показала, что присутствие аналитического сигнала этих элементов не означает их присутствия в виде примеси в частицах даже в случае, если их размеры больше упомянутых размеров «массивных» частиц. Сравнение определений по линиям K- и L-серий характеристического излучения элементов Fe, Ni, Cu позволяет судить о содержании этих элементов в виде примеси в палладиевой фазе. Для оценки неопределенности состава микронных включений палладиевых фаз были сопоставлены результаты определения на СЭМ MIRA 3 и микроанализаторе JXA 8200. Эти приборы используют различные методы реги-

страции рентгеновского излучения и коррекции аналитического сигнала. Неопределенность содержаний составляет 1,2–1,8 мас. % при уровне содержания Pd ≈ 20 мас. %, Bi ≈ 80 мас. %, Te ≈ 30 мас. %, Оценки неопределенности практически не зависели от ускоряющего напряжения для СЭМ MIRA 3 (10, 15 или 20 кВ).

Ключевые слова: сканирующая электронная микроскопия, электронно-зондовый рентгеноспектальный микроанализ, минеральные фазы палладия, микровключения

Благодарности: Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по проекту № 0284-2021-0005 «Развитие методов исследования химического состава и структурного состояния природных и техногенных сред в науках о Земле». Измерения выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования «Изотопно-геохимические исследования» ИГХ СО РАН.

Для цитирования: Николаев А.В., Финкельштейн А.Л., Белозерова О.Ю., Мехоношин А.С. Особенности определения состава палладиевых минеральных фаз микронных размеров методами электронно-зондового рентгеноспектального микроанализа // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 37. С. 111–128. doi: 10.17223/24135542/37/8

Original article

doi: 10.17223/24135542/37/8

Features of determining the composition of micro-sized palladium minerals using electron probe X-ray microanalysis

**Alexander V. Nikolaev¹, Alexander L. Finkelshtein²,
Olga U. Belozerova³, Alexey S. Mekhonoshin⁴**

¹ *Irgiredmet JSC, Irkutsk, Russia*

^{1, 2, 3, 4} *Vinogradov Institute of Geochemistry of the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia*

¹ *odinszova@Yandex.ru*

² *finkel@igc.irk.ru*

³ *obel@igc.irk.ru*

⁴ *mekhonos@igc.irk.ru*

Abstract. Electron probe X-ray microanalysis (EPMA) is the main method for determining the composition of micron-sized mineral phases containing palladium in ores and ore occurrences. This work is devoted to the study of factors influencing the correct determination of the composition of inclusions of mineral palladium phases (michenerite (PdTeBi), frudite (PdBi₂) and some others) in chalcopyrite and pentlandite matrices. The measurements were made with the use of a MIRA 3 LMH (Tescan) scanning electron microscope equipped with an energy-dispersive spectrometer and a JXA-8200 (JEOL) microanalyzer equipped with wavelength-dispersive spectrometers. Estimates were made of the possibility of reducing the size of the local analysis region by reducing the accelerating voltage to 15 and 10 kV, compared to the manufacturer's recommended MIRA 3 (TESCAN) of 20 kV. It has been shown that mineral particles of palladium phases can be considered as a “massive” if their sizes are more than 5.2 μm at an accelerating voltage of 20 kV; 3.2 μm at 15 kV; 2.6 μm at 10 kV. Assessments have been obtained for the generation region of characteristic X-ray Pd, the dimensions of which allow the use of proven analytical signal correction methods developed for “massive”

objects. An assessment of the fluorescence effect of the elements Fe, Ni, Cu, also contained in the sulfide matrix surrounding the particle, showed that the presence of an analytical signal of these elements does not mean their presence as an impurity in the particles, even if their sizes are larger than the mentioned sizes of “massive” particles. Comparison of the results of determining the elements Fe, Ni, Cu using X-ray lines of the K- and L-series allows us to conclude about the content of these elements in the form of impurities in the palladium phase. To assess the uncertainty in the composition of micron inclusions of palladium phases, the results of determination with a MIRA 3 SEM and with a JXA 8200 microanalyzer were compared. These instruments use different methods for measuring X-ray radiation and methods correction of the analytical signal. The uncertainty of contents is 1.2-1.8%, wt. at a content level of Pd \approx 20%, Bi \approx 80%, Te \approx 30%, wt. The uncertainty estimates were almost independent of the accelerating voltage for the MIRA 3 SEM (10, 15 or 20 kV).

Keywords: scanning electron microscopy, electron probe X-ray spectral microanalysis, mineral phases of palladium, microinclusions

Acknowledgments: The study was carried out as part of the state assignment for project No. 0284-2021-0005 “Development of methods for studying the chemical composition and structural state of natural and technogenic environments in the Earth sciences.” The measurements were carried out using the equipment of the Center for Collective Use of “Isotope-Geochemical Research” of the Institute of Geochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

For citation: Nikolaev, A.V., Finkelshtein, A.L., Belozerova, O.U., Mekhonoshin, A.S. Features of determining the composition of micro-sized palladium minerals using electron probe X-ray microanalysis. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 37, 111–128. doi: 10.17223/24135542/37/8

Введение

Оценка состава минеральных включений микронных размеров, содержащих палладий и другие элементы платиновой группы (ЭПГ), в рудах и рудопроявлениях является необходимым этапом выявления закономерностей проявления повышенных содержаний палладия и других ценных минеральных компонентов в рудных телах [1–3]. Для определения состава фаз микронных размеров широко используются метод сканирующей электронной микроскопии в сочетании с полупроводниковым детектором рентгеновского излучения (СЭМ ЭД) и электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ с кристалл-дифракционными каналами регистрации рентгеновского спектра (РСМА) [4, 5]. Преимущества и ограничения методов СЭМ ЭД и РСМА подробно рассмотрены в работе [6]. При определении методами РСМА или СЭМ ЭД состава включений, размер которых сопоставим с областью генерации анализируемого рентгеновского излучения (1–5 мкм в зависимости от условий возбуждения), аналитический сигнал содержит сигналы элементов включения и элементов окружающей сульфидной или силикатной матрицы. Это приводит к трудностям идентификации принадлежности примесей элементов исследуемой микрофазе или окружающей матрице. Размеры области генерации рентгеновского излучения зависят

от таких параметров, как ускоряющее напряжение, размер фокусируемого электронного пучка, средний атомный номер облучаемой области поверхности. В литературе для уменьшения размера области локального анализа рекомендуют работу при пониженном ускоряющем напряжении электронного пучка (например, 5 кВ [7, 8]), меньшем рекомендуемого производителями оборудования (15–25 кВ). Уменьшение ускоряющего напряжения требует перенастройки программного обеспечения количественного анализа.

В работе [9] предложен способ оценки содержания в частицах, имеющих размер, сопоставимый или меньший области генерации рентгеновского излучения, основанный на корреляции содержания элемента в частице и содержания элементов окружающей матрицы, что позволяет оценить содержание серебра, золота во включении, когда оно не содержит элементы матрицы. Однако частицы минералов палладия часто содержат элементы матрицы; например, Ni встречается в частицах палладиевых фаз и в окружающей матрице минерала пентландита [10–12].

Пожалуй, единственным способом оценки правильности в частицах микронных размеров остается близость суммы определяемых компонентов к 100% [13]. Такая оценка, однако, не может быть удовлетворительной, если не установлена принадлежность примесей частице или матрице. Несмотря на многочисленные публикации, посвященные анализу палладиевых фаз, в геологической литературе, например [14–17], погрешность определения палладия во включениях остается неопределенной.

Настоящая работа посвящена оценке факторов, влияющих на определение содержания палладия и сопутствующих элементов в соединениях с висмутом, теллуrom, сурьмой во включениях микронных размеров в сульфидной окружающей матрице.

Объекты исследования

Объектами изучения являлись включения майченерита (PdTeBi), фрудита (PdBi_2) и некоторых других фаз палладия в матрицах сульфидных минералов, таких как халькопирит, пирротин, пентландит, а также в матрице диопсида (минерала группы пироксенов) в образцах горных пород мало-сульфидного горизонта месторождения Медек Йиско-Тагульской платинометальной провинции [18]. Препараты для изучения были изготовлены в виде аншлифов из образцов горной породы и отобраны с помощью оптического микроскопа.

Аппаратура и методы анализа

Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования «Изоотно-геохимические исследования» ИГХ СО РАН – сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMN (TESCAN, Чехия) и рентгеноспектральном электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe JXA-8200 (JEOL Ltd, Япония).

В режиме сканирующего электронного микроскопа во вторичных (SE) и обратно рассеянных электронах (BSE) изучены поверхность, форма исследуемых включений, оценены их размеры и распределение в матрице сульфидных минералов.

Идентификация элементного состава включений и основной окружающей матрицы была проведена на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 с помощью системы микроанализа AztecLive Advanced Ultim Max 40 с беззотным энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) (Oxford Instruments Analytical Ltd., Великобритания). Измерения выполнены при разных ускоряющих напряжениях 10, 15, 20 кВ и диаметре пучка 310, 180, 100 нм соответственно, поглощенном токе 4,4–4,6 нА. Анализ выполнен в ручном режиме набором спектров в точках с координатами в центральной области включений и матрицы рядом с включениями. Области анализа выбраны в режиме BSE. Анализ включений и основной матрицы проведен при увеличениях от $\times 1\ 690$ до $\times 18\ 130$.

Спектры обработаны с помощью программного обеспечения аналитического комплекса Aztec. Метод матричной коррекции системы микроанализа Aztec не документирован в описании программного обеспечения (из частной переписки следует, что в системе Aztec используется модификация метода ХРР).

Для расчета содержаний использованы заводская стандартизация и пользовательская стандартизация с использованием образцов сравнения из чистых металлов, сульфидных минералов известного состава, аттестованных как стандартные образцы предприятий (СОП) в Институте геологии и минералогии имени В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН, Новосибирск). Использовали следующие СОП: чистые металлы для элементов Pd, Te, Bi; пирит FeS₂ для Fe, S; халькопирит CuFeS₂ для Cu; сплав FeNiCo для Co, Ni. При ускоряющих напряжениях 15, 20 кВ для элементов Fe, S, Co, Ni, Cu в качестве аналитических использовали K α -линии, для Pd, Te – L α -линии, для Bi – M α -линию. При ускоряющем напряжении 10 кВ для определения Cu была использована CuL α -линия.

Количественный анализ состава включений был проведен на рентгено-спектральном микроанализаторе Superprobe JXA-8200 с помощью волновых дисперсионных (кристалл-дифракционных) спектрометров (ВДС). Измерения выполнены при ускоряющих напряжениях 10 и 20 кВ, токе зонда 20 нА, диаметре зонда 1 мкм. При ускоряющем напряжении 10 кВ регистрация интенсивностей аналитических L α -линий для элементов Fe, Co, Ni, Cu была выполнена с использованием кристалла-анализатора TAP, для Pd использован кристалл PETJ, для Te – кристалл LIFH. Для SK α - и BiM α -линий использовали кристалл PETJ. При ускоряющем напряжении 20 кВ регистрация интенсивностей аналитических K α -линий для элементов Fe, Co, Ni была выполнена с использованием кристалла-анализатора LIF, для CuK α -линии использовали кристалл LIFH, для SK α -линии – кристалл PETJ. Регистрация интенсивностей аналитических L α -линий Pd была выполнена с использованием кристалла-анализатора PETJ, для TeL α -линии – LIFH, BiM α -линию

регистровали с помощью кристалла РЕТЖ. Экспозиция измерения на пике аналитической линии составляла 10 с, в позициях фона измерение составляло 5 с с обеих сторон от пика линии. Расчет поправочных факторов на матричные эффекты и содержаний определяемых элементов выполнен методом ZAF-коррекции в программном обеспечении количественного анализа микроанализатора Superprobe JXA-8200. В качестве образцов сравнения использовали упомянутые ранее СОП.

Результаты и обсуждение

Оценка размера области генерации анализируемого излучения.

На рис. 1 приведены изображение частицы PdSn в матрице халькопирита (см. рис. 1, б) и результаты измерения на СЭМ ЭД MIRA 3 интенсивности PdL α -линии вдоль трека, пересекающего границу частицы и матрицы CuFeS $_2$ (см. рис. 1, а) при ускоряющих напряжениях 20, 15 и 10 кВ. Результаты измерения интенсивности нормированы на максимальную интенсивность в частице.

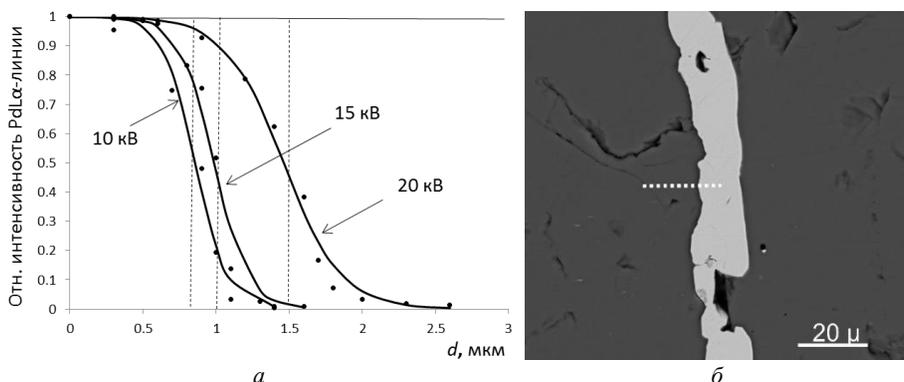


Рис. 1. Оценка области генерации рентгеновского излучения PdL α -линии: а – интенсивность линии PdL α в зависимости от удаленности фокуса пучка электронов от центра частицы; б – изображение в обратно рассеянных электронах частицы PdSn в матрице халькопирита

Пунктирные линии на рис. 1, а приблизительно соответствуют границе частицы для трех различных треков при различном напряжении. Точки соответствуют результатам измерения, сплошные кривые – аппроксимация гладкой функцией гиперболического синуса. Приведенные зависимости интенсивности от расстояния вдоль трека (d) позволяют оценить размер области генерации анализируемого рентгеновского излучения Pd. Линейный размер области генерации (D) соответствует расстоянию от точки с максимальной интенсивностью до точки с минимальной интенсивностью, близкой к нулю. Измеренные таким образом размеры области генерации представлены в табл. 1.

В табл. 1 приведены оценки области генерации в приближении точечного электронного зонда бесконечно малого размера, рассчитанные по формуле

Кастена [7] и по формуле, предложенной в работе [19] для чистого палладия. Атомный номер Pd(46) не слишком отличается от атомного номера Sn(52), также содержащегося во включении, и расчетные оценки области генерации для Pd и Sn отличаются менее чем на 10% отн. В таблице также приведены данные расчетов методом Монте-Карло по алгоритму, описанному в [19]. Расчеты выполнены для энергии электронов, превышающей критическую энергию возбуждения PdL α -линии 3,173 кэВ. Результаты расчетов методом Монте-Карло удовлетворительно согласуются с расчетами по формулам. В нижней строке таблицы приведен диаметр пучка при соответствующем ускоряющем напряжении на СЭМ MIRA 3. Суммарный расчетный размер области генерации с учетом диаметра пучка приближается к измеренному. Измеренный размер области генерации больше рассчитанного в приближении точечного зонда, в особенности при ускоряющем напряжении 10 кВ. Заводские настройки СЭМ MIRA 3 предполагают работу при напряжении 20 кВ, обеспечивающем лучшие условия фокусировки электронного пучка. Это может служить объяснением увеличения различия между измеренной и расчетной областью генерации с уменьшением ускоряющего напряжения.

Таблица 1

Оценка размера области генерации PdL α -линии для частицы PdSn

| Ускоряющее напряжение | 20 кВ | 15 кВ | 10 кВ | Оценка погрешности |
|----------------------------|-------|-------|-------|--------------------|
| Измерения D , мкм | 2,6 | 1,6 | 1,3 | 15%, отн. |
| Расчет, формула [19], мкм | 1,9 | 1,2 | 0,6 | |
| Расчет, М-К [19], мкм | 2,2 | 1,3 | 0,7 | 5%, отн. |
| Расчет, формула [7], мкм | 2,0 | 1,2 | 0,5 | |
| Диаметр пучка, D_e , мкм | 0,1 | 0,18 | 0,30 | |

Частицу можно считать «массивной», если ее размер превышает двукратный размер области генерации, и частицы такого размера обеспечивают лучшую точность определения состава, поскольку методы матричной коррекции разработаны в предположении «массивного» образца. Таким образом, надежными можно считать определения содержания Pd в частицах минералов, содержащих Pd, Sb, Te, размер которых составляет более 5,2 мкм при напряжении 20 кВ, более 3,2 мкм при 15 кВ и более 2,6 мкм при 10 кВ. Уменьшение ускоряющего напряжения не приводит к ожидаемому, рассчитанному по приведенным в литературе формулам [7, 19] уменьшению размера области локального анализа. Для частиц размером менее упомянутого выше в спектре практически всегда будут присутствовать линии элементов матрицы, окружающей частицу, вследствие возбуждения электронами, не поглощенными в частице.

Флуоресцентное излучение

Флуоресцентное излучение элементов окружающей матрицы, которое возбуждается тормозным и характеристическим излучением, возникшим в частице [4, 5], будет присутствовать в спектре включения, размер которого

превышает размер области генерации. Так, например, при определении состава включения Pd_xSb_y в веществе матрицы минерала пентландита $(FeNi)_9S_8$ (рис. 2) тормозное излучение, возникающее в частице, будет возбуждать флуоресценцию элементов матрицы Fe, Ni и S. Длина свободного пробега рентгеновского фотона тормозного спектра с энергией 10 кэВ (соответствует половине величины ускоряющего напряжения 20 кВ) в веществе частицы и веществе матрицы пентландита составляет приблизительно 10–15 мкм, и это излучение будет испускаться частицей, возбуждать флуоресценцию элементов Ni, Fe и S и регистрироваться детектором. Это обстоятельство осложняет идентификацию принадлежности примесей данных элементов во включении или окружающей матрице. Доля флуоресцентного излучения, возбужденная тормозным излучением, по оценкам авторов [4, 5], составляет, например, 2–5% отн. для чистого Ni или Fe.

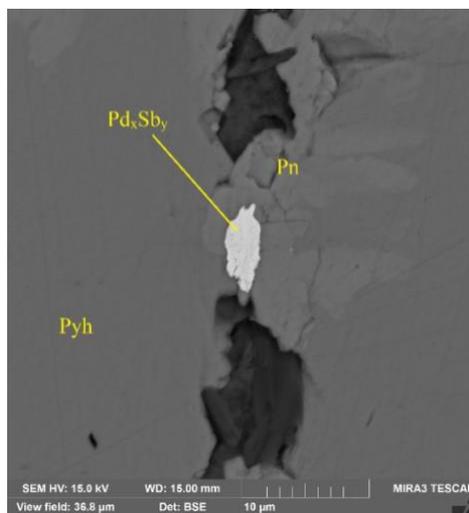


Рис. 2. Изображение в обратно рассеянных электронах частицы, содержащей Pd и Sb (Pd_xSb_y) в матрице пентландита (Pn); Pyh – пирротин

В табл. 2 приведены результаты определения состава частицы Pd_xSb_y , размером приблизительно 9×5 мкм, окруженной матрицей пентландита, изображение которой приведено на рис. 2. Измерения выполнены на СЭМ MIRA 3 при 20 кВ. В таблице приведены диапазоны содержания элементов, определенные в 9 точках внутри области частицы, оценки среднего содержания, коэффициенты корреляции (R) между содержанием Pd и содержаниями других обнаруженных элементов, а также нормированный состав без учета элементов матрицы. Следует отметить, что нормированный состав частицы близок к составу стехиометрической фазы Pd_5Sb_2 (Stibiopalladinite [20]), упоминаемой в литературе [2, 21–23]. Оценки эффекта флуоресценции, возбужденной тормозным излучением, в приближении гомогенного образца по выражениям, подобным описанным в монографии [4], приводят к оценке величины эффекта для Ni – 3%, для Fe – 5%, для S – 1,5%, отн. Эти величины

сопоставимы с уровнем «обнаруживаемых» содержаний элементов матрицы в частице (см. табл. 2). Таким образом, принадлежность этих элементов примесям в частице не может быть надежно установлена. Кроме этого, высокие отрицательные коэффициенты корреляции между «обнаруженными» содержаниями элементов матрицы пентландита (Ni, Fe, S) и Pd также свидетельствуют, что эти элементы не входят в состав частицы.

Таблица 2

Результаты определения состава частицы Pd_xSb_y

| Элемент | Диапазон содержаний, мас. % | Среднее содержание, мас. % | R | Нормированные содержания, мас. % | Стехиометрический состав, мас. % |
|---------|-----------------------------|----------------------------|---------|----------------------------------|----------------------------------|
| Pd | 55,1–68,2 | 63,3 | 1 | 68,5 ± 0,4 | 68,6 |
| Sb | 24,9–31,7 | 29,4 | 0,9977 | 31,5 ± 0,4 | 31,4 |
| Ni | 0,33–4,02 | 1,3 | -0,9519 | | |
| Fe | 2,4–9,6 | 4,4 | -0,9611 | | |
| S | 0,47–6,3 | 2,4 | -0,9907 | | |

Идентифицировать примеси таких элементов как Fe, Cu, Ni, позволяет использование в качестве аналитических линий K- и L-серий этих элементов, доступных для определения содержаний на кристалл-дифракционных спектрометрах JXA 8200. Энергии излучения L-серии Fe, Cu, Ni меньше 1 кэВ, такое излучение практически полностью поглощается в слое вещества менее 1 мкм, и эффект флуоресценции и «подсветка» излучением матрицы, находящейся под частицей, существенно подавлены. В качестве примера в табл. 3 представлены результаты определения содержаний элементов во включении, содержащем Pd, Te, Bi, в окружении сульфидной (халькопирит) и силикатной матрицы (диопсид) (рис. 3). После знака «±» в табл. 3 приведено стандартное отклонение определений в 12 различных точках поверхности включения. Содержания серы и других элементов были на уровне или менее нижнего предела определения 0.1 мас. %.

Таблица 3

Содержания элементов во включении палладиевой фазы, определенные при 20 кВ на микроанализаторе JXA 8200

| Элемент | Массовая доля, % / аналитическая линия | |
|---------|--|--|
| | Аналитические K α -линии для элементов Ni, Cu, Fe | Аналитические L α -линии для элементов Ni, Cu, Fe |
| Pd | 20,07 ± 0,37 | 20,40 ± 0,43 |
| Te | 29,82 ± 0,42 | 29,68 ± 0,67 |
| Bi | 47,94 ± 0,98 | 47,49 ± 0,81 |
| Ni | 2,07 ± 0,15 | 1,98 ± 0,39 |
| Cu | 0,62 ± 0,37 | 0,11 ± 0,19 |
| Fe | 0,66 ± 0,35 | 0,21 ± 0,36 |
| Сумма | 101,1 | 99,9 |

Из табл. 2 видно, что при определении с использованием в качестве аналитических K α -линий спектра обнаруживаются примеси Cu и Fe. Однако

при использовании в качестве аналитических $L\alpha$ -линий содержания Cu и Fe уменьшаются в несколько раз, и уровень содержания меньше погрешности определения и вблизи нижнего предела $0,1$ мас. %. Таким образом, присутствие элементов Cu и Fe в виде примесей в рассматриваемой фазе, содержащей палладий, не является надежно установленным. Содержания Ni , определенные с использованием линий K - и L -серий, близки ($2,07$ и $1,98$ мас. %), и это свидетельствует о присутствии данного элемента во включении.



Рис. 3. Изображение в обратно рассеянных электронах частицы, содержащей Pd , Te , Bi , в матрице халькопирита, а также в ассоциации с диопсидом

Калибровка системы микроанализа Aztec MIRA 3.

В системе микроанализа Aztec предустановлена заводская калибровка количественного анализа при ускоряющем напряжении 20 кВ, но также система позволяет создавать пользовательские калибровки для выбранных ускоряющих напряжений. Для оценки возможности уменьшения размера области локального анализа мы выполнили калибровку системы с помощью СОП, упомянутых ранее, при ускоряющих напряжениях 10 , 15 и 20 кВ. Отметим, что при использовании заводской калибровки при ускоряющих напряжениях 10 и 15 кВ оценки содержания в СОП чистых элементов (Pd , Sb , Te , Bi) были в диапазоне 90 – 103 мас. %, следовательно, использование заводской калибровки для таких напряжений приводит к неудовлетворительным результатам.

В табл. 4 и 5 представлены результаты определения содержания в СОП и образце халькопирита (CuFeS_2), использованных для калибровки системы микроанализа Aztec MIRA 3, чистых элементов (Pd, Sb, Te, Bi). Приведены сравнение результатов определения для заводской и пользовательской калибровок при 20 кВ и результаты определения для пользовательских калибровок при 15 и 10 кВ. После знака «±» в таблицах показаны стандартные отклонения, рассчитанные для 5–7 измерений в различных точках на образце. Стандартные отклонения измерений в 2–3 раза меньше отклонений измеренных содержаний от содержаний в чистых веществах. Отклонение результатов определения содержаний от содержаний в образцах чистых элементов для заводской калибровки составляет 0,7–6 мас. %. Для пользовательской калибровки эти отклонения меньше 1,8 мас. %, и их зависимость от напряжения не прослеживается. Различие между результатами определения содержаний элементов в халькопирите и содержаниями, рассчитанными из стехиометрии минерала, почти везде < 0,5%, в одном случае для Fe при 10 кВ различие составляет 0,6%.

Таблица 4

Содержания элементов в СОП чистых веществ, измеренные при различных ускоряющих напряжениях на СЭМ ЭД Aztek MIRA 3, мас. %

| Режимы измерений | | Чистые элементы, линии | | | |
|-----------------------------|-------|------------------------|----------------|----------------|----------------|
| | | Sb, L α | Te, L α | Bi, M α | Pd, L α |
| Заводская калибровка, 20 кВ | | 97,5 ± 0,3 | 93,9 ± 0,6 | 99,2 ± 0,8 | 97,9 ± 0,4 |
| Пользовательские калибровки | 20 кВ | 98,2 ± 0,3 | 99,6 ± 0,6 | 99,9 ± 0,8 | 100,3 ± 0,4 |
| | 15 кВ | 100,4 ± 0,3 | 101,5 ± 0,2 | 101,7 ± 1,1 | 101,8 ± 0,4 |
| | 10 кВ | 101,5 ± 0,3 | 101,8 ± 0,3 | 101,0 ± 0,4 | 100,8 ± 0,6 |

Таблица 5

Содержания элементов в СОП халькопирита, измеренные при различных ускоряющих напряжениях на СЭМ ЭД Aztek MIRA 3, мас. %

| | Элементы минерала халькопирита, линии / Массовая доля, % | | | |
|-----------------------------|--|----------------|----------------|-------|
| | S, K α | Fe, K α | Cu, K α | Сумма |
| Содержания, стехиометрия | 34,94 | 30,43 | 34,62 | 100,0 |
| Заводская калибровка, 20 кВ | 34,64 ± 0,15 | 30,67 ± 0,17 | 34,12 ± 0,15 | 99,4 |
| Пользовательская, 20 кВ | 35,30 ± 0,15 | 30,38 ± 0,16 | 34,77 ± 0,15 | 100,4 |
| Пользовательская, 15 кВ | 34,77 ± 0,15 | 30,49 ± 0,15 | 34,37 ± 0,36 | 99,6 |
| Пользовательская, 10 кВ | 35,11 ± 0,09 | 31,04 ± 0,19 | 35,14 ± 0,18 | 101,5 |

Для оценки неопределенности состава включений были сопоставлены результаты определения содержаний на различной аппаратуре – СЭМ ЭД MIRA 3 с системой Aztec и JXA 8200 с кристалл-дифракционными каналами. Как упоминалось ранее, приборы MIRA 3 и JXA 8200 имеют различное программное обеспечение количественного анализа.

В табл. 6 приведены результаты определения содержаний в частице фрудита (PdBi_2) (размер ~ 5 × 10 мкм), обнаруженной в изучаемых образцах в окружении минерала халькопирита (рис. 4).

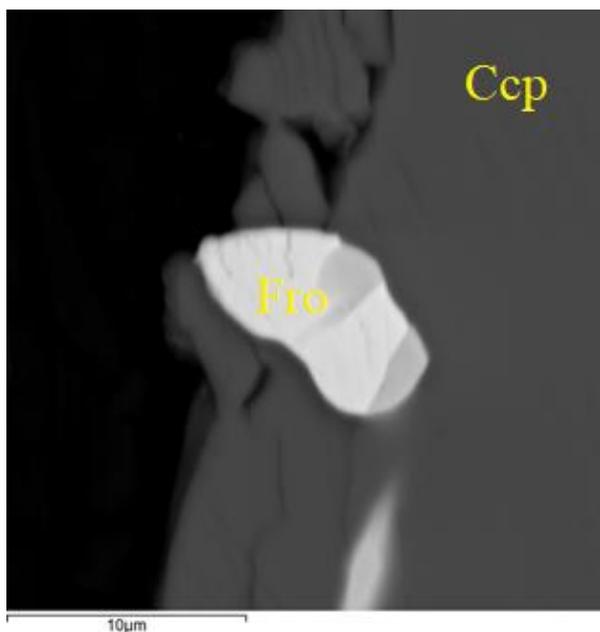


Рис. 4. Изображение в обратно рассеянных электронах частицы фрудита (Fro) в окружении минерала халькопирита (Csp)

Таблица 6

Результаты определения содержаний в зерне стехиометрического состава PdBi₂ при ускоряющих напряжениях 10, 15 и 20 кВ

| Условия измерений / измеряемый элемент, мас. % | Pd, мас. % | Bi, мас. % | Сумма | |
|--|----------------------------|--------------|--------------|--------|
| Стехиометрический состав PdBi ₂ | 20,29 | 79,71 | 100 | |
| Микроанализатор JXA 8200, 20 кВ | Содержание | 19,60 ± 0,07 | 83,17 ± 0,33 | 102,78 |
| | Нормированный состав | 19,07 | 80,93 | 100 |
| | Отклонение от стехиометрии | -1,22 | 1,22 | |
| СЭМ ЭД MIRA 3, 20 кВ | Содержание | 22,63 ± 0,16 | 79,79 ± 0,20 | 102,42 |
| | Нормированный состав | 22,09 | 77,91 | 100 |
| | Отклонение от стехиометрии | 1,8 | -1,8 | |
| СЭМ ЭД MIRA 3, 15 кВ | Содержание | 22,15 ± 0,17 | 80,76 ± 0,19 | 102,91 |
| | Нормированный состав | 21,52 | 78,48 | 100 |
| | Отклонение от стехиометрии | 1,23 | -1,23 | |
| СЭМ ЭД MIRA 3, 10 кВ | Содержание | 22,27 ± 0,46 | 80,48 ± 0,28 | 102,75 |
| | Нормированный состав | 21,67 | 78,33 | 100 |
| | Отклонение от стехиометрии | 1,38 | 1,38 | |

Состав частицы близок к составу стехиометрической фазы минерала фрудита PdBi₂. Обнаруженные содержания Fe и Cu на уровне 1,5 мас. % при определении по K α -линиям рентгеновского спектра и менее 0,5 мас. % при определении по L-линиям были исключены из расчета состава частицы. В таблице приведены содержания, усредненные по четырем измерениям в различных точках частицы, и оценки стандартного отклонения. Показаны

также нормированные значения содержаний и отклонения от содержаний, рассчитанные из стехиометрии минерала $PdBi_2$. Отклонения от стехиометрического состава составляют 1,2–1,8 мас. %, и знак отклонения различен для случаев определения на микроанализаторе JXA 8200 и СЭМ MIRA 3. Методы матричной коррекции программного обеспечения обоих приборов приводят приблизительно к одинаковой абсолютной систематической погрешности для рассматриваемого вещества и условий определения. Как и ожидалось на основании приведенных выше оценок области генерации рентгеновского излучения, уменьшение ускоряющего напряжения не приводит к улучшению правильности определения для частицы размером более 5 мкм.

В табл. 7 приведены результаты определения содержаний в группе частиц (размер $\sim 5 \times 10$ мкм) в окружении минералов халькопирита и диопсида (рис. 5).

Таблица 7

Результаты определения содержаний в группе частиц, содержащих Pd, Te, Bi, Ni, при ускоряющих напряжениях 10, 15 и 20 кВ

| Условия измерений | Pd La | Te La | Bi Ma | Ni Ka | Сумма |
|---------------------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------|
| Микрозонд JXA 8200, 20 кВ | 20,07 ± 0,37 | 29,82 ± 0,42 | 47,94 ± 0,98 | 2,07 ± 0,15 | 99,90 |
| СЭМ ЭД MIRA 3, 20 кВ | 21,72 ± 0,34 | 30,89 ± 0,65 | 46,20 ± 0,87 | 1,98 ± 0,18 | 100,78 |
| СЭМ ЭД MIRA 3, 15 кВ | 21,37 ± 0,13 | 30,50 ± 0,63 | 46,81 ± 0,74 | 2,04 ± 0,13 | 100,72 |
| СЭМ ЭД MIRA 3, 10 кВ | 21,72 ± 0,47 | 30,69 ± 0,69 | 46,27 ± 0,95 | 1,44 ± 0,15 | 100,12 |
| Среднее для СЭМ MIRA 3 | 21,60 | 30,69 | 46,43 | 1,82 | 100,54 |
| Разность (СЭМ и JXA 8200) | 1,53 | 0,87 | -1,51 | -0,25 | |

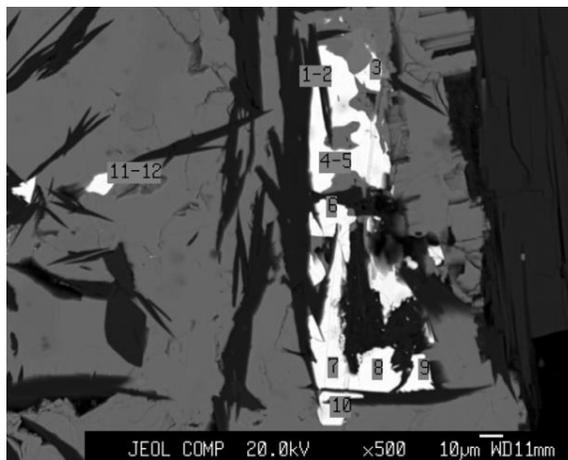


Рис. 5. Изображение в обратно рассеянных электронах группы частиц, содержащих Pd, Te, Bi и Ni в матрице халькопирита и диопсида

Определения выполнены на микроанализаторе JXA 8200 и СЭМ ЭД MIRA 3 при ускоряющих напряжениях 10, 15, 20 кВ в 12 различных точках и частях группы включения. Приведены средние значения содержаний и

оценки стандартного отклонения. В соответствии с рекомендациями раздела, касающегося определения области генерации анализируемого излучения, измерения выполнены как можно дальше от края частиц. Результаты определения содержаний Pd, Te, Bi при различных напряжениях на СЭМ MIRA 3 отличаются незначимо в сравнении со стандартным отклонением определений. Систематическое расхождение между определениями на микроанализаторе JXA 8200 и СЭМ MIRA 3 значимо больше стандартного отклонения отдельных определений и составляет $\approx 1,5$ мас. % для Pd, Bi и $\approx 0,9$ мас. % для Te.

Заключение

Выполненная экспериментальная оценка области генерации характеристического рентгеновского излучения PdL α -линии в частице фазы PdSn в сульфидной окружающей матрице показала, что «массивными» частицами, для которых применимы методы матричной коррекции, следует считать частицы, характерный размер которых составляет более 5,2 мкм при ускоряющем напряжении 20 кВ, более 3,2 мкм при 15 кВ, более 2,6 мкм при 10 кВ. Показано, что расчетные оценки размера области генерации по простым формулам, предложенным в работах [7, 19], находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными оценками с учетом диаметра сфокусированного пучка электронов на образце, и эти формулы могут быть использованы для быстрой оценки. Следует отметить, что эффект флуоресценции элементов матрицы, окружающей частицу, не позволяет установить принадлежность этих элементов примесям в частицах, размер которых меньше длины пробега рентгеновского излучения, генерируемого в частице. Для таких элементов, как Fe, Ni, Cu, сравнение определений по линиям K- и L-серий характеристического излучения позволяет судить о содержании этих элементов в качестве примеси в палладиевой частице.

Для оценки возможности уменьшения размера области локального анализа была выполнена калибровка системы микроанализа Aztec для СЭМ ЭД MIRA 3 с помощью набора образцов сравнения известного состава при ускоряющих напряжениях 10, 15 и 20 кВ. Уменьшение ускоряющего напряжения до 10 кВ не приводит к улучшению точности определения состава содержащей палладий фазы размером приблизительно 5 мкм. Рекомендуемый производителем режим работы СЭМ ЭД MIRA 3 при 20 кВ представляется предпочтительным и для мелких микронных включений, поскольку обеспечивает лучшую фокусировку электронного зонда.

Оценка неопределенности состава включений палладиевых фаз при сопоставлении результатов определения с помощью СЭМ ЭД MIRA 3 с системой Aztec и микроанализатора JXA 8200 с кристалл-дифракционными каналами показала, что неопределенность состава составляет 1,2–1,8 мас. % при уровне содержания Pd ≈ 20 мас. %, Bi ≈ 80 мас. %, Te ≈ 30 мас. %. Оценки неопределенности не зависели от ускоряющего напряжения для СЭМ ЭД MIRA 3 (10, 15 или 20 кВ).

Список источников

1. Служеникин С.Ф. Платино-медно-никелевые и платиновые руды норильского района и их рудная минерализация // Российский химический журнал. 2010. Т. 54, № 2. С. 38–49.
2. Мехоношин А.С., Толстых Н.Д., Подлипский М.Ю. и др. Платинометалльная минерализация дунит-верлитовых массивов гутаро-удинского междуречья (восточный саян) // Геология рудных месторождений. 2013. Т. 55, № 3. С. 189–202. doi: 10.7868/S0016777013030027
3. Беневольский Б.И., Витковский И.М., Голенев В.Б. Основные недостатки оконтуривания и количественной оценки прогнозных ресурсов на примере объектов цветных и благородных металлов // Руды и металлы. 2014. № 2. С. 25–29.
4. Reed S.J.B. Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology. New York : Cambridge University Press, 2005.
5. Количественный электронно-зондовый микроанализ : пер. с англ. / под ред. В. Скотта, Г. Лава. М. : Мир, 1986.
6. Лаврентьев Ю.Г., Карманов Н.С., Усова Л.В. Электронно-зондовое определение состава минералов: микроанализатор или сканирующий электронный микроскоп? // Геология и геофизика. 2015. Т. 56, № 8. С. 1473–1482. doi: 10.15372/gig20150806
7. Fournelle J., Cathey H., Pinard P.T., Richter S. Low voltage EPMA: experiments on a new frontier in microanalysis – analytical lateral resolution // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 109. Art. 012003. doi: 10.1088/1757-899X/109/1/012003
8. Wuhler R., Moran K. Low voltage imaging and X-ray microanalysis in the SEM: challenges and opportunities // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 109. Art. 012019. doi: 10.1088/1757-899X/109/1/012019
9. Татаринцов В.В., Финкельштейн А.Л., Кравцова Р.Г., Павлова Л.А. Определение состава микровключений самородного золота в матрице сульфидного минерала при рентгеноспектральном электронно-зондовом микроанализе // Аналитика и контроль. 2017. Т. 21, № 3. С. 208–215. doi: 10.15826/analitika.2017.21.3.006
10. Спиридонов Э.М. Голотип высококита – метаморфогенно-гидротермальный высококит (Pd,Ni)S из месторождения Норильск-1 // Вестник Московского университета. Сер. 4. Геология. 2021. № 2. С. 79–86.
11. Бровченко В.Д. Эволюция сульфидных расплавов как основной фактор распределения и накопления элементов платиновой группы в норильских рудах : дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М., 2023.
12. Митрофанов Ф.П., Баянова Т.Б., Вымазалова А. и др. Кольская платинометалльная провинция. Апатиты : ФИЦ КНЦ РАН, 2023. doi: 10.37614/978.5.91137.493.8
13. Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В. Сумма концентраций компонентов как показатель качества рентгеноспектрального микроанализа минералов // Геология и геофизика. 2018. Т. 59, № 11. С. 1827–1835. doi: 10.15372/gig20181106
14. Балабонин Н.Л., Корчагин А.У., Субботин В.В. и др. Минералы платиновых металлов и новые данные о главных минералах руд Федорово-Панского массива // Вестник МГТУ. 2000. Т. 3, №2. С. 179–204.
15. Yevstigneyeva T.L., Genkin A.D., Kovalenker V.A. Sobolevskite, a new bismuthide of palladium, and the nomenclature of minerals of the system PdBiPdTe-PdSb // International Geology Review. 1976. Vol. 18 (7). P. 856–866. doi: 10.1080/00206817609471290
16. Григорьева А.В., Служеникин С.Ф., Волков А.В. Особенности распределения палладия в массивных рудах Октябрьского месторождения (Норильский район) // Труды ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2021. № 18. С. 130–133. doi: 10.31241/FNS.2021.18.023

17. Генкин А.Д., Муравьева И.В., Теонева Н.В. Звягинцевит – природное интерметаллическое соединение палладия, платины, свинца и олова // Геология рудных месторождений. 1966. № 3. С. 94–102.
18. Колотилина Т.Б., Мехоношин А.С., Орсов Д.А. Распределение элементов платиновой группы в сульфидных рудах ультрабазитовых массивов центральной части восточного саяна (юг сибиря, Россия) // Геология рудных месторождений. 2016. Т. 58, № 1. С. 23–40. doi: 10.7868/s0016777015050020
19. Татарин В.В., Кузаков А.С. Оценка характеристик возбуждения рентгеновского излучения под воздействием электронного зонда при 2D- и 3D-моделировании методом Монте-Карло // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2020. № 3. С. 37–45. doi: 10.31857/s102809602003019x
20. Онищенко С.А., Кузнецов С.К. Палладий-золотосульфидная минерализация в андезитах на месторождении чудное (приполярный урал) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2019. № 6. С. 20–27. doi: 10.19110/2221-1381-2019-6-20-27
21. Laurence N. Wag. IMA–CNMNC approved mineral symbols // Mineralogical Magazine. 2021. Vol. 85. P. 291–320. doi: 10.1180/mgm.2021.43
22. Зайкова Е.В., Блинов И.А., Котляров В.А. Минеральные включения в зернах платины из казанской россыпи (Южный Урал) // Минералогия. 2020. Т. 6, № 1. С. 33–46. doi: 10.35597/2313-545X-2020-6-1-3
23. Додин. Д.А., Служеникин С.Ф., Богомолов М.А. Руды и минералы Норильского района. М. : Полярная звезда, 2009.

References

1. Sluzhenikin S.F. Platino-medno-nikelevye i platinovye rudy noril'skogo rajona i ih rudnaya mineralizatsiya [Platinum-copper-nickel and platinum ores of the Norilsk region and their ore mineralization]. *Russian Chemical Journal*. 2010. V. 54, № 2. PP. 38–49.
2. Mexonoshin A.S.; Tolstyh N.D.; Podlipskij M.Yu. et al. Platinometalnaya mineralizatsiya dunit-verlitovykh massivov gutaro-udinskogo mezhdurechya (vostochnyj sayan) [PGE mineralization of dunit-wehrlite massifs at the gutara-uda interfluvium (eastern sayan)]. *Geology of Ore Deposits*. 2013. V. 55, № 3. PP. 189–202. doi: 10.7868/S0016777013030027
3. Benevolskij B.I.; Vitkovskij I.M.; Golenev V.B. Osnovnye nedostatki okonturivaniya i kolichestvennoj ocenki prognoznykh resursov na primere objektov czvetnykh i blagorodnykh metallov [The main disadvantages of delineation and quantitative assessment of predicted resources using the example of non-ferrous and precious metal objects]. *Ores and Metals*. 2014. № 2. PP. 25–29.
4. Reed S. J. B. *Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology*. New York: Cambridge University Press, 2005; pp. 78–96.
5. *Kolichestvennyj elektronno-zondovyy mikroanaliz* [Quantitative electron probe microanalysis] / perevod s angl. pod red. V. Skotta, g. Lava]. M.: Mir, 1986.
6. Lavrentyev Yu.G.; Karmanov N.S.; Usova L.V. E'lektronno-zondovoe opredelenie sostava mineralov: mikroanalizator ili skaniruyushhij elektronnyj mikroskop? [Electron probe microanalysis of minerals: microanalyzer or scanning electron microscope?]. *Geology and Geophysics*. 2015. V. 56, № 8. pp. 1473–1482. doi: 10.15372/gig20150806
7. Fournelle J.; Cathey H.; Pinard P. T.; Richter S. Low voltage EPMA: experiments on a new frontier in microanalysis – analytical lateral resolution. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2016. V. 109. Art. 012003. doi:10.1088/1757-899X/109/1/012003
8. Wuhrer R.; Moran K. Low voltage imaging and X-ray microanalysis in the SEM: challenges and opportunities. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2016. V. 109. Art. 012019. doi: 10.1088/1757-899X/109/1/012019
9. Tatarinov V.V.; Finkel'shtejn A.L.; Kravczova R.G.; Pavlova L.A. Opredelenie sostava mikrovklyuchenij samorodnogo zolota v matricе sulfidnogo minerala pri rentgenospektralnom

- elektronno-zondovom mikroanalize [Determination of the composition of microinclusions of native gold in the matrix of a sulfide mineral using X-ray spectral electron probe microanalysis]. *Analytics and Control*. 2017. V. 21, № 3. pp. 208–215. doi: 10.15826/analitika.2017.21.3.006
10. Spiridonov E.M. Golotip vysoczkita – metamorfo-genno-gidrotermalnyj vysoczkit (Pd,Ni)S iz mestorozhdeniya Noril'sk-1 [The holotype of vysotskite is metamorphogenic-hydrothermal vysotskite (Pd,Ni)S from the Noril'sk-1 deposit]. *Bulletin of Moscow University, Series 4: Geology*. 2021. № 2. pp. 79–86.
 11. Brovchenko V.D. *Evoluciya sulfidnyh rasplavov kak osnovnoj faktor raspredeleniya i nakopleniya elementov platinovoj gruppy v noril'skih rudax* [Evolution of sulfide melts as the main factor in the pp. 89–94.
 12. Mitrofanov F.P.; Bayanova T.B.; Vy`mazalova A. et al. Kol`skaya platinometall`naya provinciya [Kola platinum metal province] // *FRC KSC RAS*. 2023; pp. 83–85. doi:10.37614/978.5.91137.493.8
 13. Lavrentyev Yu.G.; Usova L.V. Summa koncentracij komponentov kak pokazatel` kachestva rentgenospektral'nogo mikroanaliza mineralov [The sum of component concentrations as a quality indicator in x-ray electron probe microanalysis of minerals] // *Geology and Geophysics*. 2018. V. 59 № 11. P. 1827–1835. doi: 10.15372/gig20181106
 14. Balabonin N.L.; Korchagin A.U.; Subbotin V.V. et al. Mineraly` platinovy`x metallov i novy`e danny`e o glavny`x mineralax rud Fedorovo-Panskogo massiva [Minerals of platinum metals and new data on the main minerals of the ores of the Fedorovo-Pan massif] // *Vestnik of MSTU*. 2000. V. 3, №2. P. 179–204.
 15. Yevstigneyeva T.L.; Genkin A.D.; Kovalenker V.A. Sobolevskite, a new bismuthide of palladium, and the nomenclature of minerals of the system PdBiPdTe-PdSb. *International Geology Review*. 1976. Vol. 18 (7). P. 856–866. doi: 10.1080/00206817609471290
 16. Grigoreva A.V.; Sluzhenikin S.F.; Volkov A.V. Osobennosti raspredeleniya palladiya v massivnykh rudakh Oktyabr'skogo mestorozhdeniya (Noril'skii raion) [Features of palladium distribution in massive ores of the Oktyabr'sky deposit (Noril'sk district)]. *Proceedings of the Fersman Scientific Session of the Geological Institute of the Kola Science Centre of RAS*. 2021. № 18. pp. 130–133. doi:10.31241/FNS.2021.18.023
 17. Genkin A.D.; Muravyeva I.V.; Teoneva N.V. Zvyagintsevite - prirodnoe intermetallichesкое soedinenie palladiya, platiny, svintsya i olova [Zvyagintsevite is a natural intermetallic compound of palladium, platinum, lead and tin]. *Geology of Ore Deposits*. 1966. № 3. pp. 94–102.
 18. Kolotilina T.B.; Mekhonoshin A.S.; Orsoev D.A. Raspredelenie elementov platinovoi gruppy v sulfidnykh rudakh ul'trabazitovykh massivov tsentralnoi chasti vostochnogo sayana (yug sibiri, Rossiya) [PGE distribution in sulfide ores from ultramafic massifs of the central east sayan mountains (southern siberia, Russia)]. *Geology of Ore Deposits*. 2016. V. 58 № 1. p. 23. doi: 10.7868/s0016777015050020
 19. Tatarinov V.V.; Kuzakov A.S. Otsenka kharakteristik vobuzhdeniya rentgenovskogo izlucheniya pod vozdeistviem elektronnoho zonda pri 2D- i 3D-modelirovanii metodom Monte-Karlo [Evaluation of the characteristics of x-ray excitation under the electron-probe effect using 2D and 3D modeling by the Monte Carlo method]. *Surface. X-Ray, Synchrotron and Neutron Studies*. 2020. № 3. pp. 37–45. doi:10.31857/s102809602003019x
 20. Onishchenko S.A.; Kuznetsov S.K. Palladii-zolotosulfidnaya mineralizatsiya v andezitakh na mestorozhdenii Chudnoe (pripolyarnyi ural) [Palladium-gold-sulphide mineralization in andesites at Chudnoe deposit (subpolar urals)]. *Bulletin of the Institute of Geology of Komi Science Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences*. 2019. № 6. pp. 20–27. doi: 10.19110/2221-1381-2019-6-20-27
 21. Laurence N. Warr. IMA–CNMNC approved mineral symbols. *Mineralogical Magazine*. 2021. Vol. 85, 291–320. doi:10.1180/mgm.2021.43

22. Zajkova E.V.; Blinov I.A.; Kotlyarov V.A. Mineral`ny`e vklyucheniya v zernax platiny` iz kazanskoj rossy`pi (yuzhny`j ural) [Mineral inclusions in platinum grains from the kazan placer (south urals)]. *Mineralogy*. 2020. V. 6, № 1. pp. 33–46. doi: 10.35597/2313-545X-2020-6-1-3
23. Dodin. D.A.; Sluzhenikin S.F.; Bogomolov M.A. *Rudy i mineraly Noril'skogo rajona* [Ores and minerals of the Norilsk region]. Moscow: Studio "Polar Star", 2009.

Сведения об авторах:

Николаев Александр Владимирович – младший научный сотрудник АО «Иргиредмет» (Иркутск, Россия); аспирант Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН (Иркутск, Россия). E-mail: odinszova@yandex.ru

Финкельштейн Александр Львович – доктор технических наук, заведующий лабораторией Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН (Иркутск, Россия). E-mail: finkel@igc.irk.ru

Белозерова Ольга Юрьевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН (Иркутск, Россия). E-mail: obel@igc.irk.ru

Мехоношин Алексей Сергеевич – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН (Иркутск, Россия). E-mail: mekhonos@igc.irk.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Alexander Vladimirovich Nikolaev – Junior Researcher at IRGIREDMET JSC; Postgraduate Student, Vinogradov Institute of Geochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Irkutsk, Russia). E-mail: odinszova@yandex.ru

Finkelshtein Alexander Lvovich – Doctor of Technical Sciences, Head of Laboratory, Vinogradov Institute of Geochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Irkutsk, Russia). E-mail: finkel@igc.irk.ru

Belozerova Olga Yurievna – Ph.D., Senior Researcher, Vinogradov Institute of Geochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Irkutsk, Russia). E-mail: obel@igc.irk.ru, Irkutsk

Mekhonoшин Alexey Sergeevich – Ph.D., Senior Researcher, Vinogradov Institute of Geochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Irkutsk, Russia). E-mail: mekhonos@igc.irk.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

*Статья поступила в редакцию 03.06.2024; принята к публикации 04.04.2025
The article was submitted 03.06.2024; accepted for publication 04.04.2025*

Научная статья
УДК 544.723, 544.7
doi: 10.17223/24135542/37/9

Изучение физико-химических показателей взаимодействия ацетофенон оксима с поверхностью железа

Даниил Юрьевич Карачевский¹, Ахат Газизьянович Мустафин²

^{1,2} Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия

¹ DY_Karachevskii@bnipi.rosneft.ru

² agmustafin@gmail.com

Аннотация. В рамках работ по исследованию ингибирующих свойств кетоксимов проведены исследования с целью установления механизма взаимодействия наиболее эффективного ингибитора коррозии – ацетофенон оксима – с поверхностью железа. Для установления механизма измерены скорости коррозии при помощи метода катодной и анодной поляризации углеродистой стали (PDP), импеданса и метода молекулярной динамики. Установлено, что процесс взаимодействия ацетофенон оксима с поверхностью железа заключается в физическом и химическом взаимодействии.

Ключевые слова: ацетофенон оксима, ингибитор, поверхность железа, адсорбция, термодинамика, физическая химия

Для цитирования: Карачевский Д.Ю., Мустафин А.Г. Изучение физико-химических показателей взаимодействия ацетофенон оксима с поверхностью железа // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 37. С. 129–142. doi: 10.17223/24135542/37/9

Original article
doi: 10.17223/24135542/37/9

Study of the physico-chemical parameters of the interaction of acetophenone oxime with the iron surface

Daniil Yu. Karachevsky¹, Akhat G. Mustafin²

^{1,2} Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia

¹ DY_Karachevskii@bnipi.rosneft.ru

² agmustafin@gmail.com

Abstract. As part of the research on the inhibitory properties of ketoximes, studies were conducted to establish the mechanism of interaction of the most effective corrosion inhibitor, oxime acetophenone oxime. To establish the mechanism, the corrosion

rate was measured using the carbon steel cathode and anode polarization (PDP) method, impedance, and the molecular dynamics method. As part of the work, it was established that the interaction of acetophenone oxime consists in physical and chemical interaction with the surface of iron.

Keywords: acetophenone oxime, inhibitor, iron surface, adsorption, thermodynamics, physical chemistry

For citation: Karachevsky, D.Yu., Mustafin, A.G. Study of the physico-chemical parameters of the interaction of acetophenone oxime with the iron surface. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 37, 129–142. doi: 10.17223/24135542/37/9

Введение

Из-за постоянного роста агрессивности добываемой, перекачиваемой, перерабатываемой среды область ингибирования оборудования претерпела значительные изменения и сконцентрировалась на развитии нетоксичных, экологически чистых и стабильных в различных средах ингибиторов коррозии.

Органические ингибиторы коррозии являются наиболее распространенным классом ингибиторов коррозии и обладают большим количеством положительных качеств (многофункциональность, лучшая способность к адсорбции относительно неорганических ингибиторов коррозии, бóльшая площадь занимаемой поверхности) [1–5].

Поскольку ингибиторы коррозии становятся все более опасными и токсичными, применение кетоксимов [6–8], в частности ацетофенон оксима, может значительно облегчить экологическую обстановку и повысить эффективность защиты относительно существующих ингибиторов коррозии.

В настоящей работе рассмотрены адсорбционные свойства ацетофенон оксима как нового ингибитора коррозии. Исследования проводились в среде НАСЕ с добавлением сероводорода и углекислого газа при температурах от 20 до 80°C. Для оценки процесса ингибирования был проведен углубленный анализ механизма адсорбции ингибиторов коррозии при помощи методов:

- гравиметрического;
- электрохимического;
- поверхностного сканирования с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ).

Чтобы получить основные сведения о взаимодействии ацетофенон оксима с поверхностью железа, применялось компьютерное моделирование. Были проведены квантово-химические расчеты для исследования реакционной способности отдельных молекул ингибитора в программном комплексе Gaussian 03 [5]; с их помощью изучались механизмы адсорбции молекулы ацетофенон оксима на поверхность металла, а также электронные свойства формирующейся поверхности. Исследование проводилось следующим образом: вначале осуществлялась полная оптимизация структуры для нейтральной структуры, затем аналогично проводились оптимизация структуры для протонированной структуры. Важно отметить, что каждый раз после

оптимизации проводился расчет энергетического положения орбиталей и распределения зарядов по атомам кластера и расчет колебательного спектра. Расчет колебательных спектров кластеров использовался, с одной стороны, чтобы убедиться в том, что полученная структура действительно соответствует локальному минимуму или переходному состоянию, о чем свидетельствовало отсутствие или наличие в спектре колебательной моды с мнимой частотой, а с другой стороны, с целью получить нулевую поправку для энергии, учитывающую нулевые колебания молекул, которая принималась во внимание при расчетах полных энергий для построения энергетических диаграмм химических реакций.

Полная оптимизация геометрии тестируемых соединений была проведена с использованием теории функционала плотности (DFT), функционала GGA и базового набора DNP [4]. В процессе расчета использовался код DMol3 [2, 3], что позволило адекватно и на хорошем уровне описать возможные адсорбционные процессы, а также точно рассчитать все параметры. Вычисленные квантово-химические параметры включают энергию самой высокой занятой молекулярной орбитали (E_{HOMO}), энергию самой низкой незанятой молекулярной орбитали (E_{LUMO}), энергетическую ширину запрещенной зоны (ΔE) и долю перенесенных электронов (ΔN). Эти показатели квантово-химической реактивности рассчитывались при помощи следующих соотношений [4]:

– энергетическая ширина запрещенной зоны

$$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}; \quad (1)$$

– химический потенциал

$$\chi = -\mu = (E_{\text{LUMO}} + E_{\text{HOMO}})/2; \quad (2)$$

– «мягкость»

$$\sigma = 1/\eta; \quad (3)$$

– электрофильность

$$\omega = \mu^2/2\eta; \quad (4)$$

– нуклеофильность

$$\varepsilon = 1/\omega; \quad (5)$$

– доля перенесенных электронов

$$\Delta N = (\Phi - \chi)/2\eta. \quad (6)$$

Коррозионные испытания проводились в сосудах емкостью 1 л с герметично закрывающейся пробкой. Исследования проводились на стали Ст20 в среде, рекомендованной NACE [8], состава: NaCl – 5 г/л, CH₃COOH – 0,25 мг/л, рН 4,7. Среда насыщалась сероводородом и углекислым газом отдельно. Исследуемую среду помещали в ячейку, при помощи постоянного расхода углекислого газа производилось замещение растворенного кислорода, в дальнейшем сохраняли продувку углекислым газом с расходом 30 мг/л. Сероводород (400 мг/л) получали непосредственно в рабочем растворе (в среду вводились соответствующие количества Na₂S и HCl), концентрация которого контролировалась йодометрическим титрованием. В ходе эксперимента использовались образцы стали размером 30 × 15 × 3 мм, продолжительность испытаний 24, 240 и 720 ч.

Результаты и обсуждение

Измерение потери веса и атомная абсорбция

В табл. 1 приведены результаты испытаний на снижение массы, расчетные значения скорости коррозии (m) и эффективности ингибирования (мас. %) при различных концентрациях ацетофенон оксима в среде NACE + H₂S + CO₂ + O₂ при температуре 293 К в течение 6 ч. Анализ результатов показывает снижение скорости коррозии и увеличение эффективности ингибирования с увеличением концентрации ацетофенон оксима.

Максимальное значение эффективности (95%) было достигнуто в присутствии 100 мг/л ацетофенон оксима. За счет увеличения объема экранированной части стали ацетофенон оксимом можно предотвратить взаимодействие между металлической подложкой и разрушающим раствором [4]. Интересно, что идентичные результаты были получены методом атомной абсорбции, когда мы наблюдали, что концентрация железа в агрессивной среде снижается при добавлении ацетофенон оксима, основная роль которого заключается не только в увеличении площади покрытия поверхности, но и в снижении скорости коррозии.

Таблица 1

Результаты гравиметрических исследований

| Концентрация, мг/л | Изменение массы | | | Показатель адсорбции | |
|--------------------|--------------------|--|------------------|---------------------------------|------------------|
| | Изменение массы, г | Скорость коррозии, г/м ² ·ч | Эффективность, % | Концентрация, млн ⁻¹ | Эффективность, % |
| 0 | 11,4 | 1,902 | – | 4,776 | – |
| 5 | 3,3 | 0,551 | 71 | 1,563 | 67 |
| 25 | 2,5 | 0,218 | 88 | 1,162 | 86 |
| 50 | 1,9 | 0,123 | 93 | 0,908 | 91 |
| 100 | 1,2 | 0,109 | 98 | 0,686 | 95 |

Поляризационные кривые на границе раздела металл–раствор являются фундаментальной характеристикой электрохимической кинетики, но они отражают только самую медленную стадию общего процесса (перенос материала, адсорбция частиц на электроде) на границе электрохимического взаимодействия.

Графики катодной и анодной поляризации углеродистой стали в среде NACE без и с различными концентрациями ацетофенон оксима показаны на рис. 1. Данные кривые были получены после 40-минутного погружения в $E_{\text{сог}}$ при температуре 293 К. На катодной ветви можно заметить, что кривые образуют квазипараллельные линии, что позволяет предположить, что добавление ацетофенон оксима в кислую среду не изменяет механизм выделения водорода. Восстановление ионов H⁺ на углеродистой стали происходит в основном за счет процесса переноса электронов (механизм чистой активации) [4]. Из анализа табл. 2 и поляризационных кривых, представленных на рис. 1, можно видеть, что введение ацетофенон оксима приводит

к снижению плотности как анодного, так и катодного тока, что, вероятно, связано с запретом использования анодного растворенного металла и катодной эволюции H_2 .

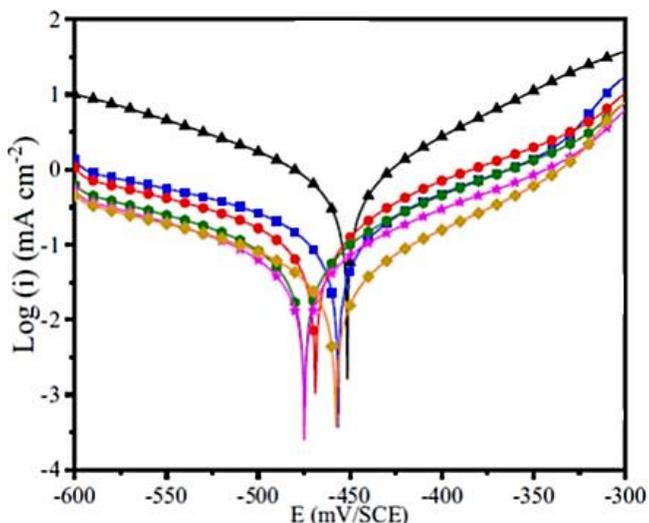


Рис. 1. Электрохимические характеристики, оцененные по графикам PDP углеродистой стали в среде NACE при отсутствии и в присутствии различных концентраций ацетофенон оксима при 293 К

Кроме того, кривая E_{corr} слегка движется в сторону более отрицательных значений, и антикоррозийная плотность тока (i_{corr}) уменьшается, так как ацетофенон оксим повышает концентрацию плотности тока в растворе. Кроме того, уменьшаются как анодный, так и катодный парциальные токи. Эти наблюдения подтверждают смешанный характер взаимодействия ингибиторов (менее 85 мВ).

Таблица 2

Результаты электрохимических исследований

| Концентрация, мг/л | E_{corr} , мВ | i_{corr} , (мА/см ²) | β_a , (мВ dec ⁻¹) | β_c , (мВ dec ⁻¹) | Эффективность, % |
|--------------------|------------------------|---|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------|
| 0 | -449,7 | 699,9 | 84,4 | -120,6 | - |
| 5 | -454,6 | 157,9 | 116 | -169,1 | 77 |
| 25 | -466,9 | 146,2 | 105,5 | -178,3 | 79 |
| 50 | -473,2 | 81,5 | 100,9 | -156,4 | 88 |
| 100 | -455,9 | 34,9 | 88,9 | -116,8 | 95 |

Переходные электрохимические методы, в частности электрохимическая импедансная спектроскопия, позволяют различать элементарные явления, которые, как ожидается, будут развиваться на границе раздела металл–раствор в соответствии с их кинетикой. На рис. 2 приведены диаграммы Найквиста, полученные для поверхности раздела сталь–раствор при потенциале коррозии в среде NACE при отсутствии и в присутствии ацетофенон оксима.

В табл. 4 приведены соответствующие параметры электрохимического импеданса. Для всех концентраций на диаграммах видно наличие единственного полукруга, правильно центрированного на оси, – действительная часть импеданса. Длина этих петель увеличивается с увеличением концентрации ингибиторов. В целом особенность спектров такого типа может быть объяснена процессом переноса заряда на гетерогенной поверхности [4]. Эквивалентная схема (см. рис. 2) используется для изучения изменений, связанных с электрическим откликом системы.

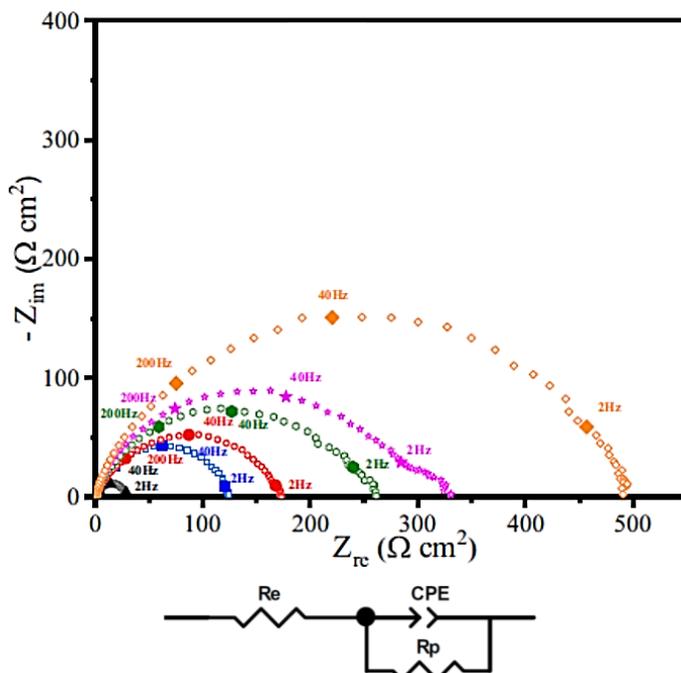


Рис. 2. Диаграммы Найквиста углеродистой стали в среде NACE без ингибитора и при различных концентрациях оксима ацетофенона в течение 40 мин при 293 К и используемая схема для подгонки спектров EIS

Двойной слой емкости (C_{dl}), поляризационное сопротивление (R_p) и электрическое сопротивление (R_e) образуют части цепи.

Полное сопротивление постоянной фазы описанного элемента определяется с помощью следующего уравнения:

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(i\omega)^{-n}. \quad (7)$$

Значение C_{dl} можно определить с помощью уравнения

$$C_{dl} = (QR_p^{1-n})^{1/n} \quad (8)$$

где Q , i , ω и n обозначают постоянную CPE, мнимую единицу, угловую частоту и фазовый сдвиг соответственно; n символизирует отклонение от идеального поведения в диапазоне от 0 до 1.

Для проверки точности подобранных данных был выбран элемент Chi-square. Все результаты показали меньшее (10,3) значение критерия Chi-

square (табл. 3), что отражает хорошее соответствие между информацией о подборе и результатами эксперимента. Значения поляризационной стойкости (R_p) и ингибирующей эффективности значительно возрастают по мере увеличения концентрации ацетофенон оксима.

Таблица 3

Показатели электрохимического импеданса углеродистой стали в среде NACE, содержащей различные концентрации оксима ацетофенона при 293 К

| Концентрация, мг/л | R_e , $\Omega \text{ cm}^2$ | R_p , $\Omega \text{ cm}^2$ | Q , $\mu\text{F s}^{n-1}\text{cm}^{-2}$ | n | C_{dl} , $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ | η_{EIS} , % | χ^2 |
|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|---|-------|--------------------------------------|-------------------------|----------|
| 0 | 1,04 | 96,6 | 198,8 | 0,825 | 85,9 | 70 | 0,007 |
| 5 | 0,70 | 130,3 | 153,2 | 0,834 | 70,3 | 78 | 0,001 |
| 25 | 0,62 | 227,4 | 102,4 | 0,842 | 50,6 | 87 | 0,003 |
| 50 | 0,93 | 273,3 | 78,5 | 0,852 | 40,3 | 91 | 0,004 |
| 100 | 0,81 | 305,0 | 63,9 | 0,853 | 32,4 | 94 | 0,008 |

Также из табл. 3 следует, что значение константы CPE Q значительно снизилось, что означает, что ацетофенон оксим взаимодействуют с электродом из углеродистой стали, занимая освобожденные активные участки. Кроме того, повышение значений содержания ацетофенон оксима по отношению к свободному электролиту может быть связано с уменьшением шероховатости поверхности электрода [4–6]. Такое поведение обусловлено образованием защитного слоя на стальной подложке. Кроме того, уменьшается емкость двойного слоя, что свидетельствует об адсорбции органического соединения на металлической поверхности согласно модели Гельмгольца [4–7]. Уменьшение C_{dl} объясняется адсорбцией ацетофенон оксима на поверхности стали, что снижает диэлектрическую проницаемость среды и / или увеличивает толщину двойного электрического слоя:

$$C_{dl} = ((\epsilon_0 - \epsilon)/e) \cdot S. \tag{9}$$

Влияние температуры

Температура может существенно влиять на поведение вещества в агрессивной среде. Действительно, взаимодействие металла с ингибитором в определенных температурных условиях может быть изменено. Чтобы оценить влияние температуры на способность к удержанию ацетофенон оксима, были построены кривые PDP при различных температурах: от 293 до 3 623 К.

Результаты представлены на рис. 3 и в табл. 4. Из табл. 4 видно, что повышение температуры вызывает усиление i_{corr} , в то время как ингибирующая активность остается практически стабильной вследствие сильной адсорбции ингибитора на поверхности металла (хемосорбция) [4–8].

Влияние температуры может быть объяснено выражением Аррениуса, связывающим плотность тока коррозии и температуре [4–9]:

$$i_{\text{corr}} = A \exp((-E_a)/RT),$$

где E_a – энергия активации, A – предэкспоненциальный коэффициент, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. Изменение

логарифма $i_{\text{сог}}$ в зависимости от величины, обратной абсолютной температуре, дало прямую линию (рис. 4), по которой можно рассчитать энергии активации.

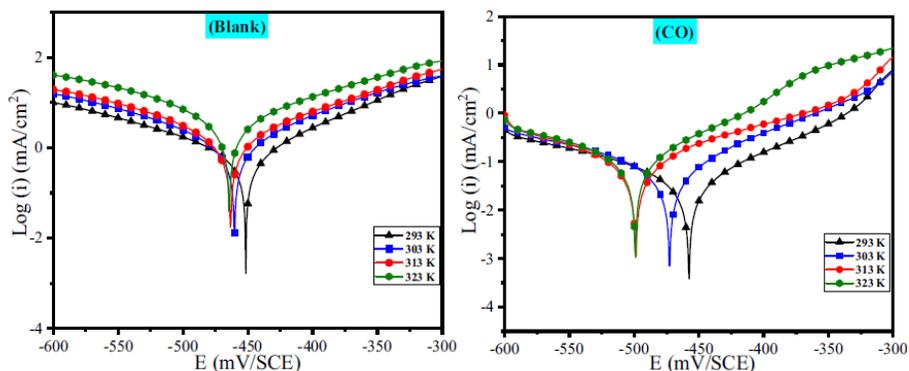


Рис. 3. Графики PDP углеродистой стали в среде NACE, полученные при отсутствии и в присутствии 100 мг/л ацетофенон оксима при различных температурах

Таблица 4

Электрохимические характеристики, определенные по кривым PDP углеродистой стали в среде NACE без и с 100 мг/л ацетофенон оксима при различных температурах

| Температура, К | $E_{\text{сог}}$, мВ | $i_{\text{сог}}$, мА/см ² | β_a , мВ dec ⁻¹ | β_c , мВ dec ⁻¹ | Эффективность, % |
|------------------------------------|-----------------------|---------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------|
| Среда без ингибитора коррозии | | | | | |
| 293 | -449,7 | 699,9 | 84,4 | -120,6 | – |
| 323 | -458,4 | 1206,8 | 95,3 | 113,8 | – |
| 343 | -462,8 | 2272,9 | 185,4 | -118,3 | – |
| 363 | -462,0 | 3717,3 | 117,2 | -108,8 | – |
| Среда с 100 мг/л ацетофенон оксима | | | | | |
| 293 | -455,9 | 34,9 | 88,9 | -116,8 | 95 |
| 323 | -470,9 | 75,7 | 101,5 | -166,3 | 94 |
| 343 | -497,0 | 102,1 | 126,8 | -143,3 | 96 |
| 363 | -497,2 | 126,3 | 92,5 | -163,0 | 97 |

Таблица 5 показывает, что энергия активации уменьшается в присутствии ацетофенон оксима по сравнению с исходным тестовым раствором.

В соответствии с классификацией, предложенной авторами [10], энергия активации уменьшается в присутствии ингибитора. Ацетофенон оксим относится к классу 2 (E_{ai} меньше, чем E_a) и действует путем хемосорбции.

Процесс ингибирования коррозии органическими веществами связан с их адсорбцией на поверхности металла. Изотерма адсорбции является важным инструментом для определения электрохимического процесса, который обеспечивает адсорбцию этих органических соединений на металлической подложке. Степень покрытия поверхности (h) для разных концентраций была проверена на соответствие различным изотермам Фрумкина, Ленгмюра и

Темкина, а коэффициенты корреляции были использованы для определения наилучшего соответствия.

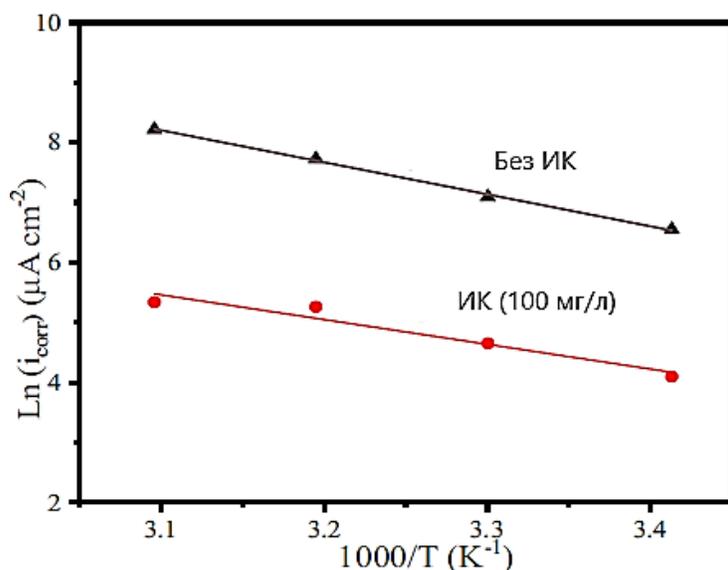


Рис. 4. Зависимости Аррениуса, полученные в углеродистой стали в среде NACE при отсутствии и в присутствии 100 мг/л ацетофенон оксима

Таблица 5

Характеристики термодинамической активации углеродистой стали в среде NACE без и с добавлением 100 мг/л ацетофенон оксима

| Среда | E_a , кДж/моль | ΔH_a , кДж/моль | ΔS_a , Дж/моль·К |
|------------------|------------------|-------------------------|--------------------------|
| Без ИК | 43,79 | 41,29 | -106,77 |
| Ацетофенон оксим | 32,44 | 29,92 | 169,15 |

На основании полученных изотерм можно сделать заключение о том, что значения адсорбции, близкие или ниже 40 кДж/моль, соответствуют переносу заряда между молекулами-ингибиторами и металлическим субстратом (хемосорбция) с образованием ковалентных или координационных связей. В нашем случае отрицательное значение свободных энергий адсорбции (-30,7 кДж/моль) раскрывает, что адсорбция происходит самопроизвольно на поверхности углеродистой стали и что ацетофенон оксим поглощается поверхностью металла как физически, так и химически (смешанная адсорбция) [5–7] с преобладанием второго, поскольку ингибирующая эффективность остается постоянной при повышении температуры. Кроме того, высокие значения равновесной константы адсорбции указывают на сильную адсорбцию на поверхности стали, которая может быть связана с наличием атомов-доноров, таких как кислород и азот [5–8].

Положительные значения энтальпии ΔH_a говорят о эндотермической природе процесса растворения стали, что указывает на то, что реакция анодного

растворения углеродистой стали протекает очень медленно [11]. Высокое значение ΔS_a с отрицательной энтропией в присутствии ацетофенон оксима показывает, что беспорядок уменьшается, когда реагенты превращаются в активированный комплекс железа с молекулами в растворе.

РЭМ исследования

РЭМ-наблюдения были проведены на образцах из углеродистой стали после погружения на 6 ч при температуре 293 К в среду без ИК (рис. 5, *a*), с добавлением ингибитора коррозии в дозировке 50 мг/л (рис. 5, *b*) и с добавлением 100 мг/л (рис. 5, *в*). РЭМ-микрофотография, полученная в среде без ингибитора (см. рис. 5 *a*), показывает, что поверхность сильно изменена, о чем свидетельствуют появление серых комочков и несколько точечных повреждений (от ионов галогенида) [9]. Это ясно показывает, что сталь подвергается коррозии практически по всей поверхности металла в среде без ингибитора коррозии. Серые участки, вероятно, соответствуют пленкам оксида железа. На рис. 5, *b*, 5 *с* можно заметить гладкую однородную поверхность по сравнению с изображениями, полученными без ингибитора. Можно предположить, что в присутствии ингибирующей молекулы на поверхности стали практически не остается продуктов коррозии, что связано с образованием адсорбционной пленки на поверхности стали. Эти наблюдения показывают, что исследуемый ингибитор предотвращает коррозию углеродистой стали, ограничивая доступ электролита к поверхности.

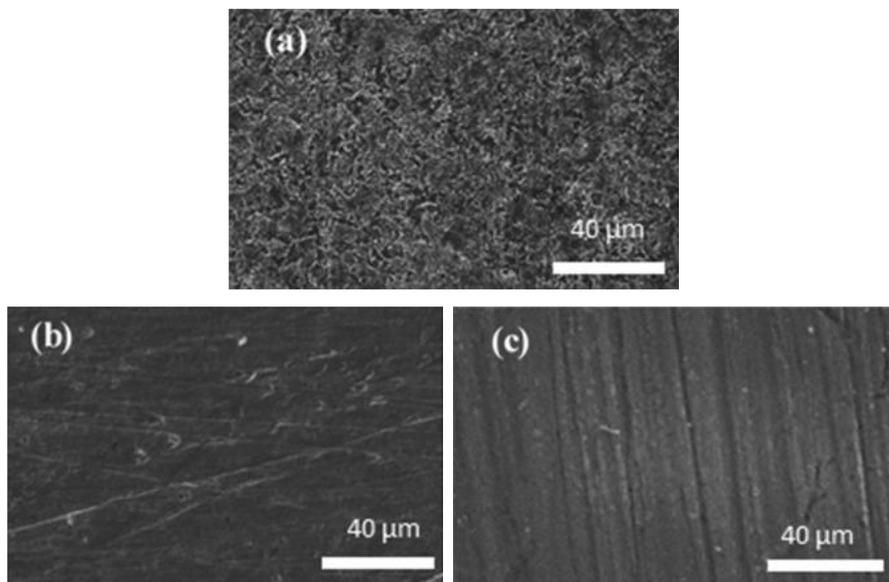


Рис. 5. РЭМ микрофотографии поверхности железа: *a* – в среде без ингибитора коррозии; *b* – в среде с содержанием 50 мг/л ИК; *с* – в среде с содержанием 100 мг/л ИК

Симуляция процесса молекулярной динамики

Проведенное исследование позволило нам понять механизм действия ингибиторов, протестированных на стальной поверхности. На рис. 6 представлена предпочтительная конфигурация адсорбции адсорбентов как в нейтральной, так и в протонированной форме и функции их радиального распределения (RDF) на первом хорошо упорядоченном слое железа.

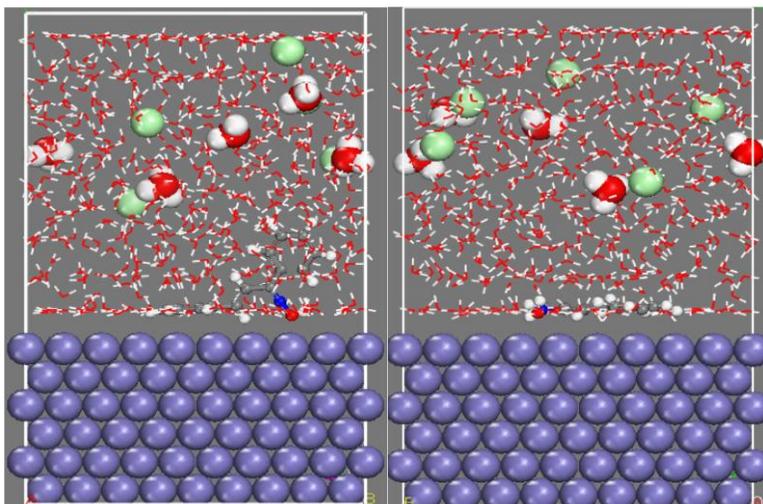


Рис. 6. Предпочтительная конфигурация адсорбентов на поверхности в среде NACE

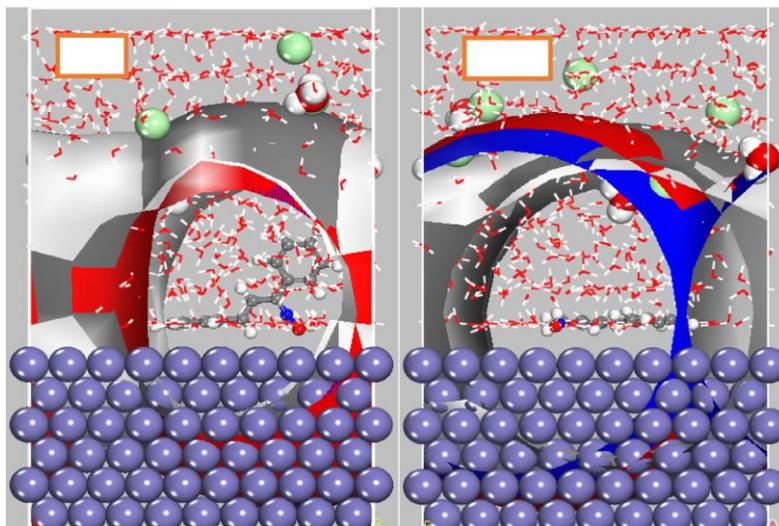


Рис. 7. МД-снимки и распределения поля плотности предпочтительной конфигурации адсорбции изученных молекул в нейтральной и протонированной формах на первом хорошо упорядоченном слое железа

Представленные конфигурации свидетельствуют об эффективности усвоения каждого вида железа на моделируемой железной подложке. Как видно из каждой конфигурации (см. рис. 6), ацетофенон оксим адсорбируется через все их остовы на подложке, что говорит о том, что эти частицы способствуют уменьшению разложения железа в среде НАСЕ в стали. Что касается адсорбционной способности соединения ацетофенон оксима, то хорошо видно, что на поверхности первого слоя железа имеется очень важная не адсорбированная часть. Такое поведение может отрицательно сказаться на ингибирующей способности этого соединения.

Поле плотности адсорбции изученных молекул в нейтральной и протонированной формах на первом хорошо упорядоченном слое железа представлено на рис. 7; видно, что плотный и гидрофобный слой железа представляет собой барьер для защиты стали от коррозии [6, 7].

Что касается результатов, полученных с помощью RDF, мы можем видеть, что значения первых пиков ниже 3,5 Å, за исключением длины связи Fe–N₁₆ [7]. Это показывает, что ацетофенон оксим адсорбируются на поверхности железа посредством химических и физических связей с атомами железа в первом контактном слое железа.

Данные свойства позволяют усилить адсорбцию исследуемых молекул ингибитора на поверхности металла, следовательно, количество активных участков в этой области сокращается.

Межфазные взаимодействия частицы ацетофенон оксима в незаряженных и нагруженных формах с поверхностью Fe оценивались с использованием энергии взаимодействия ($E_{interaction}$) [7, 8] на основе данных моделирования для расчета энергии взаимодействия, значения этого дескриптора приведены в табл. 6.

Таблица 6

Энергии взаимодействия системы ингибитора на поверхности железа (110)

| Система (ингибитор / железо) | Энергия взаимодействия, кДж/моль |
|---|----------------------------------|
| Ацетофенон оксим / Железо | –800,234 |
| Ацетофенон оксим (протонированный) / Железо | –889,390 |

Отрицательное значение $E_{interaction}$ подтверждает значительную спонтанную адсорбцию выбранных молекул на подложке Fe (110) [7–13]. Таким образом, нейтральные и протонированные ингибиторы имеют тенденцию адсорбироваться в раствор кислоты, термодинамически воздействуя на железо в рассматриваемой стали.

Минимальное значение протонированной формы ацетофенон оксима показывает, что эта молекула активно взаимодействует с поверхностью железа. Эти данные подтверждают результаты, полученные в ходе экспериментов.

Список источников

1. Sahin E.A., Tezcan F., Solmaz R., Kardas G. Inhibitive effect of 4-amino-Nbenzylidenebenzamide Schiff base on mild steel corrosion in HCl solution // J. Adhes. Sci. Technol. 2020. Vol. 34 (2). P. 135–152.

- Zhu H., Chen X., Li X. et al. 2-aminobenzimidazole derivative with surface activity as corrosion inhibitor of carbon steel in HCl: Experimental and theoretical study // *J. Mol. Liq.* 2020. Vol. 297. Art. 111720.
- Benmahammed I., Douadi T., Issaadi S. et al. Heterocyclic Schiff bases as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl solution: hydrodynamic and synergetic effect // *J. Dispersion Sci. Technol.* 2020. Vol. 41 (7). P. 1002–1021.
- Zarrouk A., Hammouti B., Zarrok H. et al. Electrochemical impedance spectroscopy and weight loss study for new pyridazine derivative as inhibitor for copper in nitric acid // *Der Pharma Chem.* 2012. Vol. 4 (1). P. 337–346.
- Карачевский Д.Ю., Мустафин А.Г. Исследование квантово-химических параметров адсорбции нейтральной и протонированной формы ацетофенон оксима // *Вестник Башкирского государственного университета.* 2024. № 4. С. 213–217.
- Hammouti B., Zarrouk A., Al-Deyab S.S., Warad I. Temperature Effect, Activation Energies and Thermodynamics of Adsorption of ethyl 2-(4-(2-ethoxy-2-oxoethyl)-2-pTolylquinoxalin-1(4H)-yl)Acetate on Cu in HNO₃ // *Orient. J. Chem.* 2011. Vol. 27 (1). P. 23–31.
- Rbaa M., Benhiba F., Obot I.B. et al. Two new 8-hydroxyquinoline derivatives as an efficient corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid: Synthesis, electrochemical, surface morphological, UV–visible and theoretical studies // *J. Mol. Liq.* 2019. Vol. 276. P. 120–133.
- Deyab M.A., Ouarsal R., Lachkar M. et al. Phosphites compound: Novel corrosion inhibitor for radioactive waste container (carbon steel) in simulated Callovo-Oxfordian (COx) groundwater // *J. Mol. Liq.* 2016. Vol. 219. P. 994–999.
- Hamdani I., El Ouariachi E., Mokhtari O. et al. Chemical constituents and corrosion inhibition of mild steel by the essential oil of *Thymus algeriensis* in M hydrochloric acid solution // *Der Pharma Chem.* 2015. Vol. 7 (8). P. 252–264.
- Zarrok H., Zarrouk A., Salghi R. et al. A Combined Experimental and Theoretical Study on the Corrosion Inhibition and Adsorption Behaviour of Quinoxaline Derivative During Carbon Steel Corrosion in Hydrochloric Acid // *Port. Electrochim. Acta.* 2012. Vol. 30 (6). P. 405–417.
- Popova A., Sokolova E., Raicheva S., Christov M. AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives // *Corros. Sci.* 2003. Vol. 45. P. 33–58.
- Hu S., Guo A., Geng Y. et al. Zhang, Synergistic effect of 2-oleyl-1-oleylamidoethyl imidazoline ammonium methylsulfate and halide ions on the inhibition of mild steel in HCl // *Mater. Chem. Phys.* 2012. Vol. 134. P. 54–60.
- El Faydy M., Galai M., Ebn Touhami M. et al. Anticorrosion potential of some 5-amino-8-hydroxyquinolines derivatives on carbon steel in hydrochloric acid solution: Gravimetric, electrochemical, surface morphological, UV–visible, DFT and Monte Carlo simulations // *J. Mol. Liq.* 2017. Vol. 248. P. 1014–1027.

References

- Sahin E.A., Tezcan F., Solmaz R., Kardas G. Inhibitive effect of 4-amino-Nbenzylidenebenzamide Schiff base on mild steel corrosion in HCl solution. *J. Adhes. Sci. Technol.* 34 (2) (2020) 135–152.
- Zhu H., Chen X., Li X. et al. 2-aminobenzimidazole derivative with surface activity as corrosion inhibitor of carbon steel in HCl: Experimental and theoretical study. *J. Mol. Liq.* 297 (2020) 111720.
- Benmahammed I., Douadi T., Issaadi S. et al. Heterocyclic Schiff bases as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl solution: hydrodynamic and synergetic effect. *J. Dispersion Sci. Technol.* 41 (7) (2020) 1002–1021.
- Zarrouk A., Hammouti B., Zarrok H. et al. Electrochemical impedance spectroscopy and weight loss study for new pyridazine derivative as inhibitor for copper in nitric acid. *Der Pharma Chem.* 4 (1) (2012) 337–346.

5. Karachevskij D.Yu., Mustafin A.G. Issledovanie kvantovo-ximicheskix parametrov adsorbicii nejtral'noj i protonirovannoj formy` acetofenon oksima [Study of quantum-chemical parameters of adsorption of neutral and protonated forms of acetophenone oxime]. Vestnik Bashkirskogo gosudarstvennogo universiteta. № 4. 2024. P. 213–217.
6. Hammouti B., Zarrouk A., Al-Deyab S.S., Warad I. Temperature Effect, Activation Energies and Thermodynamics of Adsorption of ethyl 2-(4-(2-ethoxy-2-oxoethyl)-2-pTolylquinoxalin-1(4H-yl)Acetate on Cu in HNO₃. *Orient. J. Chem.* 27 (1) (2011) 23–31.
7. Rbaa M., Benhiba F., Obot I.B. et al. Two new 8-hydroxyquinoline derivatives as an efficient corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid: Synthesis, electrochemical, surface morphological, UV–visible and theoretical studies. *J. Mol. Liq.* 276 (2019) 120–133.
8. Deyab M.A., Ouarsal R., Lachkar M. et al. Phosphites compound: Novel corrosion inhibitor for radioactive waste container (carbon steel) in simulated Callovo-Oxfordian (COx) groundwater. *J. Mol. Liq.* 219 (2016) 994–999.
9. Hamdani I., El Ouariachi E., Mokhtari O. et al. Chemical constituents and corrosion inhibition of mild steel by the essential oil of Thymus algeriensis in M hydrochloric acid solution. *Der Pharma Chem.* 7 (8) (2015) 252–264.
10. Zarrok H., Zarrouk A., Salghi R. et al. A Combined Experimental and Theoretical Study on the Corrosion Inhibition and Adsorption Behaviour of Quinoxaline Derivative During Carbon Steel Corrosion in Hydrochloric Acid. *Port. Electrochim. Acta.* 30 (6) (2012) 405–417.
11. Popova A., Sokolova E., Raicheva S., Christov M. AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives. *Corros. Sci.* 45 (2003) 33–58.
12. Hu S., Guo A., Geng Y. et al. Synergistic effect of 2-oleyl-1-oleylamidoethyl imidazoline ammonium methylsulfate and halide ions on the inhibition of mild steel in HCl. *Mater. Chem. Phys.* 134 (2012) 54–60.
13. El Faydy M., Galai M., Ebn Touhami M. et al. Anticorrosion potential of some 5-amino-8-hydroxyquinolines derivatives on carbon steel in hydrochloric acid solution: Gravimetric, electrochemical, surface morphological, UV–visible, DFT and Monte Carlo simulations. *J. Mol. Liq.* 248 (2017) 1014–1027.

Сведения об авторах:

Карачевский Даниил Юрьевич – аспирант Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (Уфа, Россия). E-mail: DY_Karachevskii@bniipi.rosneft.ru

Мустафин Ахат Газизьянович – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (Уфа, Россия). E-mail: agmustafuin@gmail.com

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Karachevsky Daniil Yu. – Postgraduate Student, Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences (Ufa, Russia). E-mail: DY_Karachevskii@bniipi.rosneft.ru

Mustafin Akhat G. – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Laboratory, Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences (Ufa, Russia). E-mail: agmustafuin@gmail.com

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

*Статья поступила в редакцию 20.01.2025; принята к публикации 04.04.2025
The article was submitted 20.01.2025; accepted for publication 04.04.2025*

Научная статья
УДК 661.879
doi: 10.17223/24135542/37/10

Исследование процесса разложения продуктов производства оксидов урана

**Владимир Леонидович Софронов¹, Степан Геннадьевич Пименов²,
Анна Вадимовна Зиновьева³**

¹ *Северский технологический институт – филиал Национального
исследовательского ядерного университета «МИФИ», Северск, Россия*

^{2,3} *АО «Сибирский химический комбинат», Северск, Россия*

¹ *vlssofronov@mephi.ru*

² *Stepan.pimenov.2013@mail.ru*

³ *AVPolyanskaya@mail.ru*

Аннотация. Для получения гексафторида урана, предназначенного для изотопного обогащения на разделительных заводах России, урановое сырье после аффинажного завода в виде раствора уранилнитрата $UO_2(NO_3)_2$ проходит несколько основных стадий переработки: получение осадка полиураната аммония, сушку осадка и его прокалку до триоксида урана или октаоксида триурана, фторирование оксидов до гексафторида урана.

В производственных условиях сушку влажного полиураната аммония с удалением гигроскопической и кристаллизационной влаги и прокалку с термическим разложением полиуранатов аммония до оксидов урана проводят в горизонтальных барабанных аппаратах – сушильных и прокалочных печах – при различных температурах. От технологических параметров этих процессов существенно зависят качество и технико-экономические показатели производства гексафторида урана.

В работе приведены результаты исследований процессов, происходящих при термическом разложении полиуранатов аммония до оксидов урана. Термическое разложение образцов проводили на термоанализаторе SDT Q600 в диапазоне температур от 20 до 900°C со скоростью нагрева 10°/мин. Фазовые составы исходных и конечных образцов определяли с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ARL X'TRA.

Исходный полиуранат аммония имел фазовый состав $(NH_4)_2U_4O_{13} \cdot 7H_2O$, а полупродукты, образующиеся в печах сушки при температуре до 300°C, состояли в основном из соединений состава $(NH_4)_2U_4O_{13} \cdot nH_2O$, где $n = 1,6–2$.

Показано, что процесс разложения полиураната аммония носит сложный характер и сопровождается тремя эндо- и двумя экзотермическими эффектами. Вероятностный механизм термического разложения полиураната аммония выглядит следующим образом: в диапазоне температур от 25 до 220°C происходит удаление гигроскопической и частично кристаллизационной влаги, в диапазоне от 220 до 315°C – разложение нитрата аммония, в диапазоне от 315 до 385°C удаляются аммонийный азот и часть кристаллизационной влаги, диапазон температур от 385 до 465°C связан с образованием гидратированной формы триоксида урана UO_3 , при температуре более 465°C удаляется остаточная кристаллизационная влага из триоксида урана с последующим образованием октаоксида триурана U_3O_8 .

В статье также приведены результаты исследований термического разложения полупродуктов из печей сушки при температуре в слое $(250 \pm 50)^\circ\text{C}$, поэтому в них отсутствует гигроскопическая и частично кристаллизационная влага. Последующие стадии термического разложения полупродуктов из печей сушки, а также полиураната аммония в диапазоне температур от 315 до 630°C идентичны.

Ключевые слова: полиуранат аммония, октаоксид триурана, триоксид урана, дифференциально-термический анализ, термическое разложение, энергия активации

Для цитирования: Софронов В.Л., Пименов С.Г., Зиновьева А.В. Исследование процесса разложения продуктов производства оксидов урана // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 37. С. 143–154. doi: 10.17223/24135542/37/10

Original article

doi: 10.17223/24135542/37/10

Investigation of the process of decomposition of uranium oxide production products

Vladimir L. Sofronov¹, Stepan G. Pimenov², Anna V. Zinovieva³

¹ *Seversk Technological Institute – branch of the National Research Nuclear University MEPHI, Seversk, Russia*

^{2,3} *JSC Siberian Chemical Plant, Seversk, Russia*

¹ *vlsofronov@mephi.ru*

² *Stepan.pimenov.2013@mail.ru*

³ *AVPolyanskaya@mail.ru*

Abstract. To obtain uranium hexafluoride intended for isotopic enrichment at separation plants in Russia, uranium raw material from the refining plant in the form of a solution of uranyl nitrate $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ undergoes several main processing stages: obtaining a precipitate of ammonium polyuranate, drying the precipitate and calcining it to uranium trioxide or triuranium octoxide, fluorination of oxides to uranium hexafluoride.

Under production conditions, drying of wet ammonium polyuranate with the removal of hygroscopic and crystallization moisture and calcination with thermal decomposition of ammonium polyuranates to uranium oxides are carried out in horizontal drum devices - drying and calcining furnaces at different temperatures. The quality and technical and economic indicators of uranium hexafluoride production depend significantly on the technological parameters of these processes. The paper presents the results of studies of the processes occurring during thermal decomposition of ammonium polyuranates to uranium oxides. Thermal decomposition of the samples was carried out on an SDT Q600 thermal analyzer in the temperature range from 20 to 900°C with a heating rate of 10 deg/min. The phase compositions of the initial and final samples were determined using X-ray structural analysis on an ARL X'TRA diffractometer.

The initial ammonium polyuranate had a phase composition of $(\text{NH}_4)_2\text{U}_4\text{O}_{13}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, and the semi-products formed in drying ovens at temperatures up to 300°C consisted mainly of compounds of the composition $(\text{NH}_4)_2\text{U}_4\text{O}_{13}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, where $n = 1.6\dots 2$. It is shown that the decomposition process of ammonium polyuranate is complex and

is accompanied by three endo- and two exothermic effects. The probabilistic mechanism of thermal decomposition of ammonium polyuranate is as follows: in the temperature range from 25 to 220 °C, hygroscopic and, partially, crystallization moisture are removed, in the range from 220 to 315 °C - ammonium nitrate decomposes, in the range from 315 to 385 °C, ammonium nitrogen and part of the crystallization moisture are removed, the temperature range from 385 to 465 °C is associated with the formation of a hydrated form of uranium trioxide UO_3 , at a temperature above 465 °C, residual crystallization moisture is removed from uranium trioxide with the subsequent formation of triuranium octaoxide U_3O_8 .

The article also presents the results of studies of the thermal decomposition of semi-finished products from drying ovens at a temperature in the layer of (250 ± 50) °C, therefore, they do not contain hygroscopic and, partially, crystallization moisture. The subsequent stages of thermal decomposition of the semi-finished products from the drying ovens, as well as ammonium polyuranate, in the temperature range from 315 to 630°C, are identical.

Keywords: ammonium polyuranate, triuranium octoxide, uranium trioxide, differential thermal analysis, thermal decomposition, activation energy

For citation: Sofronov, V.L., Pimenov, S.G., Zinovieva, A.V. Investigation of the process of decomposition of uranium oxide production products. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 37, 143–154. doi: 10.17223/24135542/37/10

Введение

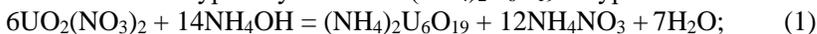
В настоящее время Сублиматный завод Акционерного общества «Сибирский химический комбинат» (АО «СХК») является центром конверсионного производства сырьевого гексафторида урана (СГФУ) в России и выпускает продукцию, которая соответствует требованиям международных стандартов.

Для получения СГФУ, предназначенного для обогащения на разделительных заводах России, урановое сырье после аффинажного завода в виде раствора уранилнитрата $UO_2(NO_3)_2$ (АзКРУ) должно пройти несколько стадий переработки: получение полиураната аммония (ПУА) с последующей его фильтрацией, сушкой осадка и его прокалкой до триоксида урана UO_3 или октаоксида триурана U_3O_8 , фторирование оксидов до СГФУ с последующей переработкой образующихся отходов.

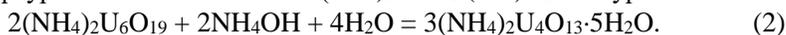
На рис. 1 представлена блок-схема получения оксидов урана, реализованная на Сублиматном заводе АО «СХК», где буквой «Е» обозначены промежуточные емкости, буквой «Р» – аппараты для осаждения, буквой «Ф» – аппараты для фильтрации ПУА, буквой «С» – печи сушки, буквой «П» – печи прокалки, ОУ – оксиды урана.

Процесс осаждения полиураната аммония из нитрата уранила проводят при температуре $(50-90)$ °C в две стадии [1, 2]:

– на первой стадии при pH (5 ± 1) получается осадок, по химическому составу близкий к гексауранату аммония $(NH_4)_2U_6O_{19}$ по уравнению



–на второй стадии при постепенном повышении pH до $(8,0 \pm 0,5)$ получается осадок тетраураната аммония состава $(NH_4)_2U_4O_{13} \cdot (5-7)H_2O$ по уравнению



Суммарная реакция осаждения, соответствующая образованию кристаллогидрата ураната аммония, может быть представлена следующим уравнением:

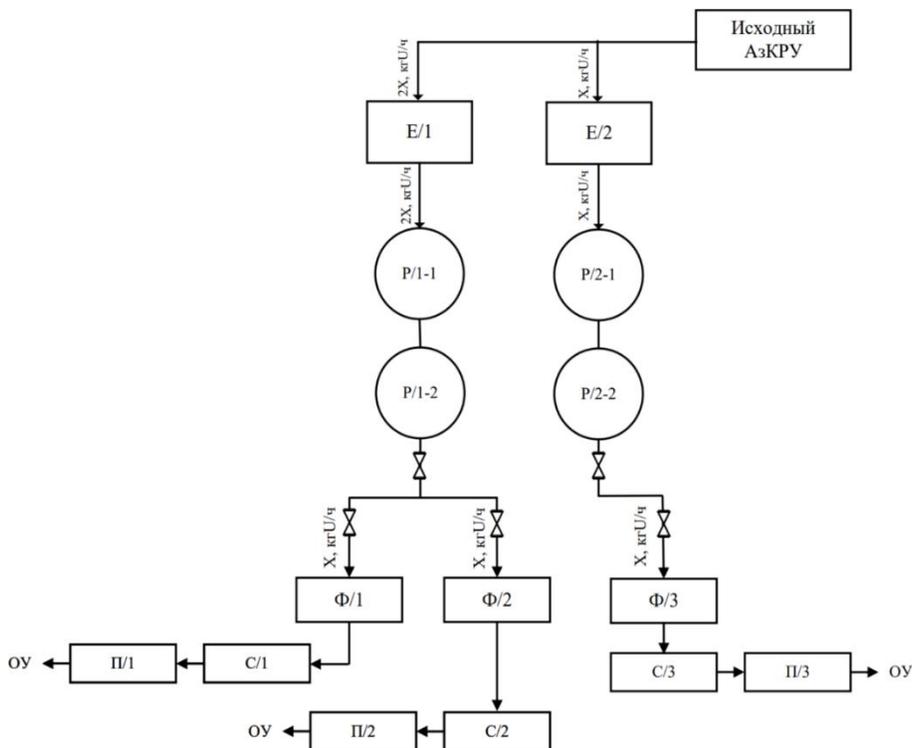
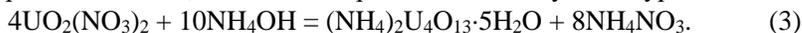
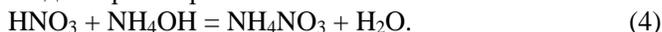


Рис. 1. Блок-схема получения оксидов урана

Одновременно с процессом осаждения протекает реакция нейтрализации присутствующей в исходном растворе азотной кислоты:



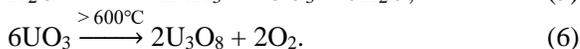
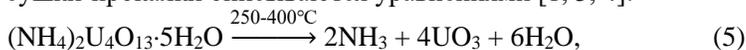
На качество получаемых осадков оказывают влияние в основном исходная концентрация урана в растворе, pH среды и температура в процессе осаждения, время пребывания пульпы в реакторах и интенсивность ее перемешивания.

Полученные в ходе реакции осаждения полиуранаты аммония подвергают фильтрации на барабанных вакуум-фильтрах до влажности не более 20% и отправляют на следующую стадию сушки-прокалки. Термическое разложение ПУА проводят в две стадии:

- сушку при температуре в зоне обогрева реторты (550 ± 50)°C в течение 2–6 ч (температура в слое продукта (200–300)°C;

- прокалку при температуре (700 ± 50)°C в течение 20–40 мин с образованием при температуре (350 ± 50)°C триоксида урана, а при более высоких температурах октаоксида триурана.

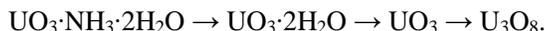
Процессы сушки-прокалки описываются уравнениями [1, 3, 4]:



Свойства порошка оксидов урана в значительной мере закладываются на стадии осаждения полиуранатов аммония, а также частично – на последующих операциях сушки и прокалки [2, 5].

Термическое разложение полиуранатов аммония на протяжении длительного времени подробно изучалось различными исследователями. Так, по данным Б.В. Громова [3], состав U_3O_8 колеблется в зависимости от условий разложения ПУА. При прокаливании в течение 2 ч при температуре свыше 400°C в продукте полностью отсутствует аммиачный азот, а влага полностью удаляется при температуре свыше 600°C . По данным авторов [5], процесс разложения полиуранатов аммония на воздухе и инертной среде протекает в пять стадий, октаоксид триурана образуется при температуре свыше 450°C .

В работе [6] исследовались кинетика и механизмы разложения диураната аммония до октаоксида триурана. Общий процесс разложения описан следующим образом:



Авторы работы [7] изучали термическое разложение ПУА в атмосфере аргона и кислорода. По их данным, превращение полиураната аммония в оксиды урана в основном происходит после дегидратации, денитрации и восстановления. Потеря массы образцов при получении октаоксида триурана в данных исследованиях составила 17,2 и 17,6% для аргона и кислорода соответственно. Образование U_3O_8 в атмосфере кислорода (при 630°C) происходит на 58% выше, чем в атмосфере аргона (при 572°C), что связано, по мнению исследователей, с разницей энергий активации при проведении процесса разложения в данных атмосферах.

В работе [8] замечено снижение температуры разложения ПУА при проведении реакции в инертных или химически активных газах. Снижение происходит по схеме: водород < азот < воздух.

Согласно [9], температурный интервал, соответствующий той или иной стадии термического разложения, в значительной степени определяется условиями нагрева продукта. Так, с увеличением скорости нагрева специфические температурные интервалы смещаются в область более высоких температур. Напротив, при медленном нагревании или длительной выдержке образца при сравнительно низких температурах все реализуемые стадии термического разложения проходят при более низких температурах.

Согласно изотермам разложения оксидов урана от $\text{U}_{2,665}$ до $\text{U}_{2,20}$ [10] в среде кислорода ($P_{\text{O}_2} = 0,1$ МПа) конверсия UO_3 в U_3O_8 начинается при температуре 470°C и заканчивается при температуре выше 650°C , а в вакууме – ниже 580°C . Помимо реакционной среды, температура начала конверсии триоксида урана обусловлена существованием шести кристаллических и одной аморфной модификации, имеющих различную устойчивость [1, 10, 11]. Тип модификации определяется структурой исходного вещества и условием

получения, которое зависит от давления, температуры и парциального давления кислорода в системе. Неустойчивые формы UO_3 , например аморфная, начинают разлагаться на воздухе при (400–500)°С и превращаются в U_3O_8 при 650°С. Некоторые устойчивые аллотропные модификации UO_3 начинают разлагаться при 600°С, а полное их превращение в U_3O_8 происходит при 800°С (но не более 900°С).

Ранее авторы работы [12] изучали получение оксидов урана термическим разложением тетраураната аммония, полученного в лабораторных условиях, в атмосфере азота и на воздухе. В работе рассмотрен и описан механизм термического разложения тетраураната аммония до оксидов урана, рассчитаны кинетические параметры, выработаны рекомендации по проведению технологического процесса в барабанной вращающейся печи.

Однако данные разложения полиуранатов аммония, полученные в производственных условиях и приведенные в работе [12], имеют отличия, поэтому целью настоящего исследования стало установление кинетики и механизма процессов, происходящих в промышленных барабанных печах сушки-прокалки получения оксидов урана при сушке и термическом разложении полиуранатов аммония.

Полученные данные позволили оптимизировать процесс и тем самым повысить производительность, селективность и безопасность данных производственных узлов для получения оксидов урана с требуемыми свойствами.

Материалы и методы

Для установления кинетики и механизма процессов, происходящих в барабанных печах сушки-прокалки при получении оксидов урана, проведены исследования по термическому разложению следующих образцов твердых продуктов:

1) полиураната аммония, полученного в промышленных условиях при взаимодействии раствора уранилнитрата концентрацией (300 ± 10) г/л по урану с 20–25%-ным раствором аммиака в двухступенчатом каскаде реакторов осаждения (агитаторов);

2) полупродуктов разложения, полученных при сушке ПУА при температуре (250 ± 50) °С в барабанных печах на трех технологических нитках (см. рис. 1).

Исследования проводили на термоанализаторе SDT Q600 в диапазоне температур от 20 до 900°С со скоростью нагрева 10°/мин. Результатами анализа являются кривые: ТГ – зависимость массы навески (или изменения массы навески) от температуры или времени; ДТА – тепловые изменения, возникающие в нагреваемом веществе (разность температур между образцом исследуемого вещества и термическим эталоном от температуры окружающей среды); ДТГ – зависимость скорости изменения массы вещества от времени или температуры внешней среды.

Состав образцов определяли с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре «ARL X'TRA».

Расчет энергии активации по данным термограмм разложения провели согласно методике, изложенной в [13].

Результаты и обсуждение

Исследование термического разложения полиураната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{U}_4\text{O}_{13}\cdot n\text{H}_2\text{O}$

В результате проведенных исследований по изучению термического разложения продуктов производства оксидов урана получены термограммы образцов, приведенные на рис. 2,3.

Согласно проведенному рентгеноструктурному анализу, состав продукта, полученного при осаждении полиуранатов аммония, был близок к соединению состава $(\text{NH}_4)_2\text{U}_4\text{O}_{13}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

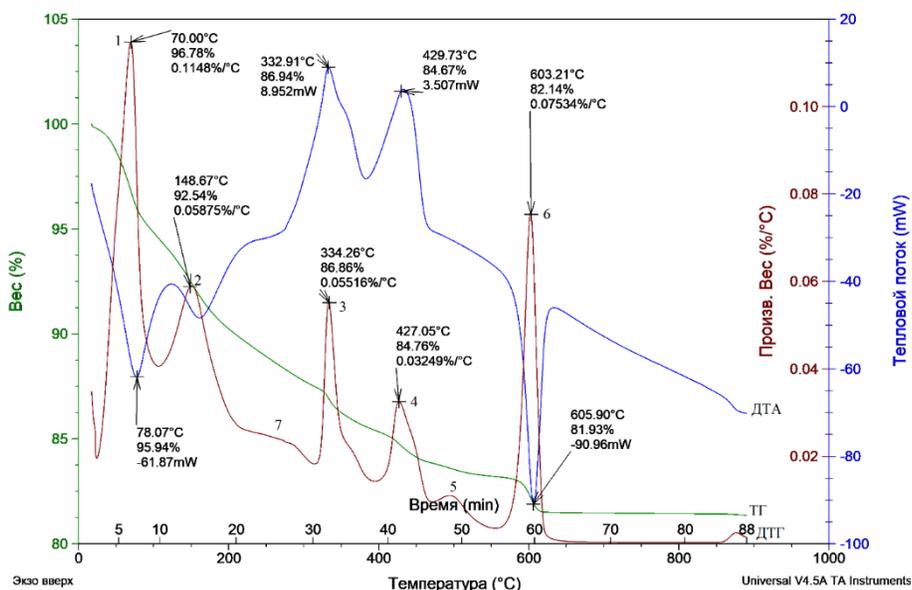


Рис. 2. Термограмма разложения полиураната аммония

Процесс разложения полиураната аммония (см. рис. 2) носит сложный характер, общая потеря массы образца составила $\sim 19\%$ при нагреве за 1 ч до 620°C (кривая ТГ). При рассмотрении дифференциальной кривой (ДТГ) можно выделить 6 пиков, характеризующих скорость изменения массы:

1) при температурах $(25\text{--}125)^\circ\text{C}$ с максимумом при 70°C и потерей массы образца $3,2\%$;

2) при температурах $(125\text{--}220)^\circ\text{C}$ с максимумом при 149°C и потерей массы образца $4,5\%$;

3) при температурах $(315\text{--}385)^\circ\text{C}$ с максимумом при 334°C и потерей массы образца $5,6\%$;

4) при температурах (385–465)°С с максимумом при 427°С и потерей массы образца 2,1%;

5) при температурах (465–550)°С с максимумом при 500°С и потерей массы образца 1,3%;

6) при температурах (550–630)°С с максимумом при 603°С и потерей массы образца 2,1%.

При рассмотрении дифференциальной термической кривой (ДТА) полиураната аммония видно, что термическое разложение сопровождается тремя эндо- и двумя экзотермическими эффектами, что соответствует пикам на кривой ДТГ 1, 2, 6 и 3, 4 соответственно.

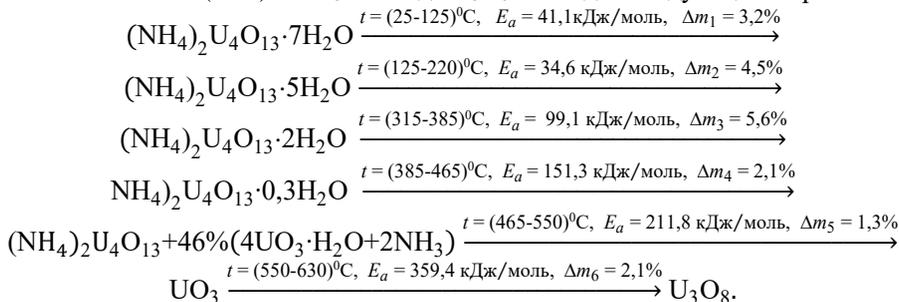
Определено, что первые два эндотермических эффекта в области температур (25–125)°С и (125–220)°С соответствуют удалению гигроскопической и частично кристаллизационной влаги из ПУА.

Экзотермические эффекты в области (315–385)°С и (385–465)°С соответствуют двустадийному удалению аммонийного азота и разложению полиураната аммония до гидратированного триоксида урана $UO_3 \cdot xH_2O$. Диапазон температур от 465 до 630°С соответствует удалению остаточной кристаллизационной влаги из триоксида урана с последующим образованием октаоксида триурана.

Из рис. 2 видно, что дальнейшее повышение температуры от 630 до 900°С приводит к незначительной убыли массы образца, это происходит за счет диссоциации U_3O_8 с выделением незначительного количества кислорода и образованием U_3O_{8-x} .

В диапазоне температур (220–315)°С наблюдается небольшой «холм», характеризующийся разложением нитрата аммония.

Таким образом, вероятностный механизм сушки и разложения полиураната аммония состава $(NH_4)_2U_4O_{13} \cdot 7H_2O$ до U_3O_8 выглядит следующим образом:



Исследование термического разложения полупродуктов, образовавшихся в печах сушки

При проведении рентгеноструктурного анализа полупродуктов, образовавшихся в барабанных сушильных печах C_{1-3} (см. рис. 1), получены соединения состава $(NH_4)_2U_4O_{13} \cdot 2H_2O$ (в печи 1), $(NH_4)_2U_4O_{13} \cdot 1,6H_2O$ (в печи 2) и $(NH_4)_2U_4O_{13} \cdot 1,7H_2O$ (в печи 3).

Видно, что полупродукты, полученные в разных печах сушки C_{1-3} , существенно не различаются по составу, а отличаются лишь по степени разложения полиуранатов аммония. Это можно объяснить тем, что температурные режимы в печах сушки C_{1-3} несколько отличались. Температура слоя продукта в печи C_2 достигала значений $(290 \pm 10)^\circ\text{C}$, в печи $C_3 - (270 \pm 10)^\circ\text{C}$ и в печи $C_1 - (250 \pm 10)^\circ\text{C}$, что вызвано разной мощностью, конструктивными особенностями и производительностями данных сушильных печей.

Были сняты термограммы разложения полупродуктов, полученных во всех трех сушильных печах. Они практически не отличались друг от друга, поэтому в работе приведена термограмма полупродуктов, полученных в печи C_1 (рис. 3).

Видно, что на кривой ДТГ первые два пика в температурных диапазонах $(25-125)^\circ\text{C}$ и $(125-220)^\circ\text{C}$ исчезли. Это свидетельствует о том, что в печах сушки C_{1-3} при температурах в слое на выходе до 250°C из ПУА удаляется гигроскопическая и частично кристаллизационная влага, а стадии термического разложения полиураната аммония до октаоксида триурана проходят в печах прокали П₁₋₃.

При рассмотрении дифференциальных кривых (ДТГ) на термограммах разложения полупродуктов печей сушки C_{1-3} можно выделить 4 пика, характеризующих скорость изменения массы:

- 1) при температурах $(315-385)^\circ\text{C}$ с максимумами при $334, 335$ и 335°C (для печей C_1, C_2 и C_3 соответственно);
- 2) при температурах $(385-465)^\circ\text{C}$ с максимумами при $432, 433$ и 435°C ;
- 3) при температурах $(465-550)^\circ\text{C}$ с максимумами при $508, 510$ и 508°C ;
- 4) при температурах $(550-630)^\circ\text{C}$ с максимумами при $607, 607$ и 606°C .

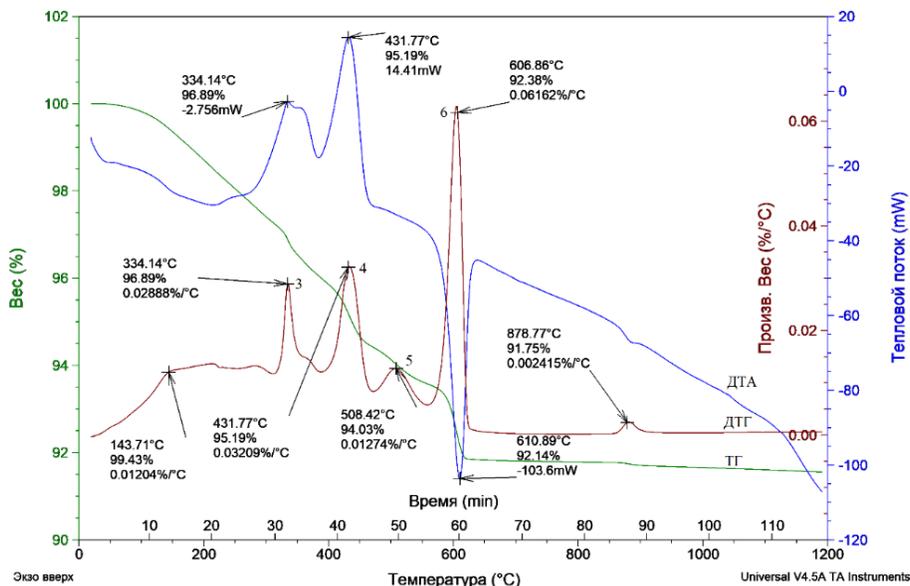


Рис. 3. Термограмма разложения полупродукта из печи сушки C_1

Общая потеря массы при нагреве полупродуктов из печей С₁₋₃ за 1 ч до 620°C (кривая ТГ) составила от 8,2 до 8,6%, т.е. потеря массы полупродуктов при нагреве практически одинаковая, что указывает в целом на их одинаковый состав.

Механизм разложения полупродукта из печей сушки (см. рис. 3, пики 3–6) и полиураната аммония (см. рис. 2, пики 3–6) практически совпадает и подтверждается результатами расчетов энергии активации для полупродуктов (таблица).

Результаты термогравиметрического исследования полупродуктов из сушильных печей С₁₋₃

| Но- мер пика | Темпера- турный диапазон, °С | Полупродукт печи С ₁ | | Полупродукт печи С ₂ | | Полупродукт печи С ₃ | |
|--------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|---|-------------------------------------|---|-------------------------------------|---|
| | | Потеря массы Δm_1 , % | Энергия акти- вации Ea_1 , кДж/моль | Потеря массы Δm_2 , % | Энергия акти- вации Ea_2 , кДж/моль | Потеря массы Δm_3 , % | Энергия акти- вации Ea_3 , кДж/моль |
| 3 | 315–385 | 1,2 | 97,9 | 1,2 | 98,6 | 1,2 | 97,2 |
| 4 | 385–465 | 1,5 | 153,2 | 1,6 | 165,3 | 1,7 | 157,4 |
| 5 | 465–550 | 0,9 | 217,8 | 0,8 | 221,5 | 0,8 | 215,2 |
| 6 | 550–630 | 1,7 | 362,3 | 1,8 | 363,4 | 1,9 | 370,7 |

Заключение

Исследования термического разложения продуктов производства оксидов урана показали, что процесс термического разложения полиуранатов аммония является многостадийным и свойства получаемого октаоксида триурана напрямую зависят от качества проведения процессов сушки и прокалики полиуранатов аммония.

При термическом разложении ПУА в диапазоне температур от 25 до 220°C происходит удаление гигроскопической и частично кристаллизационной влаги, в области температур от 220 до 465°C наблюдаются двустадийное удаление аммиака, кристаллизационной влаги и образование гидратов триоксида урана. Область температур от 465 до 630°C характеризуется удалением кристаллизационной влаги из кристаллогидратов триоксида урана и переходом его в октаоксид триурана. Дальнейшее повышение температуры от 630 до 900°C приводит к незначительной убыли массы образца, что связано с выделением незначительного количества кислорода за счет образования соединения с дефицитом кислорода U₃O_{8-x}.

Результаты термогравиметрических исследований полупродуктов, полученных в печах сушки, подтверждают данные исследования по термическому разложению ПУА, причем для полупродуктов с трех ниток сушки картина термического разложения идентична.

Список источников

1. Волкович В.А., Смирнов А.Л. Металлургия урана и технология его соединений : курс лекций : в 3 ч. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2014. Ч. 3. 138 с.

2. Андреев Г.Г., Дьяченко А.Н. Введение в химическую технологию ядерного топлива. Томск : Изд-во Том. политехн. ун-та, 2010. 165 с.
3. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана : учебник для вузов. М. : Атомиздат, 1978. 336 с.
4. Маслов А.А., Каляцкая Г.В., Амелина Г.Н и др. Технология урана : учеб. пособие. Томск : Изд-во Том. политехн. ун-та, 2007. 97 с.
5. Гузеев В.В., Гузеева Т.И. Основы технологии урана : учеб. пособие. Северск : Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ, 2016. 207 с.
6. Ball M.C., Birkett C.R.G., Brown D.S., Jaycock M.J. The thermal decomposition of ammonium diuranate // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1974. Vol. 36, is. 7. P. 1527–1529. doi: 10.1016/0022-1902(74)80617-2
7. Selvakumar J., Kumari A., Srinivasan S. et al. Thermal Decomposition Kinetics of Ammonium Di-Uranate to Uranium Oxide in Argon and Oxygen Atmosphere / SSRN. 2023. P. 5–9. URL: <https://ssrn.com/abstract=4395593>
8. Kim B.H., Lee Y.B., Prelas M.A., Ghosh T.K. Thermal and X-ray diffraction analysis studies during the decomposition of ammonium uranyl nitrate // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2012. Vol. 292. P. 1075–1083. doi: 10.1007/s10967-011-1579-8
9. Жиганов А.И., Гузеев В.В., Андреев Г.Г. Технология диоксида урана для керамического ядерного топлива. Томск : СТТ, 2002. 328 с.
10. Кац Дж., Рабинович Е. Химия урана. Уран как элемент, его бинарные соединения, гидраты окислов и оксегалогениды : пер. с англ. М. : Изд-во иностр. лит., 1954. 491 с.
11. Жерин И.И., Амелина Г.Н. Химия тория, урана, плутония : учеб. пособие. Томск : Изд-во Том. политехн. ун-та, 2010. 146 с.
12. Брендаков В.Н., Дементьев Ю.Н., Кладиев С.Н., Пищулин В.П. Технология и оборудование производства оксидов урана // *Известия Томского политехнического университета.* 2005. Т. 308, № 6. С. 95–98.
13. Пилоян Г.О., Новикова О.С. Термографический и термогравиметрический методы определения энергии активации процессов диссоциации // *Журнал неорганической химии.* 1967. Т. 12, № 3. С. 602–604.

References

1. Volkovich, V.A.; Smirnov, A.L. *Metallurgy of uranium and technology of its compounds: a course of lectures: in 3 hours*; Ural University Press: Ekaterinburg, 2014; Part 3.
2. Andreev, G.G.; Dyachenko, A.N. *Introduction to Nuclear Fuel Chemical Technology*; Tomsk Polytechnic University Press: Tomsk, 2010.
3. Gromov, B.V. *Introduction to the chemical technology of uranium. Textbook for universities*; Atomizdat: Moscow, 1978.
4. Maslov, A. A. et al. *Uranium Technology: a textbook*; Tomsk Polytechnic University Press: Tomsk, 2007; pp. 20.
5. Guzeev, V. V.; Guzeeva, T. I. *Fundamentals of uranium technology: a textbook*; STI NRNU MEPHI Press: Seversk, 2016.
6. Ball M. C.; Birkett C. R. G.; Brown D. S.; Jaycock M. J. The thermal decomposition of ammonium diuranate. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1974. Vol. 36. Issue 7. P. 1527–1529. DOI: 10.1016/0022-1902(74)80617-2.
7. Selvakumar J.; Kumari A.; Srinivasan S. et al. *Thermal Decomposition Kinetics of Ammonium Di-Uranate to Uranium Oxide in Argon and Oxygen Atmosphere*, January 2023, pp. 5–9. Available at SSRN: <https://ssrn.com/abstract=4395593>
8. Kim B.H.; Lee Y.B.; Prelas M.A.; Ghosh T.K. Thermal and X-ray diffraction analysis studies during the decomposition of ammonium uranyl nitrate. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2012. Vol. 292; R. 1075–1083. DOI: 10.1007/s10967-011-1579-8

9. Zhiganov, A.I.; Guzeev, V.V.; Andreev, G.G. *Uranium dioxide technology for ceramic nuclear fuel*; STT: Tomsk, 2002; pp. 99–101.
10. Katz, J.; Rabinovich, E. *The chemistry of uranium. Uranium as an element, its binary compounds, oxide hydrates, and oxyhalides* / translated from English; Foreign Literature Publishing House: Moscow, 1954; pp. 205, 243–261.
11. Zherin, I.I.; Amelin, G.N. *Chemistry of thorium, uranium, plutonium: a textbook*; Tomsk Polytechnic University Press: Tomsk, 2010; pp. 63–67.
12. Brendakov V.N.; Dement'ev Yu.N.; Kladiev S.N.; Pishchulin V.P. Technologies and equipment for the production of uranium oxides. *Bulletin of Tomsk Polytechnic University*. 2005, Vol. 308, No. 6, pp. 95–98.
13. Piloyan G.O., Novikova O.S. Thermographic and thermogravimetric methods for determining the activation energy of dissociation processes. *Journal of Inorganic Chemistry*. 1967, Vol. 12, No. 3, pp. 602–604.

Сведения об авторах:

Софронов Владимир Леонидович – доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии материалов современной энергетики Северского технологического института – филиала Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» (Северск, Россия). E-mail: vlsofronov@mephi.ru

Пименов Степан Геннадьевич – технолог производства химических соединений урана АО «Сибирский химический комбинат» (Северск, Россия). E-mail: Stepan.pimenov.2013@mail.ru

Зиновьева Анна Вадимовна – инженер-технолог научно-технического центра АО «Сибирский химический комбинат» (Северск, Россия). E-mail: AVPolyanskaya@mail.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Sofronov Vladimir L. – Doctor of Engineering Sciences, Professor of the Department of Chemistry and Technology of Materials of Modern Energy of the Seversk Technological Institute – branch of the National Research Nuclear University MEPHI (Seversk, Russia). E-mail: vlsofronov@mephi.ru

Pimenov Stepan G. – Technologist of Production of Chemical Compounds of Uranium of JSC Siberian Chemical Plant (Seversk, Russia). E-mail: Stepan.pimenov.2013@mail.ru

Zinovieva Anna V. – Engineer-Technologist of the Scientific and Technical Center of JSC Siberian Chemical Plant (Seversk, Russia). E-mail: AVPolyanskaya@mail.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 22.01.2025; принята к публикации 04.04.2025
The article was submitted 22.01.2025; accepted for publication 04.04.2025



**Эффективное решение
инжиниринговых задач**

для химической промышленности

Инжиниринговый химико-технологический центр



продвинутая
аналитика



научно-
исследовательские
работы



сопровождение
бизнес-проектов



масштабирование
химических
технологий



создание и запуск
химических
производств



создание опытно-
промышленных
установок



ИХТЦ обеспечивает комплексный процесс внедрения химических технологий

С 2017 года ИХТЦ регулярно входит в тройку лучших инжиниринговых центров России по рейтингу НТИ РФ

150⁺

специалистов
в команде

40⁺

проектов в работе

10⁺

малотоннажных
производств ежегодно

3

производственные
площадки



ИХТЦ МЕХАНИКА



Изготовление уникального комплексного оборудования для химических производств и лабораторий

лабораторные, опытно-промышленные установки, реакторы, аппараты, комплектующие и арматура из разных материалов, включая специальные сплавы и стекло, по индивидуальным требованиям заказчика



Разработка собственных технических решений для последующей реализации

КИПиА, отдельные узлы реакторного оборудования и т.п.



Конструкторский отдел и собственное механическое производство



ИХТЦ ПИЛОТИРОВАНИЕ



Создание и эксплуатация пилотных установок, строительно-монтажные и пусконаладочные работы



Авторское сопровождение организации химических производств



Подбор оборудования для новых технологических процессов



Оптимизация технологических схем



Масштабирование химических технологий



Центр малотоннажной химии

на территории Промышленного парка
Томской области



парк опытно-
промышленных
химических
установок



малотоннажные
химические
производства



эксплуатационный
блок



корпус особо
чистой химии
для радио-
электроники



корпус работы
с прекурсорами

5

га, площадь
проектируемого
парка составляет

1

млрд Р,
инвестиции
в проект



ect-center.com

Томск

Московский тракт, 57
+7 (3822) 909-969



ect-m.com

Новосибирск

ул. Мусы Джалиля, д. 13, оф. 1
+7 (383) 373-20-43



Национальный исследовательский
Томский государственный университет

Магистратура/ Специализированное высшее образование

по направлению

Химия 04.04.01



Поступление на обучение по программам специализированного высшего образования **возможно** с дипломом как бакалавра, так и **специалиста**

Фундаментальная и прикладная химия веществ и материалов

Fundamental and Applied Chemistry
of Substances and Materials

15
бюджетных
мест

2
года
обучения



Решение комплексных задач, связанных с синтезом и исследованием свойств веществ и материалов различного назначения с использованием фундаментальных химических знаний.

Для выпускников бакалавриата

Укрепление научных знаний

Программа магистратуры

Трансляционные химические и биомедицинские технологии

Translational Chemical
and Biomedical Technologies

20
бюджетных
мест

2
года
обучения



Междисциплинарная программа на стыке химии, биологии, фармакологии, клеточной и молекулярной биомедицины. Студенты получают компетенции в области проведения полного цикла исследований и разработок по внедрению продукта биомедицинского назначения на рынок (синтез, исследование, преклинические исследования, сертификация, маркетинг).

Научные темы от промпартнеров

Смешанный формат обучения

Стажировки в ведущих научных центрах

Специализированное высшее образование

Цифровая химия

Digital Chemistry

13
бюджетных
мест

2
года
обучения



Подготовка специалистов в области математического моделирования и инженерного анализа, способных создавать молекулы новых веществ, процессы их синтеза, разрабатывать новое оборудование и моделировать целые производства. Это позволяет значительно сократить время и финансовые затраты на новые разработки. На выходе магистры будут обладать широким спектром знаний и компетенций в области химии, технологии и применения современных цифровых решений.

Проектирование и инжиниринг

Молекулярное моделирование

Химическое программирование

Специализированное высшее образование

Химический факультет — старейший профильный факультет в Сибири. Мы более 130 лет готовим высококлассных химиков и инженеров для химической промышленности, нефтехимии и металлургии, специалистов и руководителей российских и международных компаний, госкорпораций, преподавателей вузов и научно-исследовательских центров.



подробная информация
на сайте: chem.tsu.ru

Тел.: +7 (3822) 42-39-44
E-mail: dekanat@chem.tsu.ru

