

Учредитель
ФГБОУ ВПО «Бурятский государственный университет»

ВЕСТНИК
БУРЯТСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА

Издается с 1998 г.

Выходит 15 раз в год

Выпуск
ХИМИЯ, ФИЗИКА
3 / 2014

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

Свидетельство о регистрации
ПИ № ФС77–36152 от 06 мая
2009 г. Федеральная служба
по надзору в сфере связи,
информационных технологий
и массовых коммуникаций
(Роскомнадзор)

Адрес редакции
670000, г. Улан-Удэ,
ул. Смолина, 24а
E-mail: khakhinov@ mail.ru

Адрес издателя
670000, г. Улан-Удэ,
ул. Смолина, 24а
E-mail: riobsu@gmail.com

Редактор *Я.С. Суворова*
Компьютерная верстка
Л.П. Бабкиной

Подписано в печать 28.03.14.
Формат 60 x 84 1/8.
Усл. печ. л. 20,5. Уч.-изд. л. 18,5.
Тираж 1000. Заказ 33.
Цена договорная.

Отпечатано в типографии
Издательства БГУ
670000, г. Улан-Удэ,
ул. Сухэ-Батора, 3а

Редационный совет «Вестника БГУ»

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

Редакционная коллегия выпуска

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

© Бурятский государственный университет, 2014



ХИМИЯ

УДК 546

© Ю.Л. Тушинова, Ц.Т. Базарова, Б.Г. Базаров

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМАХ $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (Ln = Nd, Sm, Er, Lu)

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов «Интеграционные проекты»
СО РАН №28 и Президиума СО РАН №8.12*

Методом рентгенофазового анализа изучено твердофазное взаимодействие в системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (Ln = Nd, Sm, Er, Lu). Выявлены квазибинарные разрезы и построены субсолидусные фазовые диаграммы изученных систем.

Ключевые слова: фазовые соотношения, триангуляция, твердофазные реакции, рентгенофазовый анализ, молибдаты.

Yu.L. Tushinova, Ts.T. Bazarova, B.G. Bazarov

PHASE RELATIONS IN $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (Ln = Nd, Sm, Er, Lu) SYSTEMS

X-ray diffraction study of the solid-state interaction in the $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (Ln = Nd, Sm, Er, Lu) systems was performed. Quasi-binary sections were identified and subsolidus phase diagrams of the studied systems were revealed.

Keywords: phase relations, triangulation, solid-phase reactions, X-ray phase diffraction, molybdates.

Систематические исследования многокомпонентных систем, в частности и молибдатных, позволяют получить большой фактический материал для выявления закономерностей фазообразования, значимых для прогнозирования и оценки систем. Ранее были приведены данные по фазообразованию в системах $\text{Me}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (Me=Rb, Cs) [1-6].

Целью настоящей работы является исследование фазовых соотношений в системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (Ln = Nd, Sm, Er, Lu).

Экспериментальная часть

Исходные молибдаты, за исключением промышленного реактива $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.), получены по методике твердофазного синтеза. Для синтеза средних молибдатов $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ использовались соответствующие оксиды Ln_2O_3 с содержанием основного вещества не менее 99,9% и триоксид молибдена MoO_3 (х.ч.). Для синтеза молибдата циркония $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ использовали MoO_3 и диоксид циркония, полученный прокаливанием $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.). Средние молибдаты лантаноидов $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ и молибдат циркония $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ получены методом твердофазных реакций ступенчатым отжигом в интервале температур 400-750°C в течение 80-100 ч.

Твердофазное взаимодействие компонентов тройных систем изучено методом «пересекающихся разрезов» [7]. Отжиг образцов производили ступенчато в интервале температур 450-620°C с многократным промежуточным перетиранием в течение 300-400 ч до достижения равновесия. Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа. Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен на дифрактометре Advance D8 фирмы «Bruker AXS» (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор). Равновесие считали достигнутым, если при более длительном прокаливании число фаз и их относительное содержание на рентгенограммах не менялось.

Результаты и их обсуждение

Согласно литературным данным [8-15], двойные ограничивающие системы достаточно подробно изучены и являются фазообразующими. Так, в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ образуются соединения составов $\text{Na}_8\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$, $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ с соотношением $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ равным 4:1, 2:1 и 1:1 соответственно. Во всех системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ обнаружено образование соединений двух составов: $\text{Na}_5\text{Ln}(\text{MoO}_4)_2$ (5:1), $\text{NaLn}(\text{MoO}_4)_2$ (1:1). Соединение состава $\text{NaLn}(\text{MoO}_4)_2$ (1:1) имеет значительные области гомогенности в сторону $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$, протяженность которых уменьшается в ряду La-Dy. В области от 50 до 100 мол.% $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ (Ln=La-Eu) образуется $\text{NaLn}_5(\text{MoO}_4)_8$ (1:5) с заметными областями гомогенности. В системах, где $\text{NaLn}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ не имеют структурного сходства и величины радиусов ионов Na^+ и Ln^{3+} достаточно сильно различаются, не образуются твердые растворы и промежуточные фазы. В системах $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ уста-

новлено существование трех изоформульных рядов двойных молибдатов составов $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ ($\text{Ln}=\text{La-Tb}$), $\text{Ln}_2\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)_7$ ($\text{Ln}=\text{Sm-Ho}$), $\text{Ln}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$ ($\text{Ln}=\text{Tb-Lu}$). Для фаз состава $\text{Ln}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$ характерно наличие области гомогенности в сторону $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$.

На начальном этапе твердофазным синтезом были получены средние и двойные молибдаты, служившие исходными компонентами для дальнейшего изучения тройных систем. Для исследования фазовых равновесий в субсолидусной области были выбраны системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln}=\text{La, Sm, Dy, Er, Lu}$). Такой выбор лантаноидов позволяет получить данные для полной картины субсолидусного строения систем $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$.

Для определения фазовых соотношений в рассматриваемых тройных молибдатных системах нами были проведены все возможные разрезы в исследуемых системах и выбраны из всего количества полученных точек пересечения те, анализ фазовых составов которых после отжига, по нашему предположению, позволит судить о характере всех разрезов. Кроме того, по аналогии с литературными данными рассмотрены образцы с мольным соотношением исходных компонентов 5:1:2, 2:1:4 и 1:1:1. Как пример, в табл. отражено содержание, выраженное в мол.% средних молибдатов, выбранных образцов системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Er}_2(\text{MoO}_4)_2\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$. Там же приведены результаты РФА отожженных образцов.

Таблица

Данные РФА образцов системы $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-Sm}_2(\text{MoO}_4)_2\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$

| № образца | Содержание в мол. % | | | Фазовый состав |
|-----------|---------------------------|-------------------------------|-----------------------------|----------------|
| | Na_2MoO_4 | $\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_2$ | $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ | |
| 1 | 82 | 9 | 9 | D+B |
| 2 | 75 | 8.5 | 16.5 | A+B |
| 3 | 67 | 8 | 25 | A+B+F |
| 4 | 67 | 17 | 16 | A+B+F |
| 5 | 66 | 23.5 | 11.5 | A+B |
| 6 | 63 | 12 | 25 | A+F |
| 7 | 60 | 5 | 35 | A+F+E |
| 8 | 55.5 | 11.1 | 33.3 | A+F+E |
| 9 | 52.5 | 10.5 | 37 | A+F+E |
| 10 | 50 | 10 | 40 | A+E |
| 11 | 50 | 25 | 25 | A+E |
| 12 | 50 | 37.5 | 12.5 | A+E |
| 13 | 40 | 40 | 20 | A+C |
| 14 | 40 | 50 | 10 | A+G |
| 15 | 40 | 20 | 40 | A+E+C |
| 16 | 42 | 8 | 50 | A+E+C |
| 17 | 25 | 25 | 50 | A+C |
| 18 | 33.3 | 33.3 | 33.3 | A+C |
| 19 | 25 | 50 | 25 | A+G |
| 20 | 60 | 20 | 20 | A+F |

*обозначения фаз: **A** – $\text{NaEr}(\text{MoO}_4)_2$, **B** – $\text{Na}_8\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$, **C** – $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$, **D** – $\text{Na}_5\text{Er}(\text{MoO}_4)_4$, **E** – $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$, **F** – $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$, **G** – $\text{Er}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$.

Фазовые соотношения рассмотрены в температурном интервале 450-600°C. При 500°C наблюдается переход молибдата циркония из высокотемпературной модификации в низкотемпературную.

На примере системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Er}_2(\text{MoO}_4)_2\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ показано, что использование в качестве исходных соединений средних молибдатов усложняет характер фазовых равновесий в системе. В образцах точек, лежащих на разрезе $\text{NaEr}(\text{MoO}_4)_2\text{-Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ и находящихся в области, ограниченной разрезами $\text{NaEr}(\text{MoO}_4)_2\text{-Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{NaEr}(\text{MoO}_4)_2\text{-Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$, наблюдается образование двойных молибдатов натрия-эрбия и натрия-циркония, наряду с которыми происходит образование димолибдата натрия.

Образование тройных молибдатов в рассмотренном интервале температур не обнаружено. Выявлены квазибинарные разрезы и построены диаграммы фазовых соотношений исследуемых систем в субсолидусной области (рис.). В натрий-неодим-циркониевой молибдатной системе выявлены следующие квазибинарные разрезы: $\text{Na}_5\text{Nd}(\text{MoO}_4)_4\text{-Na}_8\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$, $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2\text{-Na}_8\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$, $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2\text{-Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$, $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2\text{-Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{NaNd}(\text{MoO}_4)_2\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{NaNd}_5(\text{MoO}_4)_8\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{NaNd}_5(\text{MoO}_4)_8\text{-Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$. Таким образом, триангулирующими сечениями данная система развивается на девять вторичных треугольников.

Фазовые соотношения в натрий-самарий-циркониевой молибдатной системе характеризуются восемью квазибинарными разрезами: $\text{Na}_5\text{Sm}(\text{MoO}_4)_4\text{-Na}_8\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$, $\text{NaSm}(\text{MoO}_4)_2\text{-Na}_8\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$, $\text{NaSm}(\text{MoO}_4)_2\text{-Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$, $\text{NaSm}(\text{MoO}_4)_2\text{-Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{NaSm}(\text{MoO}_4)_2\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{NaSm}_5(\text{MoO}_4)_8\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{NaSm}_5(\text{MoO}_4)_8\text{-Sm}_2\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)_7$, $\text{NaSm}_5(\text{MoO}_4)_8\text{-Sm}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$.

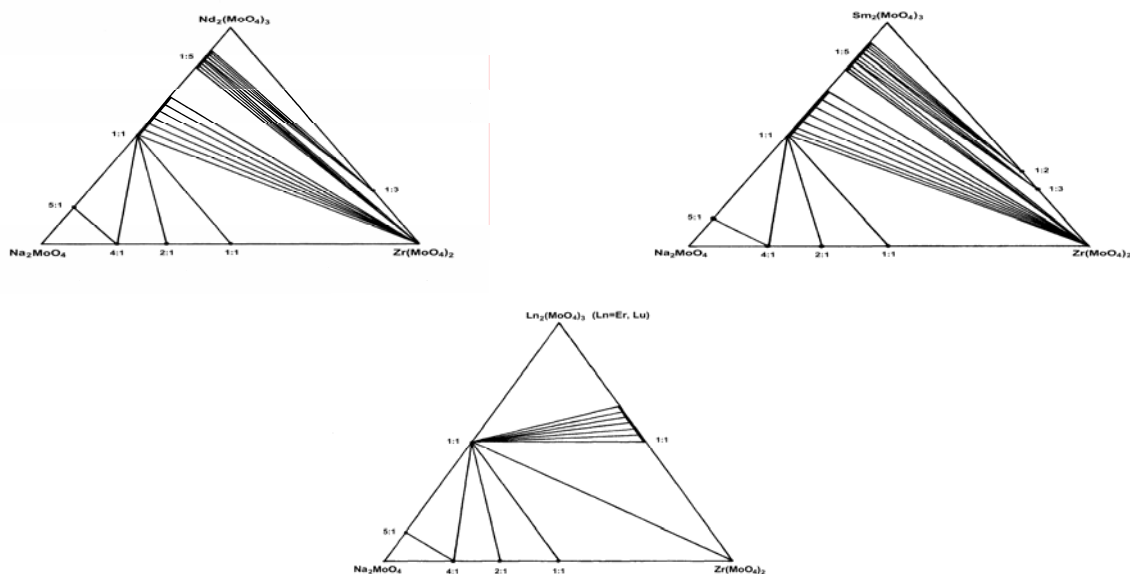


Рис. Субсолидусное строение фазовых диаграмм систем $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (заштрихована область двухфазного равновесия).

В натрий-эрбий-циркониевой молибдатной системе зафиксировано наименьшее количество квазибинарных разрезов, что обусловлено уменьшением числа промежуточных фаз, образующихся в ограничивающих системах. В тройной натрий-эрбий-циркониевой молибдатной системе фазовые соотношения при 500°C характеризуются следующими квазибинарными разрезами: $\text{Na}_5\text{Er}(\text{MoO}_4)_4\text{-Na}_8\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$, $\text{NaEr}(\text{MoO}_4)_2\text{-Na}_8\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$, $\text{NaEr}(\text{MoO}_4)_2\text{-Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$, $\text{NaEr}(\text{MoO}_4)_2\text{-Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{NaEr}(\text{MoO}_4)_2\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{NaEr}(\text{MoO}_4)_2\text{-Er}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$.

На вид триангуляции рассматриваемых систем влияют фазовые соотношения в ограничивающих системах с участием молибдатов лантаноидов.

Сравнение полученных результатов с данными по ранее изученным аналогичным системам с участием молибдатов рубидия и цезия, $\text{Rb}(\text{Cs})_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (Ln = La-Lu), позволяет сделать заключение о влиянии размерного фактора одновалентного катиона на фазообразование.

Таким образом, впервые изучены фазовые равновесия в субсолидусной области систем $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (Ln = Nd, Sm, Er, Lu) и проведена их триангуляция.

Литература

1. Фазообразование в системе $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-Nd}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ и синтез новых тройных молибдатов рубидия-неодима-циркония / Чимитова О.Д. и др. // Вестник Бурятского госуниверситета. – 2009. – №3. – С. 86-90.
2. Кристаллическая структура тройного молибдата в системе $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-Nd}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ / Чимитова О.Д. и др. // Журн. структур. химии. – 2010. – Т.51, №1. – С. 179-182.
3. Фазовые равновесия в системе $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-Ce}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ / Л.И. Гонгорова, Б.Г. Базаров, О. Д. Чимитова, Ж.Г. Базарова // Вестник ВСГУТУ. – 2011. – №3(34). – С. 42-48.
4. Кристаллическая структура нового тройного молибдата $\text{Rb}_5\text{CeZr}(\text{MoO}_4)_6$ / Гонгорова Л.И. и др. // Журн. структурн. химии. – 2012. – Т.52, №2. – С. 330-334.
5. Базаров Б.Г., Гонгорова Л.И., Базарова Ж.Г. Фазообразование в тройных молибдатных системах $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (Ln = La-Lu) // Вестник Бурятского госуниверситета. – 2012. – № 3. – С. 39-42.
6. Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г. Фазовые соотношения в системах $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (Ln = Nd, Sm, Tb, Er) // Вестник Бурятского госуниверситета. – 2013. – № 3. – С. 65-69.
7. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. – М.: Металлургия, 1978. – 256 с.
8. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы / А.А. Евдокимов и др. – М.: Наука, 1991. – 267 с.
9. Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Ю.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. – Л.: Наука, 1986. – 173 с.
10. Синтез двойных молибдатов циркония и гафния с цезием и кристаллическая структура $\text{Cs}_8\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ / Р.Ф. Клевцова, Е.С. Золотова, Л.А. Глинская, П.В. Клевцов // Кристаллография. – 1980. – Т.25, №5. – С. 972-978.
11. Золотова Е.С., Подберезская Е.В., Клевцов П.В. Двойные молибдаты цезия с цирконием и гафнием $\text{CsM}(\text{IV})(\text{MoO}_4)_3$ // Изв. Сиб. Отд. АН СССР. – 1976. – вып. 7. – С. 93-95.
12. Уточнение фазообразования в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$ и кристаллическая структура нового двойного молибдата $\text{Na}_8\text{Hf}(\text{MoO}_4)_6$ / С.Ф. Солодовников и др. // Журн. структурн. хим. – 2004. – Т.45, №6. – С. 1044-1048.
13. Фазообразование в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-MoO}_3$ (Ln=La-Lu, Y, Sc) / Ж.Г. Базарова и др. // Журн. неорган. химии. – 2001. – Т. 46, №1. – С. 146-149.

14. Новый тип смешанного каркаса в кристаллической структуре двойного молибдата $Nd_2Zr_3(MoO_4)_9$ / Р.Ф. Клевцова и др. // Журн. структурн. химии. – 2000. – Т. 41, №2. – С. 343-348.

15. Базаров Б.Г. и др. Фазовая диаграмма системы $Tb_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ и свойства двойных молибдатов $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ / Б.Г. Базаров, Ю.Л. Тушинова, Ж.Г. Базарова, К.Н. Федоров // Журн. неорган. химии. – 2003. – Т. 48, №9. – С. 1551-1553.

Тушинова Юнна Лудановна, кандидат химических наук, научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, e-mail: yutushi@mail.ru.

Базарова Цырендэжит Тушиновна, кандидат химических наук, младший научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, e-mail: jbaz@binm.bsnet.ru.

Базаров Баир Гармаевич, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, e-mail: jbaz@binm.bsnet.ru.

Tushinova Yunna Ludanovna, candidate of chemistry, researcher, laboratory of oxide systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, e-mail: yutushi@mail.ru.

Bazarova Tsyrendyzhit Tushinovna, candidate of chemistry, junior researcher, laboratory of oxide systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, e-mail: jbaz@binm.bsnet.ru.

Bazarov Bair Garmaevich, doctor of physics and mathematics, leading researcher, laboratory of oxide systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, e-mail: jbaz@binm.bsnet.ru.

УДК 541.273. 48

© Т.Г. Хумаева, Т.Н. Хамаганова

СИСТЕМА $Li_2O-ZnO-B_2O_3$

Методом РФА изучены фазовые равновесия в тройной системе $Li_2O-ZnO-B_2O_3$. Подтверждено образование одной тройной фазы $LiZnBO_3$.

Ключевые слова: рентгенофазовый анализ, фаза, бораты.

T.G. Khumaeva, T.N. Khamaganova

$Li_2O-ZnO-B_2O_3$ SYSTEM

The phase equilibrium in the triple system $Li_2O-ZnO-B_2O_3$ was investigated by the X-ray analysis. The formation of one triple phase $LiZnBO_3$ was confirmed.

Keywords: X-ray analysis, phase, borates.

Бораты щелочных металлов находят применение в качестве материалов для нелинейной оптики, поскольку кристаллы обладают широкой областью прозрачности [1, 2]. Кроме того, цинксодержащие бораты рассматриваются как потенциальные катализаторы и материалы литиевых ионных аккумуляторов [3, 4]. Поэтому получение новых боратных фаз лития с цинком представляет интерес для создания перспективных материалов. В литературе отсутствуют сведения об изучении тройной оксидной системы $Li_2O-ZnO-B_2O_3$, имеются данные лишь по граничным двойным системам $Li_2O-B_2O_3$, $ZnO-B_2O_3$.

Цель работы – установление фазовых равновесий в субсолидусной области тройной оксидной системы $Li_2O-ZnO-B_2O_3$ и возможности образования новых соединений.

Экспериментальная часть

Взаимодействие компонентов в исследуемой системе изучали методом твердофазных реакций в интервале температур 450-650°C. Исходными веществами служили карбонат лития марки «х.ч.», оксид цинка – «ос.ч.» и борная кислота квалификации «ос. ч.». Квазибинарные разрезы выявляли путем установления фазового состава точек пересечения всех возможных разрезов системы. Полноту протекания процессов в образцах контролировали по рентгенограммам, снятым на порошковом автодифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Cu K_{α} -излучение). Параметры элементарной ячейки полученного бората $LiZnBO_3$ уточняли методом наименьших квадратов (МНК).

Результаты и их обсуждение

В граничной системе $Li_2O-B_2O_3$ нами подтверждено образование пяти боратов лития, участвующих в равновесии. Образование трех боратов цинка подтверждено в системе $ZnO-B_2O_3$. В граничной системе Li_2O-ZnO в условиях проведенного эксперимента двойные фазы не обнаружены. Результаты рентгенофазового анализа (РФА) образцов системы $Li_2O-ZnO-B_2O_3$, прокаленных при 650°C приведены в табл.

Подтверждено образование одного тройного соединения состава 1:2:1 $LiZnBO_3$ (рис.). Сопоставление рентгенографических данных полученной фазы с литературными показало, что нами получена по аналогии с [3] α –

модификация LiZnBO₃. Авторы работы отмечают, что α – фаза приготовлена методом твердофазных реакций, а β – LiZnBO₃ получена гидротермально [5].

Таблица

Результаты РФА образцов системы Li₂O – ZnO – B₂O₃

| № точки | Содержание в мол.% | | | Фазовый состав |
|---------|--------------------|-----|-------------------------------|----------------|
| | Li ₂ O | ZnO | B ₂ O ₃ | |
| 1 | 25 | 29 | 46 | C+D+E |
| 2 | 20 | 60 | 20 | A+B+H |
| 3 | 43 | 29 | 28 | A+D+E |
| 4 | 17 | 33 | 50 | C+E |
| 5 | 22 | 11 | 67 | C+F |
| 6 | 8 | 69 | 33 | G+B+C |
| 7 | 45 | 15 | 43 | A+F+H |
| 8 | 43 | 41 | 16 | M+B |
| 9 | 37,5 | 25 | 37,5 | A+E+H |
| 10 | 25 | 50 | 25 | A+B+H |
| 11 | 8 | 67 | 25 | A+L+M+H |
| 12 | 20 | 40 | 40 | E+A+C+I |
| 13 | 30 | 20 | 50 | D+K+H |
| 14 | 50 | 25 | 25 | E+A+B+I |
| 15 | 20 | 20 | 60 | E+C |
| 16 | 17 | 33 | 50 | C+E |
| 17 | 17 | 50 | 33 | E+A+H |
| 18 | 12 | 17 | 71 | G+F |

A – LiBO₂, B – ZnO, C – Li₂B₄O₇, D – Li₆B₄O₉, E – ZnB₂O₄, F – ZnB₄O₇, G – LiB₃O₅, H – α-LiZnBO₃, I – Li₄ZnB₂O₆, K – α-Zn₅B₄O₁₁, L – Zn₃B₂O₆, M – Li₃BO₃.

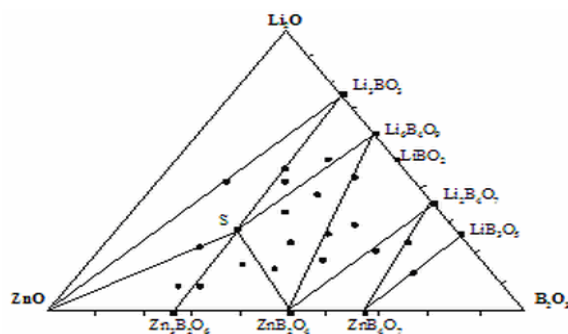


Рис. Изотермическое сечение в субсолидусной области при 650°C

Параметры элементарной ячейки α-LiZnBO₃ уточнены нами с использованием данных [3]. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. C 2/c) с параметрами решетки a = 8,742(6) Å, b = 5,087(3) Å, c = 6,109(3) Å, β = 118,97(4)°. Структура α-LiZnBO₃ представляет собой каркас, состоящий из ZnO₄ – тетраэдров и BO₃ – треугольников [3]. Тетраэдры ZnO₄ связываются друг с другом через ребра и образуют димеры Zn₂O₆. Каждый из димеров связан с шестью другими через общие кислородные вершины, образуя Zn-O каркас, который скрепляется атомами бора, находящимися в его пустотах. В каркасе можно выделить шесть каналов, заполненных атомами лития. Координационное число атома лития равно пяти, полиэдр его можно описать как искаженную тригональную бипирамиду.

Литература

1. Becker P. Borate Materials in Nonlinear Optics // Adv. Mater. – 1998. – V.10. – № 13. – P. 979-992.
2. Sasaki T., Mori Y., Yoshimura M. Progress in the growth of a CsLiB₆O₁₀ crystal and its application to ultraviolet light generation // Optical Materials. – 2003. – V. 23. – P. 343-351.
3. Synthesis and characterization of two alkali – metal zinc borates, α – LiZnBO₃ and Li_{0,48}Na_{0,52}ZnBO₃ / X. Chen, C. Yang, X. Chang, H. Zang, W. Xiao // S. State Sciences. – 2009. – V.11. – P. 2086-2092.
4. Tsuyumoto I., Kihara A. Synthesis, characterization and charge-discharge properties of layer-structure lithium zink borate, LiZnBO₃ // Materials Science and Applications. – 2013. – V. 4. – P. 246-249.
5. Кристаллические структур LiZn[BO₃] и LiMn[BO₃] / О.С. Бондарева, М.А. Симонов, Ю.К. Егоров-Тищенко и др. // Кристаллография. – 1978. – Т. 23. – № 3. – С. 487-491.

Хамаганова Татьяна Николаевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, e-mail: khamaganova@binm.bsnet.ru

Хумаева Туяна Гатыповна, аспирант, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, e-mail: tuyana8383@mail.ru

Khamaganova Tatyana Nikolaevna, candidate of chemistry, senior researcher, laboratory of oxide systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, e-mail: khamaganova@binm.bsnet.ru

Khumaeva Tuyana Gatyrovna, postgraduate student, laboratory of oxide systems, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, e-mail: tuyana8383@mail.ru

УДК 544

© **A. Delgerjargal, B. Battsengel, J. Oyunjargal, B. Delgertsetseg, C. Ganzorig**

OPTICAL AND ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF TRANSPARENT GLASS ELECTRODES COATED WITH $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ AND In_2O_3 THIN FILMS

This work was supported by the Asia Research Center in Mongolia and the Korea Foundation for Advanced Studies within the framework of the Projects №3 (2006-2007) and №1 (2007-2008). This work was also supported in part by the Mongolian National Nanotechnology Center

*This paper describes UV-Visible spectroscopic and electrochemical behavior of In_2O_3 and $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ in thin films on the glass substrates of *n*-type transparent conductive oxide (TCO) electrodes. The methods of TCO thin films manufacture have been outlined. The optical absorption and electrochemical properties of In_2O_3 thin films in pure and doped forms have been studied. The mechanisms of electrical conductivity and optical transmission are interdependent. The information in this paper may help in choosing the most appropriate TCO electrode materials for new applications in inorganic and organic solar cells and other optoelectronic devices.*

Keywords: thin films, oxygen-conducting electrodes, mechanisms of electrical conductivity and optical transmission

А. Дэлгэржаргал, Б. Баттсэнгэл, Ж. Оюунжаргал, Б. Дэлгэрцэцэг, С. Ганзориг

ОПТИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ ПРОЗРАЧНОГО СТЕКЛА, ПОКРЫТЫХ ТОНКИМИ ПЛЕНКАМИ $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ И In_2O_3

*Описывается видимое и ультрафиолетовое спектроскопическое и электрохимическое поведение In_2O_3 и $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ в тонких пленках на прозрачных стеклянных субстратах *n*-типа кислородпроводящих электродов (TCO). Кратко описаны методы изготовления TCO тонких пленок. Изучены оптическая абсорбция и электрохимические свойства тонких пленок In_2O_3 в чистой и измененных формах. Механизмы электропроводимости и оптической трансмиссии независимы. Данные могут помочь в выборе наиболее подходящих материалов для изготовления TCO электродов с целью поиска новых путей применения в неорганических и органических солнечных ячейках и других оптоэлектронных приборах.*

Ключевые слова: тонкие пленки, кислородпроводящие электроды, механизмы электропроводимости и оптической трансмиссии

The first report on transparent conductive oxide (TCO) was published, when Badeker [1] stated that thin films of Cd metal deposited on the glass in a glow discharge chamber could be oxidized to become transparent while remaining conductive. Since then, most researchers have focused on *n*-type semiconductors consisting of metal (Sn^{4+} , Ti^{2+} , In^{3+} , Zn^{2+} and Cd^{2+}) oxides and their corresponding alloys to develop highly transparent and electrically conductive thin films. The previously published before 2006 material in this field has been reviewed by Ganzorig and Fujihira [2].

A new optical approach was demonstrated by Kuwana and coauthors [3], that is: the use of *n*-type TCO electrode in which the product of an electrochemical reaction is monitored spectroscopically. There has been considerable interest in the fundamental electrochemical properties of SnO_2 semiconductive electrodes deposited on the glass or quartz substrate [4-9]. In this form, electrodes have been prepared that can be used to observe electroactive species near the electrode-solution interface by internal reflectance spectroscopy in the visible region of the spectrum [5-7]. The electrochemical and surface characteristics of doped SnO_2 and In_2O_3 film electrodes [10] were discussed and compared to Pt and Au ones [10, 11]. Kuwana [12] has reviewed some earlier studies of the effect of light irradiation on electrochemical cells and those in which light emission is a consequence of the electrochemical process. Gerischer [13, 14] has discussed the photoeffects in electrochemical systems under illumination associated with semiconductive electrodes. Spectral photosensitization was also discussed from electrochemical point of view, as it was caused by electron transfer from or to excited molecules [14]. Little attention, however, has been given until the early 1970s to the application of these effects for energy conversion.

Fujishima and Honda [15] have discussed the electrochemical photocell based on *n*-type TiO_2 electrode in contact with the aqueous electrolyte and platinum as counter electrode. The photoreaction in their system is the decomposition

of water due to the oxygen evolution at the irradiated TiO_2 electrode and hydrogen evolution at the Pt electrode. Unfortunately, TiO_2 has a low quantum yield for the photochemical conversion of solar energy. High-surface-area TiO_2 films deposited on the conductive glass sheet from colloidal suspensions were reported by O'Regan and Gratzel [16]. The use of these films with the addition of dye molecules has been shown to improve solar cells [16].

Most of the useful TCOs with a wide bandgap (≥ 3 eV) studied until nowadays have been chemically inert conductive oxides, such as TiO_2 [17], SnO_2 [18], In_2O_3 [19, 20] and ZnO [13]. The bandgaps of these *n*-type semiconductors correspond to the energy photons in the UV region. Schematic band diagram of these oxides [2] is shown in Fig. 1. Solar energy reaching the Earth surface has, however, spectrum distribution in the longer wavelength range and cannot, therefore, be used effectively by these electrodes [21]. Spectral sensitization would solve this problem. Osa and Fujihira [22] have developed a new type of electrochemical photocell, using a TCO electrode which surface was modified by the chemical binding of sensitizing dyes. The solar cells developed by Gratzel and his colleagues [16] described above are in this category.

The material properties of In_2O_3 are generally characterized by the high optical transparency for visible light and the high electrical conductivity [23]. To increase the conductivity of In_2O_3 , it is generally doped with Sn and further known as ITO (or $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$). The conductivity of ITO films can be as high as $0.5\text{-}1.0 \times 10^4$ S/cm. In ITO films, the electron concentration of ITO is $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [23], with optical transparency still existing. Such unique characteristics have led to the exclusive utilization of ITO films in flat-panel displays and solar cells.

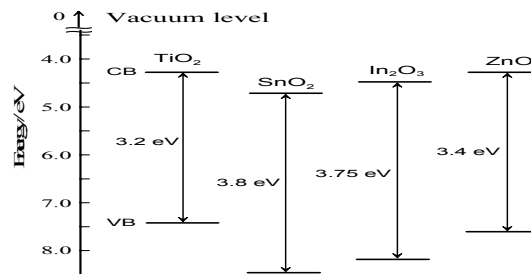


Fig. 1. Schematic diagram illustrating energy levels of conduction band (CB) and valence band (VB) of some *n*-type undoped semiconductive oxides TiO_2 [17], SnO_2 [18], In_2O_3 [19, 20] and ZnO [13]

The electrical, optical, and chemical properties as well as physical properties of TCO materials can be controlled by altering their chemical compositions [24]. The physical properties shown in Table are the bandgap energy and work function for various types of pure and doped TCO semiconductors [2]. Bandgap widening associated with doping has been observed in earlier work on doped In_2O_3 films [23].

The optical data [23] indicated that a gradual shift of the band gap to warded higher energy as the electron density was increased. Values for the work function (ϕ_b) are defined, as the minimum energy required for an electron to escape into vacuum from the Fermi level. The work function of TCO electrodes can be controlled after chemical modification [2]. The work function of TCO electrode surfaces also depend upon cleaning method.

Useful descriptions of the most widely used preparative deposition techniques for thin films of TCO electrodes were presented in detail [2]. To investigate the optical and electrochemical TCO electrodes, we report here the use of In_2O_3 and $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ thin films prepared on the glass substrate to measure the absorption in the UV and visible regions and the electrochemical conductivity behavior of these TCO electrodes studied.

Table

Bandgap energy and work function for some *n*-type transparent conductive pure or doped semiconductive oxides

| Material | Bandgap (eV) | Work function (eV) |
|-----------------------------------|--------------|--------------------|
| SnO_2 | 3.8 | 4.7 |
| $\text{SnO}_2:\text{F}$ | – | 4.4 |
| In_2O_3 | 3.75 | 4.4 ± 0.1 |
| $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ | 3.8 – 4.5 | 4.4 – 4.8 |
| ZnO | 3.4 | 4.3 |
| ZnO:F | – | 4.2 |
| ZnO:Al | 3.9 | 4.4 |
| TiO_2 | 3.0 – 3.2 | 4.2 – 4.3 |
| SrTiO_3 | 3.4 | 4.0 |

Experimental details

ITO coated glass (Sanyo Vacuum Industries) and quartz substrates were cut into 15×20 mm² stripes. The substrates were cleaned and rinsed by sonication successively in two detergents (Extran MA 03, pH 6.8, MERCK and Kontaminon O, pH 10, WAKO) and distilled water and were stored under ethanol until being required. Prior to use, the substrates were further cleaned and ultrasonicated successively in acetone and ethanol, and then were transferred to boiled ethanol.

In₂O₃ coated glass was made by the vacuum evaporation process under the pressure of ~5-7×10⁻⁶ Torr, (Fig. 2). To study optical properties of ITO and In₂O₃ the absorption spectral data for all the thin films were taken using an UV-visible spectrophotometer (UV-265FW, Shimadzu) at room temperature in ambient atmosphere.

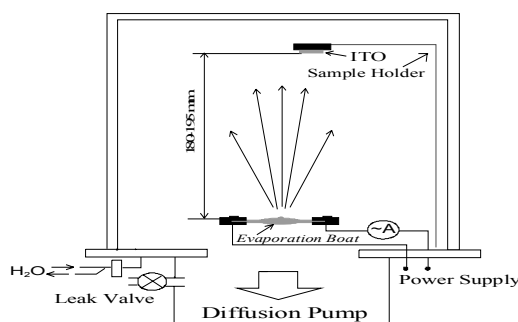


Fig. 2. Vacuum deposition system

To study PV properties, the ITO (160 nm)/KCl (0.5M)/Pt and In₂O₃ (60 nm) KCl (0.5M)/Pt cells were prepared. The current density-voltage (*J-V*) curves were measured under the sun light conditions. Electric data were taken with a hand-made voltage current source unit.

Results and discussion

To study the optical and electrochemical behaviour of transparent glass electrodes coated with the thin films of ITO and In₂O₃-inorganic semiconductor, we compared its absorption and transmittance properties with glass substrates. Transmittance of glass along the whole wavelength is 100%, so that glass can not cut poisonous ray. Fig. 3 shows the wavelength dependence on the optical transparency of 200-900 nm range.

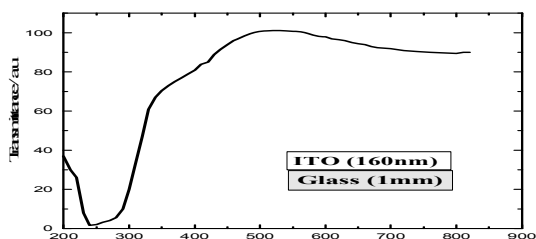


Fig. 3. Transmittance of ITO-electrodes

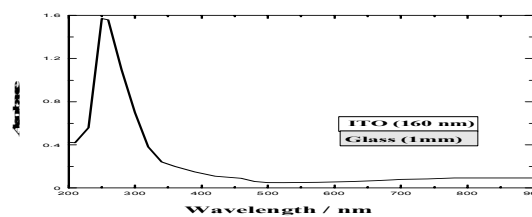


Fig. 4. Absorption spectrum of ITO-electrode

ITO electrode has full transmittance in visible wavelength range and no transmittance in UV (200-300nm), that allows wide practical use. Absorption spectrum of ITO –electrodes on glass was shown in Fig. 4.

We have recorded the UV-visible absorption spectra and transmittance of In₂O₃ on glass, (Fig. 5 and Fig.6). In visible range ITO as well as In₂O₃ have shown high transparency.

In Fig.7, the transmittance of ITO and In₂O₃ is compared with glass. ITO has significantly higher absorption and broader wavelength range compared to In₂O₃ in the visible wavelength range. Electrochemical properties of ITO electrode were measured by the current density-voltage (*J-V_{bias}*) characteristics.

Electron displacement from ITO electrodes to electrolyte solution has high barrier to overcome and current density amounts to zero value at voltage lower 1.3 V (Fig. 8). From this point the current density increases significantly. This indicates ITO can be used as a semiconductor. Besides conductive properties of In₂O₃ deposited on the glass were measured. As is shown in Fig.9. In₂I has wider bandgap than ITO that let electrons move into electrolyte solution easier. This electrode obeys Ohm Law.

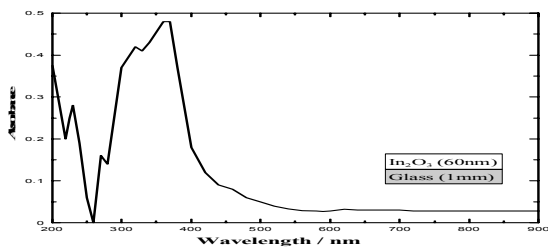


Fig. 5. Absorption spectrum of In_2O_3 -electrode

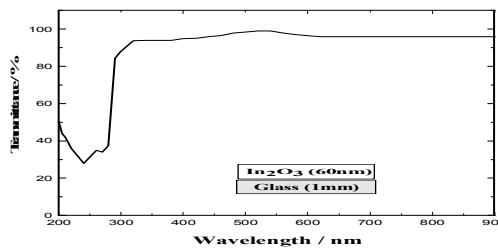


Fig. 6. Transmittance of In_2O_3 -electrodes

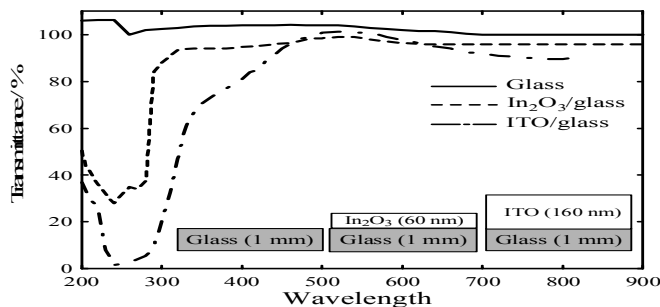


Fig. 7. Transmittance of ITO and In_2O_3 compared with glass

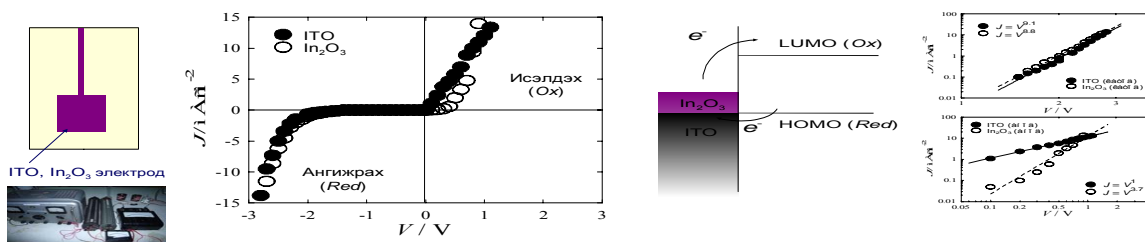


Fig. 8. Current density-voltage behavior of electrical conduction for ITO, In_2O_3 electrodes in 0.5 M KCl solution

Conclusion

In this study, we have described the UV-Visible spectroscopic and electrochemical behavior of In_2O_3 and $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ thin films on the glass substrates. The optical absorption and electrochemical properties of In_2O_3 thin films in pure and doped forms have been studied. Further studies on the preparation and characterization of TCO electrodes such as In_2O_3 and ITO will be expanding our understanding and advancement of the science and applications of inorganic and organic optoelectronic materials and devices.

References

1. Badeker K. Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen // Ann. Physik. – 1907. – V.22. – P. 749-766.
2. Chen X. et al. Synthesis and characterization of two alkali – metal zinc borates, $\alpha\text{-LiZnBO}_3$ and $\text{Li}_{0.48}\text{Na}_{0.52}\text{ZnBO}_3$ // S. State Sciences. – 2009. – V. 11. – P. 2086-2092.
3. Ganzorig C., Fujihira M. Chemically Modified Oxide Electrodes, Modified Electrodes // Encyclopedia of Electrochemistry. – 2007. – V. 10. – P. 261-344.
4. Strojek J. W., Kuwana T. Electrochemical-spectroscopy using tin oxide-coated optically transparent electrodes // Electroanal. Chem. – 1968. – V. 16. – P. 471-483.
5. Srinivasan V.S., Kuwana T. Internal reflection spectroscopy at optically transparent electrodes // J. Phys. Chem. – 1968. – V. 72. – P. 1144-1148.
6. Osa T., Kuwana T. Nonaqueous electrochemistry using optically transparent electrodes // J. Electroanal. Chem. – 1969. – V. 22. – P. 389-406.
7. Winograd N., Kuwana T. Characteristics of the electrode-solution interface under faradaic and non-faradaic conditions as observed by internal reflection spectroscopy // J. Electroanal. Chem. – 1969. – V. 23. – P. 333-342.
8. Laitinen H.A., Vincent C.A., Bednarski T.M. Behavior of Tin Oxide Semiconducting Electrodes Under Conditions of Linear Potential Scan // J. Electroanal. Soc. – 1968. – V. 115. – P. 1024-1028.
9. Elliott D., Zellmer D.L., Laitinen H.A. Electrochemical Properties of Polycrystalline Tin Oxide // J. Electrochem. Soc. – 1970. – V. 117. – P. 1343-1348.

10. Electrochemical and surface characteristics of tin oxide and indium oxide electrodes / N.A. Armstrong, A.W.C. Lin, M. Fujihira, T. Kuwana // *Anal. Chem.* – 1976. – V. 48. – P. 741-750.
11. Fujihira M., Kuwana T. Studies of Electrochemical interfaces of thin Pt film electrodes by surface contactants // *Electrochim.* – 1975. – V. 20. – P. 565-573.
12. Kuwana T. *Electroanalytical Chemistry.* – Marcel Dekker, New York. – 1966. – V. 1. – P. 197-240.
13. Gerischer H. Electrochemical behavior of semiconductors under illumination // *J. Electrochem. Soc.* – 1966. – V. 113. – P. 1174-1182.
14. Gerischer H. Electrochemical techniques for the study of photosensitization // *Photochem. Photobiol.* – 1972. – V. 16. – P. 243-260.
15. Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode // *Nature.* – 1972. – V. 238. – P. 37-38.
16. O'Regan B., Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films // *Nature.* – 1991. – V. 353. – P. 737-740.
17. Cronmeyer D.C. Electrical and optical properties of rutile single crystals // *Phys. Rev.* – 1952. – V. 87. – P. 876-886.
18. Nagasawa M., Shionoya S. Temperature dependence of the fundamental optical absorption edge in stannic oxide // *J. Phys. Soc.* – 1971. – V. 30. – P. 1118-1123.
19. Weiher R.L., Ley R.P. Optical Properties of Indium Oxide // *J. Appl. Phys.* – 1966. – V. 37. – P. 299-302.
20. Lang O., Pettenkofer C., Sánchez-Royo J.F. and etc. Thin film growth and band lineup of In₂O₃ on the layered semiconductor InSe // *J. Appl. Phys.* – 1999. – V. 86. – P. 5687-5691.
21. Gerischer H. Electrochemical photo and solar cells: principles and some experiments // *J. Electroanal. Chem.* – 1975. – V. 58. – P. 263-274.
22. Osa T., Fujihira M. Photocell using covalently-bound dyes on semiconductor surfaces // *Nature.* – 1976. – V. 264. – P. 349-350.
23. Hamberg I., Granqvist C.G. Evaporated Sn-doped In₂O₃ films: basic optical properties and applications to energy efficient windows // *J. Appl. Phys.* – 1986. – V. 60. – P. 123-159.
24. Minami T. New n-Type Transparent Conducting Oxides // *MRS Bull.* – 2000. – V.25. – P. 38-44.

Delgerjargal A., lecturer, Department of Chemical Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, National University of Mongolia, e-mail: delgerjargala@num.edu.mn

Battsengel B., doctor of chemical sciences, professor, Department of Chemical Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, National University of Mongolia, e-mail: b_battsengel@web.de

Oyunjargal J., researcher, Center of Nanoscience and Nanotechnology, Department of Chemical Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, National University of Mongolia

Delgertsetseg B., researcher, Center of Nanoscience and Nanotechnology, Department of Chemical Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, National University of Mongolia

Ganzorig C., doctor of engineering, professor, Department of Chemical Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, National University of Mongolia, e-mail: ch_ganzorig@num.edu.mn

Дэлгэржаргал А., преподаватель, отделение химической технологии, школа химии и химической инженерии, национальный университет Монголии, e-mail: delgerjargala@num.edu.mn

Батсэнгэл Б., доктор химических наук, профессор, отделение химической технологии, школа химии и химической инженерии, национальный университет Монголии

Оюунжаргал Ж., научный сотрудник, Центр нанонаук и нанотехнологий, отделение химической технологии, школа химии и химической инженерии, национальный университет Монголии

Дэлгэрцэцэг Б., научный сотрудник, Центр нанонаук и нанотехнологий, отделение химической технологии, школа химии и химической инженерии, национальный университет Монголии

Ганзориг С., доктор технических наук, профессор, отделение химической технологии, школа химии и химической инженерии, национальный университет Монголии, e-mail: ch_ganzorig@num.edu.mn

УДК 666.9

© **B. Tserenkhand, R. Sanjaasuren, P. Solongo**

COMPOSITION OF SOME IRON ORES AND POSSIBILITY TO USE THEM IN THE CEMENT PRODUCTION (WESTERN REGION OF MONGOLIA)

Chemical and mineral compositions of some iron ores in the Mongolian western region were studied. Also the effect of calcium fluoride on decomposition temperatures of calcite in the raw mix to obtain cement clinker was investigated. The results showed that iron oxide in iron ores of western Mongolian constitutes 87.23% in Uvgondatsan (Khovd), 85.00% in Suul Jhar (Khovd) and 89.29% in Khargant (Uvs). Iron ores of "Khargant" and "Uvgundatsan" mostly contain magnetite while iron ore of "Suul Jhar" – hematite. The decomposition temperature of calcite was reduced at 5, 10 and 15°C when calcium fluoride from the raw mix obtaining cement clinkers of "Shokhoit" limestone, "Shal" clay and "Khargant" iron ore with 0.5%, 1.0% and 1.5% additives.

Keywords: iron ore, magnetite, magnetite, saturation coefficient, cement clinker.

Б. Цэрэнханд, Р. Санжаасурен, П. Солонго

СОСТАВ НЕКОТОРЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЦЕМЕНТА (ЗАПАДНЫЙ РЕГИОН МОНГОЛИИ)

Исучен химический и минеральный состав некоторых железистых руд в западном регионе Монголии. Исследован эффект использования фторида кальция на температурное разложение кальцита в сырьевой смеси для получения цементного клинкера. Результаты показали, что оксид железа в железных рудах Западной Монголии Увгондацан (Ховд) составляет 87,23%, Зуул хар (Ховд) – 85,00% и Харгант (Увс) – 82,29%. Железистые руды Харганата и Увгондацана содержат в основном магнетит, в то время как железистая руда Зуул Хара – гематит. Температурное разложение кальцита уменьшилось на 5, 10 и 15°С при использовании фторида кальция с смеси, содержащей цементный клинкер известняка «Шохойт», глины «Шол» и железистой руды «Харгант» с добавками 0,5%, 1,0% и 1,5%.

Ключевые слова: железистая руда, магнетит, гематит, коэффициент насыщения, цементный клинкер.

Iron ore is a mineral that contains high Fe₂O₃ and a mixture of aluminosilicates. In order to reduce module of Alumina in cement production, minerals that have high iron containment are used [1, 2]. Minerals such as magnetite (Fe₂O₃·FeO), hematite (Fe₂O₃), limonite (β-FeO(OH)), goethite (α-FeO(OH)), lepidocrocite (β-FeO(OH)), siderite (FeCO₃) and ilmenite (FeTiO₃) are contained in iron ore. As a result of the geological survey in Mongolia, approximately 200 iron ore mine were explored. The main objective of the study is to determine the chemical and mineral composition of the Western Mongolian iron ores and to investigate possibilities to use them in raw mix for obtaining cement.

Iron ores from “Kharganat” in Uvs aimag and “Suul Khar”, “Uvgundatsan” in Khovd aimag, and chemical pure calcium fluoride were used in this research. “Kharganat” iron ore deposit is located 45 km northwest from the center of Naranbulag soum and 3.2 km from lake Sharburd. The deposit length is 1200 m and width is 12-30 m. The geographic coordinates of Kharganat iron ores are 49°37'00" (north latitude) and 92°11'00" (east longitude). “Uvgundatsan” iron ore is located 105 km from Khovd city and 60 km northwest from Myangad soum. The geographic coordinates of Uvgundatsan iron ores are 48°24'24" (north latitude) and 91°51'00" (east longitude). “Suul Khar” iron ore is located 22 km from Khovd city and 45 km from Buyant soum. The geographic coordinates of Suul khar iron ores are 47°51'00" (north latitude) and 91°48'00" (east longitude). Chemical pure calcium fluoride (CaF₂) is used to study the effect of a mineralizing agent on the decomposition temperature of calcite in raw mix for obtaining cement clinker.

Experimental procedure

We used standard methods for taking and preparing samples. The mineral composition of raw materials was determined by X-Ray diffraction (XRD) and thermal analysis (TG/DTA); the chemical composition was determined by X-Ray fluorescence (XRF) analysis and calculation of cement raw mixture by Kinds method [1-3].

Results and discussion

Chemical composition of iron ores. The chemical composition of iron ores was determined by energy disperse X-ray fluorescence (ED-XRF) analysis. Table 1 shows that contents of iron oxide (Fe₂O₃) in the Western Mongolian iron ores such as “Kharganat”, “Uvgundatsan”, “Suul Khar” are higher than in “Tumurt” (№4) iron ore, which is presently used in cement production.

Table 1

Chemical composition of iron ores, %

| Iron ores | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | Mn ₂ O ₃ | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | Loi | Σ |
|-----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|--------------------------------|-------|-----------------|-------------------|------------------|------|---------|
| №1 | 7.07 | 1.02 | 89.29 | 0.53 | - | 0.15 | 1.02 | 1.02 | 0.01 | - | 100.11 |
| №2 | 9.684 | 1.164 | 87.227 | 1.408 | 0.129 | - | - | - | - | 1.18 | 99.995 |
| №3 | 3.945 | 0.671 | 85.002 | 0.485 | - | 0.001 | - | 0.003 | 0.004 | 9.88 | 100.001 |
| №4 | 8-20 | 0.5-4 | 58-74 | 1.8-6 | - | 3.5-7 | 2-7 | 8.5-20 | 0.5-3.6 | 2-7 | |

№.1 “Kharganat” in Uvs aimag, №.2 “Uvgundatsan” in Khovd, №.3 “Suul Khar” in Khovd, №4 Tumurt

Mineral composition of iron ores. DTA/TG studies. The mineral composition of iron ores was investigated by TDA analysis. TG/TDA were undertaken. Derivatograph Q-1500, Hungary, thermo analyzer at a heating rate of 10°C/min using α-Al₂O₃ was used as a reference material. The results are shown in the Fig. 1-3.

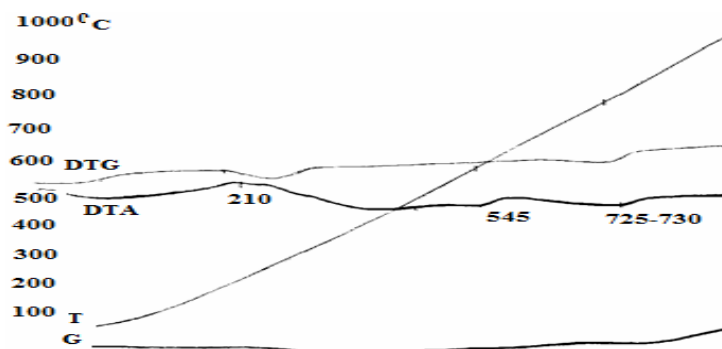


Fig. 1. DTA/TG curves of the “Kharganat” iron ore

From Fig. 1, we can see that:

1. A small amount of heat was emitted due to the water evaporation in β -limonite [β -FeOOH) as in the case of β -Fe₂O₃·H₂O] at 210°C. At this point, sample weight was reduced by $\Delta m = -4.5 \text{ mg} \sim 0.3\%$ and it can be calculated from weight loss curve. Iron oxide in β -limonite amount to 2.67% [4].
2. Heat absorption was observed due to the γ -iron oxide (γ -Fe₂O₃) in lepidocrocite composition (γ -FeOOH) as well as (γ -Fe₂O₃·H₂O) was transformed into α -hematite (α -Fe₂O₃) at 545°C. At this point, sample weight was reduced by $\Delta m = -3.0 \text{ mg} \sim 0.2\%$ and it can be calculated from weight loss curve. Iron oxide in lepidocrocite amount to 1.78%
3. Heat absorption occurred due to transformation of α -hematite into β -hematite at 725°C. In this transformation phase, sample weight increased by $\Delta m = 19 \text{ mg} \sim 1.27\%$. The reason is that, during the process of α -Fe₂O₃ to β -Fe₂O₃, density increases from 3.3 to 4.28 mg/cm³ [4].



Fig. 2. DTA/TG curves of the “Uvgundatsan” iron ore.

From Fig. 2, we can see that,

1. A small amount of heat was emitted due to the water evaporation in β -limonite [β -FeO(OH), as β -Fe₂O₃·H₂O] at the 220°C. At this point, sample weight was reduced by $\Delta m = -4 \text{ mg} \sim 0.2\%$ and it can be calculated from weight loss curve. Iron oxide in limonite amount to 1.87% [4].
2. Heat absorption was observed due to the β -iron oxide (β -Fe₂O₃) in lepidocrocite composition (γ -FeOOH) as well as γ -Fe₂O₃·H₂O) transformed into α -hematite (α -Fe₂O₃) at 523°C. At this point, sample weight was reduced by $\Delta m = -3 \text{ mg} \sim 0.15\%$ and it can be calculated from weight loss curve. Iron oxide in lepidocrocite amount to 1.4% [4].
3. Heat absorption occurred due to the transformation of α -hematite into β -hematite at 740°C. In this transformation phase, sample weight increased by $\Delta m = 25 \text{ mg} \sim 1.316\%$. The reason is that, during the process of α -Fe₂O₃ to β -Fe₂O₃, density increased from 3.3 to 4.28 mg/cm³.

From Fig. 3, we can see that,

1. A deep endotherm peak was formed due to the hydro-hematite water evaporation at 310°C. At this point, sample weight was reduced by $\Delta m = 110 \text{ mg} \sim 7.38\%$ and it can be calculated from weight loss curve. Iron oxide (Fe₂O₃) in hydro-hematite amount to 65.601% [4]
2. An exothermic effect occurred due to the process of γ -Fe₂O₃ to α -Fe₂O₃ in magnetite composition at 570°C. In this transformation, sample weight reduced at $m = -14 \text{ mg} \sim 0.9395\%$. The reason is that, during the process sample density decreased from 4.28 to 3.3 mg/cm³.

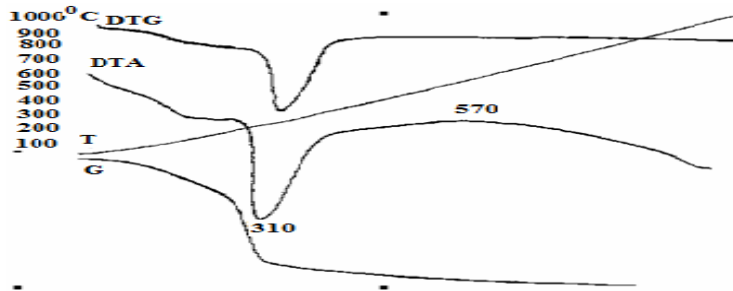


Fig. 3. DTA/TG curves of the "Suul Khar" iron ore.

X-ray studies. X-ray diffraction (XRD) analysis was conducted by DRON-2 tool with iron cathodes and voltage of X-ray tube on 30 kV, ampera at 20 mA, width of slot at 1x10/0,25x6. Spacing between diffracting, which was minerals set, were calculated using ASTM card and directory and results are shown in the Fig. 4-6.

Fig. 4 showed that there are high intensity diffraction lines of magnetite at $d=2.53 \text{ \AA}$, medium intensity magnetite lines at $d=2.95; 2.09 \text{ \AA}$, medium and low intensity diffraction lines of hematite at $d=4.88; 3.68; 2.69; 2.205 \text{ \AA}$ and low intensity diffraction line of goethite at $d=3.34 \text{ \AA}$; as in Fig. 5, which is for "Uvgundatsan" iron ore, there high and medium intensity diffraction lines of magnetite at $d=4.85, 2.97, 2.72, 2.53, 2.41, 2.09, 1.71, 1.61 \text{ \AA}$, low intensity diffraction lines of hematite at $d=3.69, 2.72, 2.69, 2.31, 2.20, 1.86, 1.69 \text{ \AA}$, quartz lines at $d=4.27, 2.28, 2.00 \text{ \AA}$ low intensity diffraction lines at $d=3.34 \text{ \AA}$; as in figure 6, which is for "Suul Khar" iron ore, high and medium intensity diffraction lines of magnetite at $d=2.97, 2.51, 2.45 \text{ \AA}$, medium and low intensity diffraction lines of hematite at $d=3.69, 2.2, 2.58, 2.30, 2.20, 2.18 \text{ \AA}$, quartz lines at $d=2.34, 2.25 \text{ \AA}$ and low intensity diffraction line of goethite at $d=4.20, 3.34 \text{ \AA}$ etc, respectively [5].

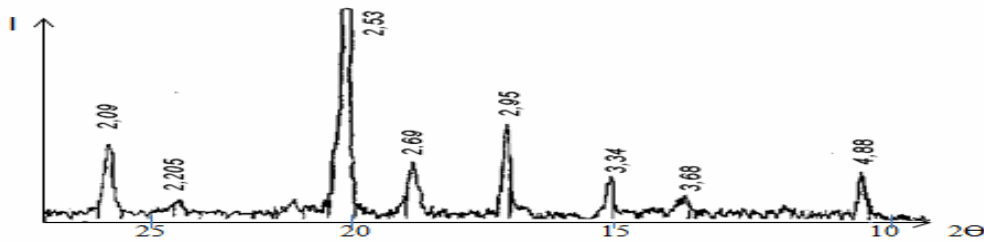


Fig. 4. X-ray Diffractogram of "Kharganat" iron ore

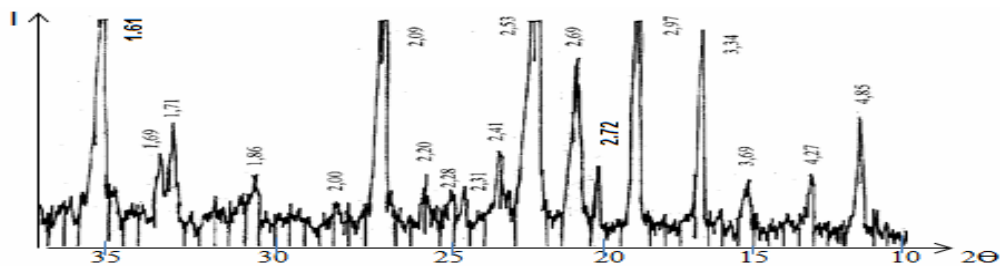


Fig. 5. X-ray Diffractogram of "Uvgundatsan" iron ore

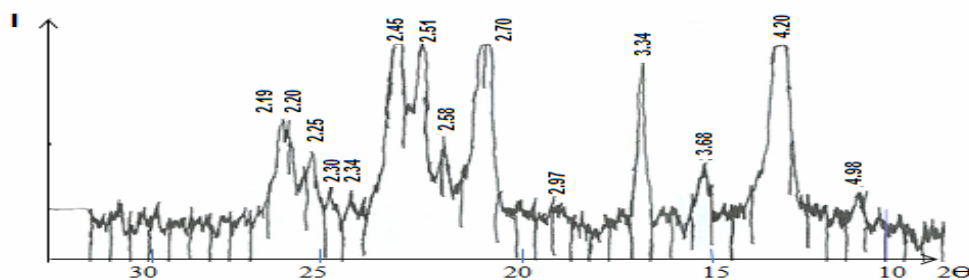


Fig. 6. X-ray Diffractogram of "Suul Khar" iron ore

The results of mineral analysis showed that iron ores of “Kharganat” and “Uvgundatsan” mostly contain magnetite (Fe₃O₄), whereas iron ore of “Suul Khar” – hematite (Fe₂O₃).

The research result of the effect of calcium fluoride on decomposition temperature of calcite in raw mix for cement production. Raw mix used in cement clinker production that consists of “Shokhoit” limestone, “Shal” clay and “Kharganat” iron ore was calculated by Kinds method. Silica module was n=2.2 while Saturation coefficients (SC) were at 0.83, 0.88 and 0.93 in this calculation. The results are shown in Table 3 and chemical composition of the initial materials [6] which are used to make raw mixes is shown in Table 2.

According to the result of raw material evaluation, it can be observed that amounts of iron ore in 100 kg cement are approximate for every saturation coefficient level and modules (Table 3), in clinker composition they are within the limit of Portland cement standard [7]. In conclusion, it could be assumed that these iron ores can be used in cement production.

Research was conducted as follows: Calcium fluoride at 0%, 0.5%, 1.0% and 1.5% of raw material weight were added to limestone of “Shokhoit”, clay from “Shal” and iron ore of “Kharganat” at saturation coefficient of SC=0.93 and silica module at n=2.2 (Table 4). The effect of calcium fluoride on decomposition temperature of calcite in raw mix for obtaining cement we determined by DTA analysis. Result is shown in Fig. 7. From Fig. 7 shown, weak exothermic effect was observed due to the water evaporation of clay minerals in raw material composition at 325-185°C, deep endotherm peak was observed due to the decomposition of calcite (CaCO₃), which is the main component of composition, at 865-870°C. The sample weight loss was 32.52% when calcium fluoride was not available, the loss was 33.4% when calcium fluoride was added 0.5% while it was 1.0% the loss was 32.78%, and when it was 1.5% the loss was 32.96%. From Fig. 7 we can see that, the decomposition temperature of calcite (CaCO₃) was reduced by 5°C, 10°C, and 15°C when calcium fluoride (CaF₂) in the raw mix for obtaining cement clinker that consists of “Shokhoit” limestone, “Shal” clay and “Kharganat” iron ore was added up to 0.5%, 1.0% and 1.5%.

Table 2

Chemical composition of raw material, %

| Name of raw material | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | Mn ₂ O ₃ | other | Loi | Σ |
|------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-----------------|-------------------|------------------|--------------------------------|-------|-------|---------|
| Limestone of Shokhoite | 0.85 | 0.10 | 0.25 | 54.64 | 0.25 | 0.20 | 0.22 | - | - | 0.62 | 42.87 | 100 |
| Clay of Shal | 58.33 | 15.4 | 3.12 | 5.13 | 3.58 | 0.222 | 2.7 | 2.89 | - | 0.298 | 8.33 | 100 |
| Iron ore of Kharganat | 7.07 | 1.02 | 89.29 | 0.53 | 0.15 | 1.02 | 1.02 | 0.01 | - | - | - | 100.11 |
| Iron ore of Uvguntsan | 9.684 | 1.164 | 86.435 | 1.408 | - | - | - | - | 0.129 | - | 1.18 | 100 |
| Iron ore of Suul khar | 3.945 | 0.671 | 85.002 | 0.485 | 0.001 | - | 0.003 | 0.004 | - | - | 9.89 | 100.001 |

Table 3

Composition and characteristics of mixes for obtaining cement clinkers

| Mix | Component content, (mass. %) | | | SC | Modules | |
|-----|------------------------------|-------|----------|------|---------|------|
| | Lime stone | Clay | Iron ore | | SM | AM |
| A-1 | 73.90 | 23.98 | 2.23 | 0.83 | 2.2 | 1.3 |
| A-2 | 75.17 | 23.05 | 2.15 | 0.88 | 2.2 | 1.29 |
| A-3 | 75.73 | 22.20 | 2.07 | 0.93 | 2.2 | 1.31 |
| B-1 | 73.80 | 23.86 | 2.32 | 0.83 | 2.2 | 1.29 |
| B-2 | 74.80 | 23.86 | 2.24 | 0.88 | 2.2 | 1.29 |
| B-3 | 75.77 | 22.11 | 2.16 | 0.93 | 2.2 | 1.25 |
| C-1 | 73.66 | 24.02 | 2.32 | 0.83 | 2.2 | 1.29 |
| C-2 | 74.65 | 23.11 | 2.23 | 0.88 | 2.2 | 1.26 |
| C-3 | 75.60 | 22.26 | 2.15 | 0.93 | 2.2 | 1.3 |

Mix A was calculated from Kharganat iron ore. Mix B was calculated from Uvgudatsan iron ore. Mix C was calculated from Suulkhar iron ore

Table 4

Composition of raw mixes with addition CaF₂

| Mix | Amount of mix, (m. %) | |
|------|-------------------------------|------------------------------------|
| | Amount of initial mix, (m. %) | Addition CaF ₂ , (m. %) |
| A-3a | 100 | = |
| A-3b | 99.5 | 0.5 |
| A-3c | 99 | 1.0 |
| A-3d | 98.5 | 1.5 |

Conclusion

Based on the studies, the following conclusion can be drawn:

- The chemical investigation result showed that iron oxide (Fe_2O_3) in the Western Mongolian iron ores is contained in Uvgondatsan (in Khovd) – 87.23%, Suul khar (in Khovd) – 85.00% and Khargant (in Uvs) – 89.29%. Therefore, these iron ores can be used in cement production.
- X-ray diffraction and DTA analysis results show that iron ores of “Kharganat” and “Uvgundatsan” are mostly contained magnetite (Fe_3O_4) while iron ore of “Suul Khar” is mostly contained hematite (Fe_2O_3).
- A calculation of raw mix for obtaining cement clinker was done by using iron ores, clay of “Shal” and limestone of “Shokhoit”, and calculated modules that from clinker compositoin ($n=2.2$ $p=1.25-1.30$) are within the limit of Portland cement standard.
- The decomposition temperature of calcite (CaCO_3) was reduced by 5°C , 10°C , and 15°C when calcium fluoride (CaF_2) in the raw mix for obtaining cement clinker that consists of “Shokhoit” limestone, “Shal” clay and “Kharganat” iron ore was added up 0.5%, 1.0% and 1.5%, respectively.

References

1. Butt Yu.M., Timashev V.V. Practical work on chemical technology of binding materials. – M.: High School, 1973. – 496 p.
2. Semendyaeva A.F. Control of cement production. – L.: Stroyizdat, 1974. – P. 26-44.
3. Lotov V.A. Structure, properties of the cement raw mix preparation and properties of the Portland cement clinker. – Tomsk, 2006. – P. 2-7.
4. Sunjidmaa N. The characteristics of Mongolian Portland cement and the effect of some additives in it: diss. ... doc. of chemistry sciences. – Ulaanbaatar, 1997. – 268 p.
5. Topor N.D. Differential thermal and thermo gravimetric analysis of minerals. – M.: Nedra, 1964. – 165 p.
6. Novenkov E.D., Gantsog Ts. General methods of X-ray analysis. – UB, 1987. – P. 72-73.
7. Kamenica F. Guide to X-ray examination of minerals. – L.: Nedra, 1975. – 159 p.
8. Tserenkhand B. Physical and chemical studies obtaining Portland cement at low temperature using by raw materials in Hovd aimag. – Erdenet: Khukhdel print, 2007. – P. 65-72.
9. Sanjaasuren R. Chemistry of cement. – Ulaanbaatar, 2006. – P. 20-30.

Tserenkhand B., candidate of chemical sciences, Department of Chemical Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, National University of Mongolia, e-mail: tseren_hand@yahoo.com

Sanjaasuren R., doctor of chemical sciences, professor, Research Center of Chemistry and Technology of New Materials, National University of Mongolia, e-mail: r_sanjaas@yahoo.com

Solongo P., postgraduate student, Department of Chemical Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, National University of Mongolia, e-mail: solongo_sun@yahoo.com

Цэрэнханд Б., кандидат химических наук, отделение химической технологии, школа химии и химической инженерии, национальный университет Монголии, e-mail: tseren_hand@yahoo.com

Санжаасурен Р., доктор химических наук, профессор, научный центр химии и технологии новых материалов, национальный университет Монголии, e-mail: r_sanjaas@yahoo.com

Солонго П., аспирант, отделение химической технологии, школа химии и химической инженерии, национальный университет Монголии, e-mail: solongo_sun@yahoo.com

УДК 549

© Б. Цэрэнханд, Б. Баяраа, Г. Долмаа

ХИМИЧЕСКИЙ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕКОТОРЫХ ГЛИН УБСНУРСКОГО АЙМАКА (МОНГОЛИЯ)

Исследован химический и минералогический состав глин (белая, желтая и красная глина) в районе Хартэрмэса Убснурского аймака. Полученные данные показывают, что глины относятся к полиминеральной группе. В результате химического исследования установлено, что белая глина (Al_2O_3 – 9,58%) является полукислой глиной по содержанию Al_2O_3 , желтая содержит Al_2O_3 – 16,11% и красная (Al_2O_3 – 14,29%).

Ключевые слова: глина, рентгенграмма, рентгенфлуоресценция, химический состав глин, микроэлементы

B. Tserenkhand, B. Bayarmaa, G. Dolmaa**CHEMICAL AND MINERALOGICAL COMPOSITION OF SOME CLAYS
IN UVSNUUR AIMAK (MONGOLIA)**

Chemical and mineralogical composition of some clays (white, yellow and red clays) in the area of Khartermes, Uvsnuur aimak was investigated. The data obtained show that clays refer to the polymineral group. Chemical studies have resulted in the fact that the white clay (Al_2O_3 – 9,58%) is semiacid clay Al_2O_3 in substance; the yellow one contains Al_2O_3 – 16,11%; and the red one is Al_2O_3 – 14,29%.

Keywords: clay, X-ray pattern, X-ray fluorescence, chemical composition of clays, microelements

Природные глины имеют разные химические составы и минералы, содержат разные примеси (кварц, гипс, сульфит и т.д.). Глинистые породы состоят главным образом из минералов (каолинит, гидрослюда, монтмориллонит и др.), размер частиц которых не превышает 0,01 мм в диаметре. В природе очень редко встречается глина, состоящая из однородных минералов, в большинстве случаев она встречается в виде сложной минеральной системы [1]. Впервые в Монголии начали исследовать глины и возможность их использования с 1960 г. Г. Жанчив, Э. Алтанхуяг, Б. Намжилдорж, Г. Долмаа и Ж. Оюун и др. [1, 2].

Цель исследования – определить химический и минералогический состав глин в районе Хартэрмэса Увснурского аймака.

Объекты исследования

Объекты исследования – белая, желтая и красная глины, которые находятся в горах северного склона Хартэрмэса. Белая глина расположена на географической координате $49^{\circ}19'709''$ с.ш., $93^{\circ}09'806''$ в.д, красная глина – $49^{\circ}17'700''$ с.ш., $93^{\circ}09'800''$ в.д, желтая глина – $49^{\circ}15'700''$ с.ш., $93^{\circ}09'00''$ в.д.

Результаты исследования

Пробы глины отбирали по стандартному методу из месторождения, готовили для анализа по методу квартования [3] и измельчали, просеивая на сите 008 мм без остатков.

Результаты рентгенофазового анализа. Рентгенофазовый анализ проводили на рентгенодифрактометре ДРОН-2 при следующих режимах: излучение CoK_{α} , напряжение рентгеновской трубки 30 кВ, величина анодного тока 2 мА, щели $1 \times 10/0.25 \times 10$. Результаты показаны на рисунке 1-3.

На рентгенограмме (рис. 1) белой глины проявлены аналитические линии каолинита ($d=7.13, 4.47, 2.56 \text{ \AA}$), монтмориллонита ($d=14.71, 4.97, 4.47, 3.53, 3.22, 2.56, 2.13 \text{ \AA}$), кварца ($d=4.27, 3.34, 2.45, 2.41, 2.28, 2.24, 2.13, 1.99, 1.81 \text{ \AA}$), альбита ($d=6.41, 4.97, 3.86, 3.67, 3.53, 3.34 \text{ \AA}$), мусковита ($d=10.41 \text{ \AA}$) и кальцита ($d=3.03 \text{ \AA}$). Из результатов анализа видно, что глина относится к полиминеральной группе, состоящей из каолинита, монтмориллонита, альбита, кварца и небольшого количества мусковита и кальцита.

На рентгенограмме (рис. 2) красной глины проявлены аналитические линии каолинита ($d=7.13, 2.56 \text{ \AA}$), монтмориллонита ($d=2.56 \text{ \AA}$), кварца ($d=3.34, 2.45, 2.4, 2.28, 2.24, 2.12, 1.97, 1.81 \text{ \AA}$), альбита ($d=6.41, 3.86, 3.67, 3.34, 2.49 \text{ \AA}$), гидрослюда ($d=4.48 \text{ \AA}$), гематита ($d=3.55, 2.19 \text{ \AA}$), гетита ($d=3.25 \text{ \AA}$) и полевых шпатов ($d=3.20 \text{ \AA}$). Глина относится к полиминеральной группе, состоящей из каолинита, альбита, кварца, гематита, гетита и небольшого количества полевых шпатов, кальцита и монтмориллонита.

На рентгенограмме (рис. 3) желтой глины проявлены аналитические линии каолинита ($d=7.13, 4.48, 2.56 \text{ \AA}$), монтмориллонита ($d=4.97, 2.56, 2.14 \text{ \AA}$), кварца ($d=3.34, 2.45, 2.4, 2.28, 2.24, 2.12, 1.97, 1.81 \text{ \AA}$), альбита ($d=4.97, 3.86, 3.53, 3.34 \text{ \AA}$), гидрослюда ($d=4.48 \text{ \AA}$), мусковита ($d=3.53, 2.56 \text{ \AA}$), кальцита ($d=3.02, 2.13, 1.99 \text{ \AA}$) и полевых шпатов ($d=3.67, 3.19 \text{ \AA}$) и гипса ($d=4.27, 2.86, 1.87 \text{ \AA}$). Глина относится к полиминеральной группе, состоящей из каолинита, монтмориллонита, альбита, кварца и небольшого количества полевых шпатов, кальцита, мусковита и гидрослюда.

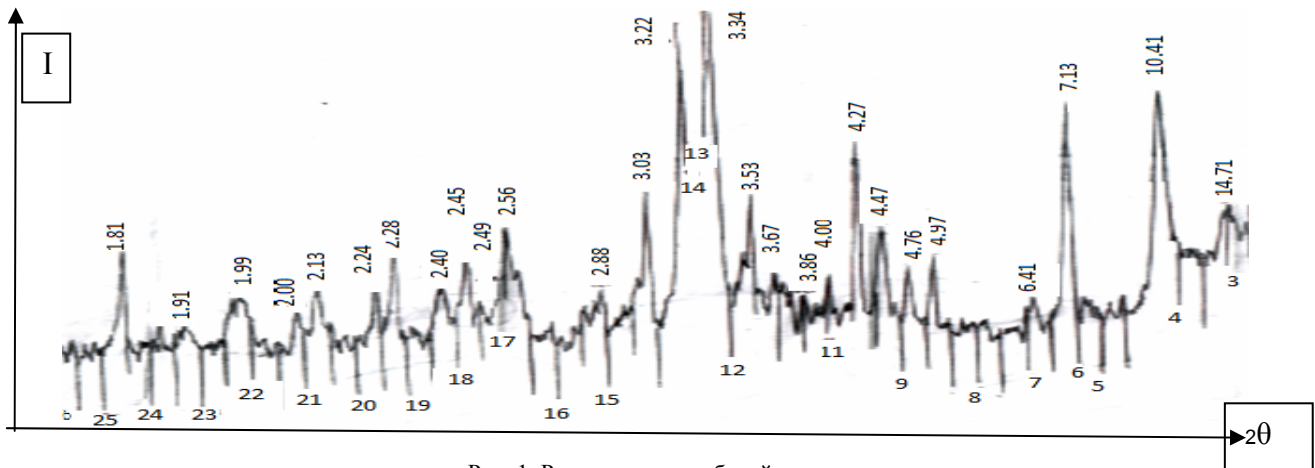


Рис. 1. Рентгенограмма белой глины

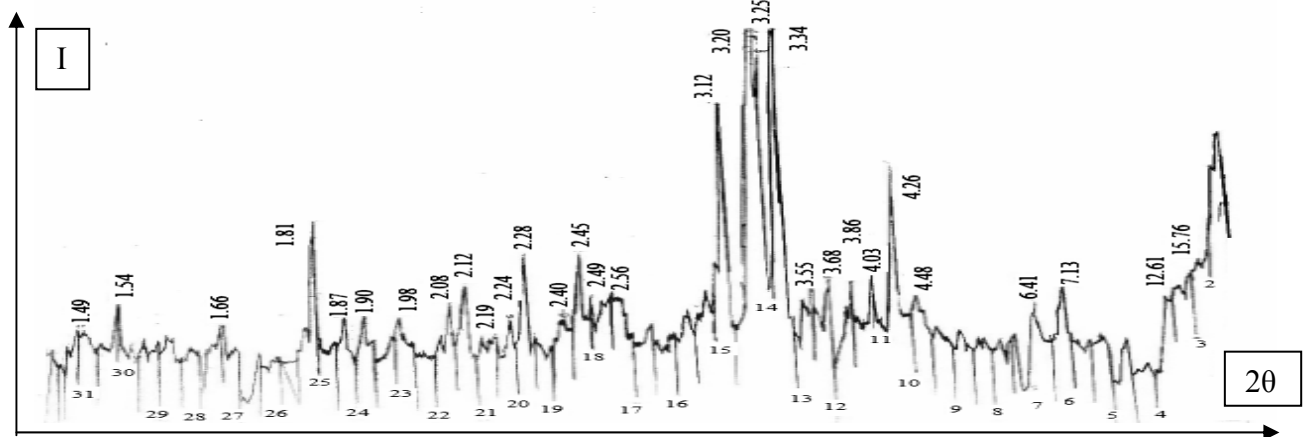


Рис. 2. Рентгенограмма красной глины

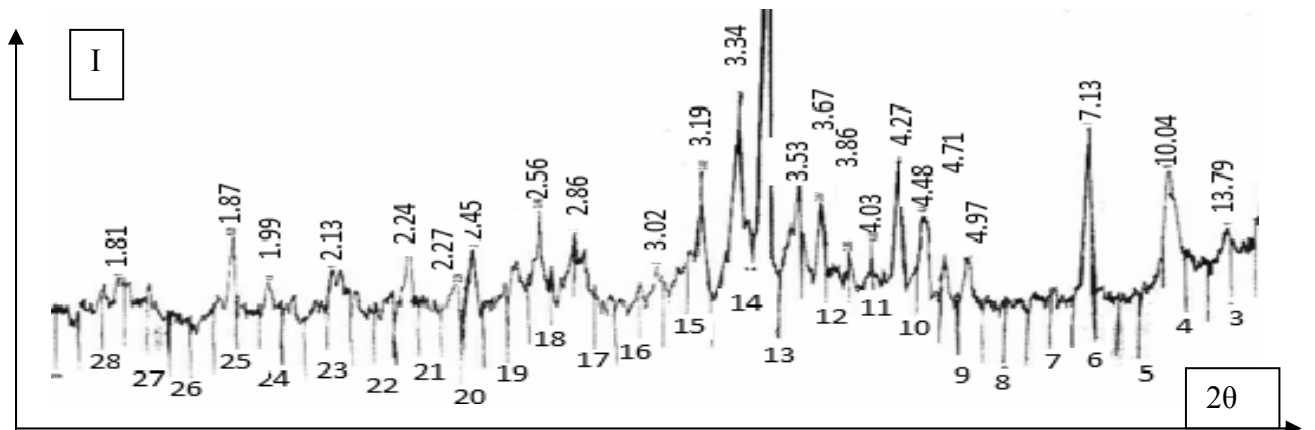


Рис. 3. Рентгенограмма желтой глины

Результаты химического анализа. В пробе мы определили химический состав данных глин по рентгенофлуоресцентному методу аппаратом XRF. Эти результаты показаны в таблицах 1 и 2.

Мы вычислили модульные характеристики данных глин различного химического состава. Силикатный модуль белой глины равен 6,31; глиноземный модуль – 12,77. Силикатный модуль желтой глины – 2,43; глиноземный модуль – 2,36. Силикатный модуль красной глины равен 3,27; глиноземный модуль – 2,93.

Таблица 1

Содержание оксидов в составе глин, %

| № про-бы | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | P ₂ O ₅ | П.п.п | p | n | (SiO ₂ 2%)/(Al ₂ O ₃ %) |
|----------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|------|-------|-------------------|------------------|-------------------------------|-------|-------|------|--|
| 1 | 64,64 | 9,58 | 0,21 | 0,75 | 0,29 | 0,43 | 10,96 | <0,005 | 2,18 | 0,003 | 10,86 | 12,77 | 6,31 | 6,747 |
| 2 | 55,73 | 16,11 | 0,76 | 6,82 | 0,13 | 3,08 | 4,39 | 1,87 | 3,12 | 0,19 | 7,16 | 2,36 | 2,43 | 3,42 |
| 3 | 62,70 | 14,29 | 0,61 | 4,87 | 0,08 | 1,77 | 4,65 | 2,97 | 2,85 | 0,14 | 4,68 | 2,93 | 3,27 | 4,388 |

1 – белая глина, 2 – желтая глина, 3 – красная глина, p – глиноземный модуль, n – силикатный модуль

Таблиц 2

Микроэлементы глин, мг/кг

| № | As | Ba | Bi | Ce | Co | Cr | Cs | Cu | Ga | Hf | La |
|---|-----|------|-----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1 | <5 | 74 | 11 | 72 | <5 | 16 | <25 | 13 | 12 | <15 | <30 |
| 2 | 11 | 466 | <5 | 72 | 18 | 105 | <25 | 43 | 22 | <15 | <49 |
| 3 | 11 | 1280 | <5 | 58 | 16 | 47 | <25 | 20 | 16 | <15 | <30 |
| | Mo | Nb | Nd | Ni | Pb | Pr | Rb | Sb | Sc | Sm | Sn |
| 1 | <5 | 8 | <50 | 10 | 6 | <30 | 59 | <40 | <10 | <30 | <20 |
| 2 | <5 | 14 | <50 | 62 | 25 | <30 | 126 | <40 | 10 | <30 | <20 |
| 3 | <5 | 8 | <50 | 23 | 21 | <30 | 83 | <40 | 14 | <30 | <20 |
| | Sr | Ta | Th | U | V | W | Y | Zn | Zr | | |
| 1 | 68 | <6 | 6 | <5 | 46 | <8 | 24 | 14 | 179 | | |
| 2 | 286 | <6 | 27 | <5 | 114 | <8 | 35 | 107 | 171 | | |
| 3 | 296 | <6 | 7 | <5 | 94 | <8 | 22 | 60 | 184 | | |

1 – белая глина; 2 – желтая глина; 3 – красная глина

Из полученных результатов (табл. 2) видно, что в состав этих глин входит 31 микроэлемент. Красная глина имеет высокое содержание Ba 1280 мг/кг, Sr 296 мг/кг, Zn 184 мг/кг их сравнению с другими.

Выводы

1. Полученные данные показывают, что изученные нами глины относятся к полиминеральной группе.
2. Из результатов химического исследования видно, что по содержанию Al₂O₃ белая глина (Al₂O₃ – 9,58%) является полуокислой глиной. Желтая содержит Al₂O₃ 16,11% и красная – 14,29%, следовательно, это кислые глины.
3. Все эти глины по своему химическому составу соответствуют требованиям сырья для керамзита и кирпича. А желтая и красная глины по своему химическому составу – требованиям сырья для производства цемента.

Литература

1. Инструкция по применению классификации запасов к месторождениям глинистых пород. – М.: 1983. – С. 10-12.
2. Намжилдорж Б. Исследование химико-минералогического состава и динамика изменения главных физико-механических параметров глин Монголии при их термической обработке: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. – Улан-Батор, 2000. – 26 с.
3. Оюун Ж. Исследование химических и физических характеристик, некоторых медицинских минералов Монголии. – Улан-Батор, 2006. – 233 с
4. Бадамсүрэн Ж., Эрдэнэчимэг Д. Химический анализ сырьевых материалов. – Улан-Батор, 2009. – 101 с.

Баасанхуу Цэрэнханд, кандидат химических наук, кафедра химической технологии, Институт химии и химической технологии, Монгольский госуниверситет, e-mail: tseren_hand@yahoo.com

Ганца Долмаа, ведущий научный сотрудник, лаборатория органической химии, Институт химии и химической технологии, Монгольская академия наук, e-mail: dolmaa_g@yahoo.com

Батнасан Баяраа, младший научным сотрудник, лаборатория органической химии, Институт химии и химической технологии, Монгольская академия наук, e-mail: bayar5211@yahoo.com

Baasankhuu Tserenkhand, candidate of chemical sciences, Department of Chemical Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, National University of Mongolia, e-mail: tseren_hand@yahoo.com

Ganea Dolmaa, leading researcher, Organic Laboratory, Institute of Chemistry and Chemical Technology, Academy of Sciences of Mongolia, e-mail: dolmaa_g@yahoo.com

Batnasan Bayaraa, junior researcher, Organic Laboratory, Institute of Chemistry and Chemical Technology, Academy of Sciences of Mongolia, e-mail: dbayar5211@yahoo.com

УДК 544

© D. Erdenechimeg, B. Oyun, P. Solongo, B. Maralmaa

INFLUENCE OF SULPHITE IONS ON KINETICS OF GOLD ANODE DISSOLUTION IN ALKALINE AND ACID THIOUREA SOLUTIONS

Electrochemical methods were applied to study the anodic behavior of gold in alkaline thiourea solution in the absence and presence of Na_2SO_3 . Gold is highly soluble in acid thiourea in the presence of Fe (III) oxidant. But, gold is difficult to dissolve in alkaline thiourea solution because of the elemental sulfur passivation produced by the irreversible decomposition of thiourea. However, addition of Na_2SO_3 accelerates the selective dissolution of gold in alkaline thiourea solution. Na_2SO_3 additive improves the stability of thiourea in alkaline media, enhances the anodic polarization current of gold greatly, and does not change the passivation states of the associated elements of gold in alkaline thiourea solution. During dissolution of gold in alkaline thiourea solution the co-elements of gold do not show any hindrance. Identification of the optimal condition of gold dissolution process in alkaline thiourea was carried out. It is the solution of 0.5 mol/l of Na_2SO_3 ; 0.1 mol/l of thiourea in temperature of 323 K, and pH value of 12.5. In kinetic study, gold dissolved in alkaline thiourea solution with Na_2SO_3 and the activation energy was 26.79 kJ/mol and its respective potential was 0.24 V.

Keywords: electrochemical methods, selective dissolution of gold

Д. Эрдэнэчимег, Б. Оюун, П. Солонго, Б. Маралмаа

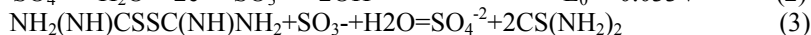
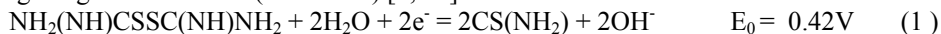
ВЛИЯНИЕ ИОНОВ СУЛЬФИТА НА КИНЕТИКУ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЗОЛОТА В ЩЕЛОЧНОМ И КИСЛОТНОМ РАСТВОРАХ ТИОМОЧЕВИНЫ

Электрохимические методы были применены для изучения анодного поведения золота в щелочном растворе тиомочевин в присутствии и отсутствии Na_2SO_3 . Золото высоко растворимо в кислотной тиомочевине в присутствии окислителя железа (III). Но, железо трудно растворяется в щелочном растворе тиомочевин из-за пассивации элементарной серы, полученной в процессе необратимого разложения тиомочевин. Тем не менее добавка Na_2SO_3 ускоряет селективное растворение золота в щелочном растворе тиомочевин. Эта добавка улучшает стабильность тиомочевин в щелочной среде, значительно повышает анодное поляризационное течение золота и не меняет состояние пассивации связанных элементов золота в щелочном растворе тиомочевин. Во время растворения золота в щелочном растворе тиомочевин со-элементы золота не создавали помех. Была проведена идентификация оптимального состояния процесса растворения золота в щелочной тиомочевине. Это раствор 0,5 моль/л Na_2SO_3 ; 0,1 моль/л тиомочевин при температуре 323 K и значении pH 12,5. В кинетических исследованиях золото растворялось в щелочном растворе тиомочевин с добавлением Na_2SO_3 , энергия активации составляла 26,79 кДж/моль и ее соответствующий потенциал был 0,24 V.

Ключевые слова: электрохимические методы, селективное растворение золота

Since the initial report of thiourea as a complexing agent of gold dissolution, considerable research has been directed towards the use of thiourea as an alternative ligand to cyanide for gold leaching [1, 4, 7-9, 12]. The gold has good solubility in alkaline thiourea solution, but the main problem is corrosion of equipment used in the process [2]. Within the last 10 years the studies of gold dissolution in alkaline thiourea solution have been carried out by Li Chai and Masazumi Okido [2] to solve this problem.

The product of thiourea decomposition – formamidine disulfide plays a very important role of oxidant in gold dissolution, another product is thiourea acting as a ligand complex ion with gold ion directly. Formamidine disulfide, however, further decomposes irreversibly to elemental sulfur, which causes thiourea to be consumed excessively [4]. This increases the consumption of thiourea [2, 4]. However, formamidine disulfide is evolved as the decomposed product of thiourea and plays an important oxidant role in gold dissolution in alkaline thiourea solution mechanism (in reaction 1). Some additive substances are used to prevent formamidine disulfide in alkaline media from decomposing irreversibly during the gold dissolution (reaction-2) [3, 12].



Thiourea consumption depends on the thiourea/oxidizing agent concentration ratio and nature of the oxidizing agent used in acid media [11]. Iron (III) sulfate is a useful oxidant for dissolving gold in acid thiourea solution [1].

In the present work, the polarization behavior of gold electrode and the electrochemical aspect of gold dissolution are studied in order to compare gold dissolution in alkaline and acid thiourea solutions.

Experimental

Measurements are made by “Linear sweep voltammetry” method using Bipotentiostat/Galvanostat $\mu\text{stat-400}$ equipment. Anodic polarization curves were measured using a typical three-electrode system, including working electrode, platinum wire as the counter electrode, and a saturated calomel electrode. By working electrode used the boards with square Au ($S=3.6 \text{ cm}^2$). In software Dropview 2.1 of equipment Bipotentiostat selected parameters are

starting potential of -0.2 V, finishing potential of 0.8 V, scan rate 10 mV/sec [5, 6]. The electrode polarization curve in relation to potential was obtained. Solution was controlled by pH- meter adding 0.5 mol/l H₂SO₄ or NaOH.

Result and discussion

Effect of Na₂SO₃ on gold dissolution in alkaline thiourea solution. Anodic gold electrode polarization curve is obtained in both cases with or without Na₂SO₃ (Fig 1). When Na₂SO₃ is added, the sharp rise of current density from 0.1 V shows effective dissolution of gold in comparison with the solution without Na₂SO₃.

The pH effect for gold dissolution in thiourea solution. The effect of pH on the anodic polarization curves for the gold electrode in 0.1mol/l thiourea solution containing 0.5 mol/l Na₂SO₃ is shown in Fig. 2. The increase of pH over 12.5 has shown the decrease of gold dissolution potential. This indicates that gold dissolves in the alkaline media faster than in the acidic media in case the solution contains thiourea and sodium sulfite.

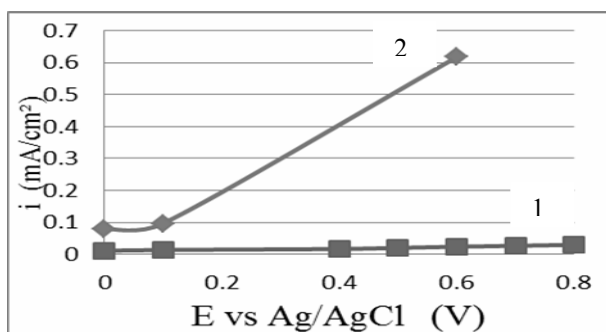


Fig. 1. The effect of Na₂SO₃ on gold dissolution in alkaline thiourea solution, 1-with Na₂SO₃, 2 - without Na₂SO₃

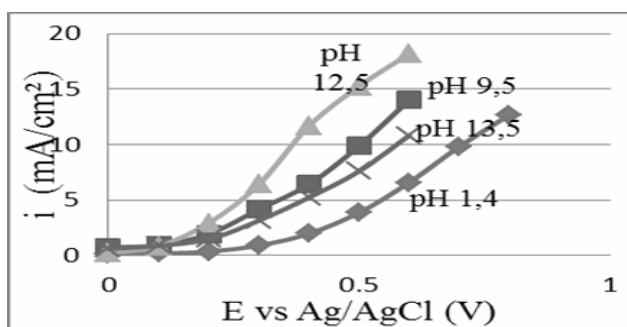


Fig. 2. The effect of pH on the anodic polarization curves for the gold electrode

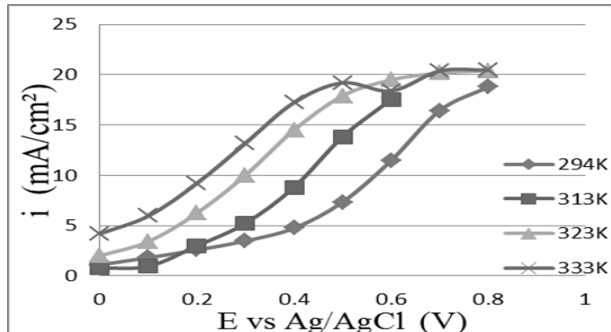


Fig. 3. Temperature effect on anodic current of Au electrode in alkaline thiourea

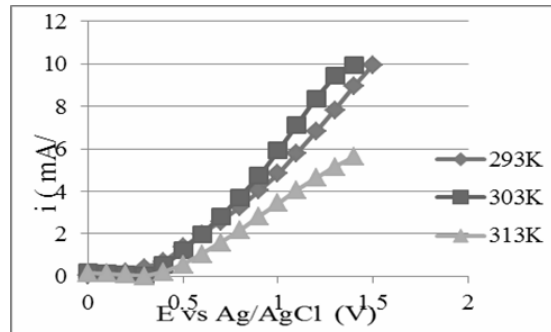


Fig. 4. Temperature effect on anodic current of Au electrode in acid thiourea

The temperature effect for gold dissolution in acid and alkaline thiourea solution. The effect of temperature 294, 313, 323 and 333 K on the anodic current of gold electrode in 0.1mol/l thiourea solution with pH-12.5 in presence of Na₂SO₃ is studied. The temperature effect is high (Fig 3). In temperature of 333 K the anode polarization is the highest but respective potential curve has bended at the point of 0.5 V potential. It shows that decomposition of gold-thiourea complex takes place if the potential is higher than 0.54 V and the temperature is above 50°C (323 K). Considering this gold dissolution is more favorable at 323 K in alkaline thiourea solution with presence of Na₂SO₃ (Fig. 3).

In Fig. 4. the effect of temperature 293, 303 and 313 K on the anodic current of gold electrode in 0.05 mol/l thiourea solution with pH 2 is shown. The gold dissolution was dependent on the condition, and temperature effect was poor in acid solution. Depending on the temperature effect on the dissolution the respective region can be determined [10]. The gold dissolution rate in acid thiourea solution can be determined by the last region or by diffusion region [1]. To determine the gold dissolution rate in alkaline thiourea solution and its respective region curve is built in 0.54 V and 0.24 V potentials (Fig. 5). Activation energy of each potential is estimated by Arrhenius' equation (1).

$$k=A\exp(-E/RT) \tag{1}$$

Calculated activation energy in 0.24 V potential is 26.79 kJ/mol and the activation energy in 0.54 V potential is 17.39 kJ/mol. It shows that the dissolution rate of gold can be determined in kinetic regions when potential is 0.54 V. When potential is 0.24 V activation energy is between 20 kJ/mol – 40 kJ/mol [11] and the dissolution rate of gold can be determined in both of diffusion and kinetic regions.

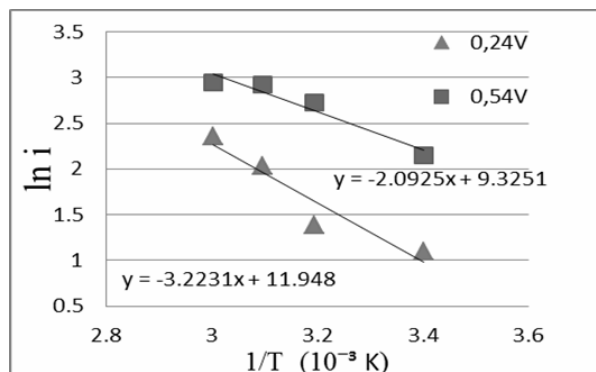


Fig. 5. Relation between $\ln i$ vs $1/T$

Gold is difficult to dissolve in alkaline thiourea solution in the absence of Na_2SO_3 due to the passivation by elemental sulfur. The addition of Na_2SO_3 to alkaline thiourea solution makes the selective dissolution of gold possible. The additive Na_2SO_3 enhances the anodic current of the gold electrode drastically and prevents thiourea in alkaline media from decomposing irreversibly.

The current research provided a basis for the selective extraction of gold from scrap using alkaline thiourea solution, to which Na_2SO_3 has been added. The activation energy of reaction calculated respectively are 26.79 kJ/mol, 17.39 kJ/mol at the potentials of 0.24 and 0.54 V. The dissolution rate of gold can be determined both in diffusion and kinetic regions. The optimal concentration of acid thiourea to gold dissolution is determined as 0.05 M by electrochemical method and the optimal temperature is 303 K (30°C). The anodic current of gold dissolution in alkaline thiourea is more than the gold dissolution in acid thiourea solution.

References

- Bayar B., Erdenechimeg D. Chemical Technology of Gold. – Ulaanbaator, 2003. – P. 5-10, 46-50.
- Liyuan C., Masazumi O., Wanzhi W. Effect of Na_2SO_3 on electrochemical aspects of gold dissolution in alkaline thiourea solution // Hydrometallurgy. – 1999. – P. 255-266.
- Liyuan C., Masazumi O. Dissolution theory of gold in alkaline thiourea solution. Thermodynamics on dissolution of gold in alkaline thiourea solution containing Na_2SO_3 // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 1999. – P. 646-650.
- Wang Y-Y., Chai L-Y. Optimization of efficient stable reagent of alkaline thiourea solution for gold leaching // J. Cent. South Univ. Technol. – 2003. – V. 10, № 4. – P. 292-296.
- Lin J.-C., Huang J.-J. Electrochemical stripping of gold from Au-Ni-Cu electronic connector scrap in an aqueous solution of thiourea // J. of Applied electrochemistry. – 1994. – P. 158-159.
- Dropsens “Instrumental Manual” μcrar 400 and DropView 2.1 Software. – Spain, David Hernández Santos, 2009. – P. 1-14.
- Wei D., Chai L., Okido M. Gold leaching in alkaline thiourea solution // J. of The Electrochemical Society. – 1999. – P. 559-563.
- Bolzan A.E., Piatti R.C.V., Arvia A.J. Electrochemical processes at gold-thiourea containing aqueous acid solution interfaces // J. of Electroanalytical Chemistry. – 2003. – P. 19-34.
- Li J., Miller J.D. Reaction kinetics for gold dissolution in acid thiourea solution using formamidine disulfide as oxidant // Hydrometallurgy. – 2002. – P. 215-223.
- Shevtsova O.N., Zelinskii A.G. Anodic behavior of gold in acid thiourea solutions: A Cyclic voltammetry and Quartz microgravimetry study // Russian Journal Electrochemistry. – 2006. – V. 42, № 3. – P. 239-244.
- Maslenitskii I.N., Chugaev L.V. Metallurgy of pressures metals. – Moskow, 1987. – P. 74-109.
- Tremblay L., Deschenes G., Ghali E., McMullen J., Lanouette M. Gold recovery from a sulphide bearing gold ore by percolation leaching with thiourea // International journal of mineral processing. – 1996. – V. 48. – P. 225-244.

Erdenechimeg Dolgor, doctor of chemical sciences, professor, Department of Chemical Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, National University of Mongolia, e-mail: Erdenechimeg_d@num.edu.mn

Oyun Batsuh, postgraduate student, Department of Chemical Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, National University of Mongolia, e-mail: Oyun10@yahoo.com

Solongo P., postgraduate student, Department of Chemical Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, National University of Mongolia, e-mail: solongo_sun@yahoo.com

Maralmaa Byambaa, master, Department of Chemical Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, National University of Mongolia, e-mail: Maralaa_b@yahoo.com

Эрдэнэчимег Долгор, доктор химических наук, профессор, отделение химической технологии, Школа химии и химической инженерии, Национальный университет Монголии, e-mail: Erdenechimeg_d@num.edu.mn

Оюун Батсүх, аспирант, отделение химической технологии, школа химии и химической инженерии, Национальный университет Монголии, e-mail: Oyun10@yahoo.com

Солонго П., аспирант, отделение химической технологии, Школа химии и химической инженерии, Национальный университет Монголии, e-mail: solongo_sun@yahoo.com

Малармаа Буямба, студент, отделение химической технологии, школа химии и химической инженерии, национальный университет Монголии.

УДК 546.42

© Л.П. Шаулина, Т.Г. Ермакова, Н.П. Кузнецова, Г.Ф. Прозорова

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ ЗОЛОТА КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА

Исследованы сорбционные свойства сетчатых сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола и 1-винил-1,2,4-триазола со стиролом, сшитых дивинилбензолом, определены сорбционная емкость, коэффициент распределения, избирательность, возможность использования.

Ключевые слова: сорбция, сорбционная емкость, коэффициент распределения, избирательность.

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

CONCENTRATION OF GOLD IONS WITH COMPLEXING SORBENTS ON THE BASIS OF 1-VINYL-1,2,4-TRIAZOLE

Sorbition properties of copolymers 1-vinyl-1,2,4-triazole and 1-vinyl-1,2,4-triazole with styrene cross-linked divinyl benzene were investigated; sorption capacity, distribution coefficient, selectivity, utilization are determined.

Keywords: sorbition, sorbition capacity, distribution coefficient, selectivity.

Прямое определение элементов в реальных объектах, несмотря на высокую чувствительность современных методов анализа, затруднено как низкими содержаниями, так и составом матрицы, связанным с влиянием макрокомпонентов на аналитический сигнал. Сорбционное концентрирование с использованием комплексообразующих сорбентов характеризуется эффективностью и позволяет решать задачи определения малых количеств элементов в образцах сложного состава, агрессивных технологических растворах. Анализ научной литературы показывает, что поиск эффективных сорбентов для извлечения благородных металлов является актуальной задачей. Многочисленные исследования опубликованы в ряде монографий и обзорных статей [1-6]. В качестве сорбентов предлагаются соединения различных классов: группа сорбентов, выпущенная под торговой маркой Полиоргс, волокна, модифицированные силикагели, полиорганосилоксаны и т.д. [7-10]. Высокую сорбционную активность по отношению к благородным металлам проявляют комплексообразующие сополимеры на основе 1-винил-1,2,4-триазола с различными сомономерами или сшивающими агентами [11, 12]. Актуальное значение имеют работы, связанные с поиском достаточно несложных схем синтеза и использованием доступных реагентов.

Целью данной работы является изучение сорбционных свойств сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ), 1-винил-1,2,4-триазола со стиролом (СТ), сшитых дивинилбензолом (ДВБ), и возможности их аналитического применения.

Сетчатые, не растворимые в органических растворителях, кислотах и щелочах сополимеры **C1** и **C2**, характеристики которых представлены в табл. 1, получали радикальной сополимеризацией:

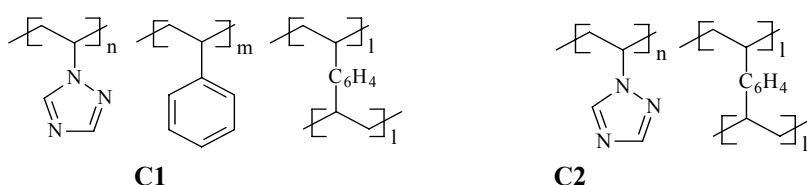


Таблица 1

Характеристика сорбентов

| Сорбент | Состав исходной смеси, мол. % | Состав сополимеров, мол. % | Содержание азота в сополимере, % |
|----------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------------|
| С1 (ВТ-СТ-ДВБ) | 62.1:37.5:0.4 | 49.5: 50.2:0.3 | 20.87 |
| С2 (ВТ-ДВБ) | 95.0:5.0 | 80.7:19.3 | 33,25 |

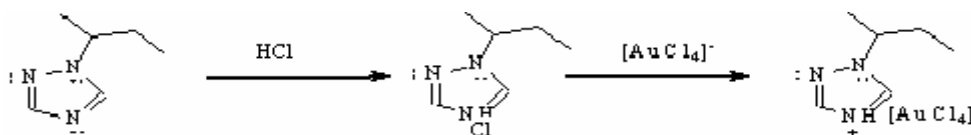
Сорбент С1 – твердые белые частицы, которые хорошо смачиваются водой и набухают. Сорбент С2 – белый мелкодисперсный порошок, характеризуется большей набухаемостью ($\alpha = 54\%$) по сравнению с С1 ($\alpha = 9\%$).

Сорбционная активность азотсодержащих сополимеров связана с их способностью протонироваться в кислых средах, поэтому данные соединения проявляют свойства анионообменников. С другой стороны, электронодонорные свойства атомов азота гетерокольца позволяют считать их лигандами, способными образовывать комплексы с ионами металлов по механизму донорно-акцепторного взаимодействия. Взаимодействие с ионами металлов идет за счет неподеленной пары электронов у атома азота в 4-м положении гетероцикла, который имеет наибольший отрицательный заряд и электронную плотность. Поэтому С1 и С2 изучались как сорбенты по отношению к тетрахлоридному комплексу золота в статическом режиме.

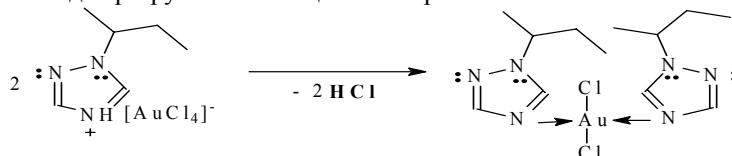
Изучено влияние природы и концентрации кислот на извлечение ацидокомплекса при комнатной температуре. С увеличением концентрации соляной и азотной кислот от 1 до 7 М происходит плавное снижение степени извлечения иона золота, причем из растворов азотной кислоты степень извлечения ниже. Дальнейшее изучение сорбционных свойств проводили из 1М растворов кислот в статическом режиме. Уменьшение степени извлечения тетрахлоридного комплекса золота связано с конкурирующим влиянием аниона кислоты. Полученный характер зависимости свидетельствует в пользу доминирования ионообменного взаимодействия. Это первая стадия процесса, которая переходит во вторую – донорно-акцепторное взаимодействие. Для доказательства координационного механизма изучены ИК и КР спектры образца сорбента (С1), обработанного 1М раствором HCl, и образца, содержащего ионы металла. Для последнего насыщение металлом осуществляли в течение двух часов, твердую фазу отделяли фильтрованием и тщательно промывали ее водой до отрицательной реакции на хлорид-анион. Образцы высушивали на фильтрах, переносили их в бюксы и выдерживали в вакуум-эксикаторе в течение суток.

ИК спектр образца, содержащего золото, характеризуется изменением полосы $650-660\text{ см}^{-1}$ по сравнению с исходным образцом сорбента и его формой, полученной обработкой соляной кислотой. В пользу координации металла свидетельствует изменение полосы поглощения, ответственной за состояние атома азота в положении четыре гетероцикла, сдвиг от 1506 до 1560 см^{-1} , для образца, содержащего ионы металла. Но более полную картину дают спектры КР. Наличие в спектре образца, насыщенного золотом, полос $370, 337, 169\text{ см}^{-1}$, которые подобны линиям аниона $349, 325, 172\text{ см}^{-1}$, свидетельствует о связи $\text{Au} \rightarrow \text{N}$ [13].

Взаимодействие донорных атомов исследуемого сополимера с хлоридным комплексом золота предполагает на первой стадии образование ионного ассоциата с предварительным протонированием атомов азота триазольного цикла:



На второй стадии происходит разрушение ассоциата и образование комплексного соединения:



Полученные кинетические кривые извлечения тетрахлоридного комплекса золота свидетельствуют о высокой скорости установления сорбционного равновесия, которое составляет 20 мин для сополимеров С1 и С2 при времени полусорбции 7 мин. Для определения типа кинетики сорбции использовали зависимость кинетического коэффициента V_τ от времени. Коэффициент рассчитывали по формуле $V_\tau = (F/1,08)^2$, где F – степень достижения равновесия: $F = Q_n/Q_{\text{max}}$, где Q_n – сорбционная емкость на участке насыщения, Q_{max} – максимальная емкость. Для сорбентов С1 и С2 наблюдается нелинейный характер зависимости, что свидетельствует в пользу пленочного типа диффузии.

Для определения сорбционной емкости (СЕ) и коэффициента распределения (D) изучали равновесное распределение ионов золота между фазами при увеличении концентрации последнего (рис. 1, табл. 2). Сравнивая эти значения с литературными, можно сказать, что они являются средними, при этом С2 обладает значительно большей сорбционной емкостью, что связано с большей концентрацией донорных атомов.

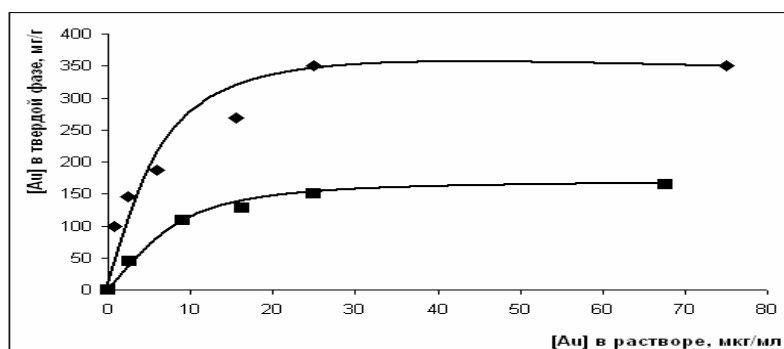


Рис. 3. Кривые равновесного распределения ионов золота между раствором и твердой фазой сорбента C2 для 1М растворов соляной (◆) и азотной (■) кислот

Полученные значения коэффициентов распределения, а также крутой характер изотерм свидетельствуют об эффективности извлечения.

Таблица 2

Значения CE ($мг \cdot г^{-1}$) и D ($см^3 \cdot г^{-1}$) в 1М растворах кислот

| Кислота | Сорбент C1 | | Сорбент C2 | |
|------------------|------------|------------------|------------|------------------|
| | CE | D | CE | D |
| HCl | 150 | $1,5 \cdot 10^4$ | 350 | $6,0 \cdot 10^4$ |
| HNO ₃ | 65 | $0,5 \cdot 10^4$ | 160 | $1,8 \cdot 10^4$ |

Установлено, что сорбенты не извлекают из 1М растворов соляной кислоты ионы железа, кобальта, никеля, цинка; ионы меди извлекаются на 15% при содержании 1000 мкг/20 мл. Сорбция ионов меди объясняется ионообменным взаимодействием формы $[CuCl_4]^{2-}$ и ее способностью координироваться по атому азота N-4 триазольного цикла.

Одним из свойств, обуславливающих применение сорбента в аналитических целях, является возможность его регенерации и многократного использования. Количественное элюирование ионов золота происходит 3%-ным раствором тиомочевины в 1М соляной кислоте. Показано, что сорбционное извлечение в третьем цикле сорбция-десорбция составляет 80%, что свидетельствует о высокой устойчивости сорбента и активности его регенерированной формы. Возможность использования сорбента в сорбционно- атомно-абсорбционном определении золота показана для образца медного концентрата. Результаты анализа и их статистическая обработка представлены в табл. 3. Истинное содержание определяемого компонента входит в доверительный интервал, что свидетельствует об отсутствии систематической ошибки. Рассчитанное значение критерия Стьюдента ($t_{0,95; 0,01} = 1.34$) меньше табличного ($t_{0,95; 0,01} = 2.57$), что говорит о правильности результатов измерений.

Таблица 3

Результаты определения золота в образце медного концентрата (n = 6)

| Истинное содержание г/т | Найдено, г/т | V, % |
|-------------------------|-----------------|------|
| 5.8 | 5.56 ± 0.29 | 6.6 |

Внутрилабораторная прецизионность оценивалась коэффициентом вариации, который составил 6.6%.

Литература

1. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа / Ю.А. Золотов, Г.И. Цизин, Е.И. Моросанова и др. // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 1. – С. 41- 66.
2. Цизин Г.И. Развитие методов концентрирования микрокомпонентов в России (1991-2010 гг.) // Журн. аналит. химии. – 2011. – Т. 66, Вып. 11. – С. 1135-1143.
3. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. – М.: Наука, 1984. – 172 с.
4. Syed S. Recovery of gold from secondary sources // Hydrometallurgy. – 2012. – V. 115. – P. 30-55.
5. Bilba D., Begam D., Tofan L. Chelating sorbents in inorganic chemical analysis // Croatica Chem. Acta. – 1998. – V. 71, № 1. – P. 155-178.
6. Моходоева О.Б. Концентрирование благородных металлов комплексообразующими сорбентами Полиоргс. Применение в комбинированных методах анализа: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02. – М., 2006. – 26 с.
7. Лосев В.Н. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение Au, Pd и Pt в медных рудах и продуктах их переработки с использованием хемосорбционных волокон ВИОН / В.Н. Лосев, Н.В. Мазняк // Зав. лаб. – 2001. – Т. 67, № 10. – С. 3–5.
8. Zhang S. Synthesis of amidinothioureido-silica gel and its application to flame atomic absorption spectrometric determination

of silver, gold and palladium wits on-line preconcentration and separation / S. Zhang, Q. Pu, P. Liu, Q. Sun, Z. Su // *Analyt. Chem. Acta.* – 2002. – V. 452. – P. 253-230.

9. Васильева И.Е. и др. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение золота, платины и палладия в горных породах и рудах с использованием сорбента ПСТМ-3Т / И.Е. Васильева, Ю.Н. Пожидаев, Н.Н. Власова, М.Г. Воронков // *Аналитика и контроль.* – 2010. – Т. 114, № 1. – С. 16-24.

10. Ермакова Т.Г., Шаулина Л.П., Кузнецова Н.П. и др. Пат. 2326131 РФ // Б.И. – 2008. – № 16.

11. Шаулина Л.П. и др. Сорбция соединений благородных металлов сетчатым сополимером 1-винил-1,2,4-триазола с акриловой кислотой / Л.П. Шаулина, Т.Г. Ермакова, Н.П. Кузнецова, Л.И. Волкова // *Журн. прикл. химии.* – 2012. – Т. 85, №1. – С. 38–43.

12. Паддефет Р. *Химия золота.* – М.: Мир, 1982. – 264 с.

Шаулина Людмила Павловна, кандидат химических наук, доцент, кафедра аналитической химии, химический факультет, Иркутский государственный университет, e-mail: dekanat@chem.isu.ru

Ермакова Тамара Георгиевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, лаборатория функциональных синтетических и природных полимеров, Институт химии СО РАН, e-mail: ermakova@irioch.irk.ru

Кузнецова Надежда Петровна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, лаборатория функциональных синтетических и природных полимеров, Институт химии СО РАН

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

Shaulina Ludmila Pavlovna, candidate of chemistry, associate professor, department of analytical chemistry, Irkutsk State University, e-mail: dekanat@chem.isu.ru

Ermakova Tamara Georgievna, candidate of chemistry, researcher, laboratory of Functinal Synthetic and Natural Polymers, Institute of Chemistry SB RAS, e-mail: ermakova@irioch.irk.ru

Kuznetsova Nadezda Petrovna, candidate of chemistry, researcher, laboratory of Functinal Synthetic and Natural Polymers, Institute of Chemistry SB RAS

Prozorova Galina Fedorovna, doctor of chemistry, researcher, laboratory of Functinal Synthetic and Natural Polymers, Institute of Chemistry SB RAS

УДК 544.478+ 542.943

© Э.Ц. Дашинамжилова

ПОЛУЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА ИЗ МОНМОРИЛЛОНИТОВОЙ ГЛИНЫ И ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА

Определены оптимальные условия синтеза Fe-содержащих алюмосиликатных материалов на основе монмориллонита, характеризующихся высокой каталитической активностью и стабильностью в реакциях окисления органических загрязнителей пероксидом водорода в водных растворах. Предложен вариант функциональной технологической схемы получения железосодержащего катализатора.

Ключевые слова: монмориллонит, синтез, железоалюмосиликатные катализаторы, каталитическое окисление, технологическая схема.

E.Ts. Dashinamzhilova

OBTAINING IRON-ALUMINOSILICATE CATALYST FROM MONMORILLONITE CLAY AND IRON HYDROXOCOMPLEXES

The optimal conditions for the synthesis of Fe-containing aluminosilicate materials on the basis of montmorillonite having high catalytic activity and stability in the oxidation of organic pollutants in aqueous hydrogen peroxide solutions were determined. A version of the technological scheme to obtain iron-containing catalyst is proposed.

Keywords: montmorillonite, synthesis, ironaluminosilicate catalysts, catalytic oxidation, technological scheme.

В настоящее время серьезной проблемой в области защиты окружающей среды является загрязнение водоемов производственными сточными водами, содержащими высокотоксичные органические соединения (пестициды, фенолы, красители). Попадая на городские очистные сооружения, они не разлагаются биологическим методом. Производственные сточные воды, содержащие сложные органические соединения, подвергаются очистке различными физико-химическими или окислительными методами. В процессе обеззараживания хлором образуются хлорорганические соединения, которые оказывают отрицательное воздействие на процессы самоочищения водоемов. Многие эффективные способы глубокой очистки сопряжены с большими экономическими и ресурсными затратами, использованием дефицитных реагентов с последующей их регенерацией, утилизацией или захоронением отходов. Наиболее перспективным для окисления разнообразных органических соединений является применение фентон-процессов [1-3]. В гомогенных системах Фентона и Раффа в комбинации с перок-

сидом водорода чаще всего используются растворимые в воде соли железа (хлорид или сульфат железа). Недостатком гомогенных систем является необходимость создания дополнительных технологических узлов улавливания и регенерации катализатора [4]. Существует ряд работ [5-8], посвященных изучению фентон-процесса с использованием гетерогенных железосодержащих катализаторов, где за короткий промежуток времени происходит деструкция сложных органических молекул с образованием простых соединений. В последнее время большой интерес вызывают катализаторы, полученные путем модифицирования глинистых минералов различными комплексами переходных металлов. Возрастание интереса к модифицированным глинам обусловлено необходимостью замены традиционных катализаторов экологически безвредными. По сравнению с другими катализаторами глины, модифицированные комплексами железа, характеризуются относительной дешевизной и высокой эффективностью в реакциях окислительной деструкции органических соединений [5-7]. Традиционные промышленные методы получения модифицированных глин [9, 10] являются многостадийными и дорогостоящими. Модифицирующие растворы вводятся в натриевую форму природной глины, получение которой включает в себя ионный обмен и стадию отмывания от анионов соли, что приводит к большим затратам реактивов, промывной воды и времени.

В работе описан синтез железосодержащего алюмосиликатного катализатора (Fe-МТ) на основе природного слоистого алюмосиликата (монтмориллонита) и определены оптимальные условия приготовления, предложена технологическая схема его получения. Для получения железосодержащего катализатора использовали природную глину Мухорталинского месторождения, в которой содержание монтмориллонита (МТ) составляло 80%. Наряду с основными компонентами SiO₂ (66.0%) и Al₂O₃ (13.5%) в глине присутствовали оксиды щелочных и щелочноземельных металлов и оксиды железа (менее 2%). В отличие от существующих методик в качестве исходного сырья для получения катализатора нами использована природная форма глины [11]. Методика синтеза материалов состояла из нескольких стадий: 1) приготовление модифицирующего раствора (МР) щелочным гидролизом растворов FeCl₃ раствором NaOH при различном соотношении [ОН⁻]/[Fe]; 2) приготовление суспензии глины с УЗ обработкой при 22 кГц в течение 5 мин; 3) смешение МР и суспензии глины; 4) отделение модифицированной глины от жидкой фазы, отмывание от хлоридов, сушка при комнатной температуре и прокаливание при 500°С в течение 2 ч с получением железосодержащего материала [12].

Ранее нами [13, 14] было установлено, что активность и стабильность железосодержащего материала в окислении водных растворов фенола и азокрасителя пероксидом водорода зависит от условий их синтеза: концентрации FeCl₃, соотношения ОН/Fe, времени и температуры «старения» модифицирующего раствора, температура прокаливания. Определены оптимальные условия синтеза эффективного катализатора для окисления фенола: соотношение [ОН⁻]/[Fe³⁺]=2.0, концентрация Fe в исходном растворе 0.2 М., длительность «старения» модифицирующего раствора 1 сутки, температура прокаливания катализатора 500°С. Установлено, что уменьшение ХПК фенольных растворов в результате каталитического окисления в присутствии Fe-МТ составляет 80%. Показана возможность повторного применения, что важно для использования катализаторов в реальных процессах очистки сточных вод от фенолов.

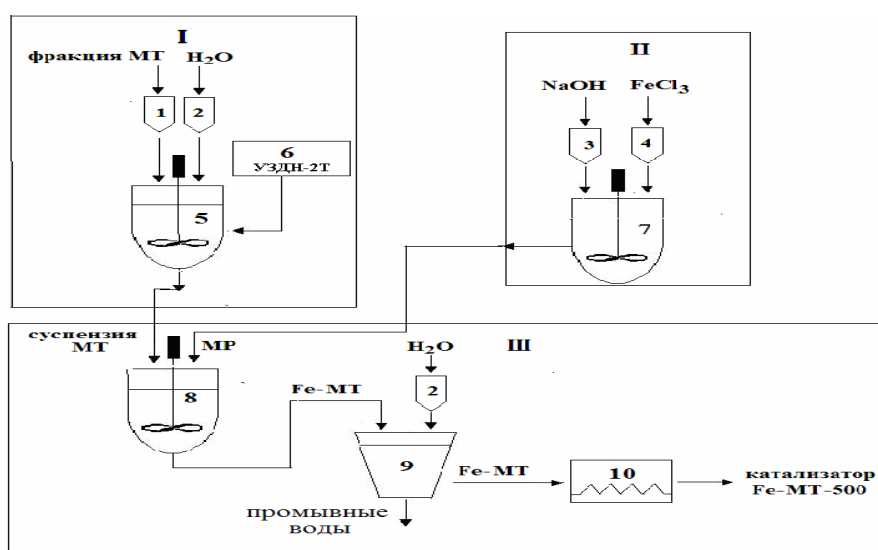


Рис. Технологическая схема получения Fe-МТ катализатора: 1-4 – расходный бак, 5, 7, 8 – смеситель, 6 – УЗДН-2Т, 9 – емкость для промывки от хлорид-ионов, 10 – печь

Эти экспериментальные данные послужили основой для разработки технологии получения катализаторов Fe-МТ. Предлагаемая нами схема (рис.) включает несколько стадий: **I** стадия подготовки природной глины – предварительно отмученная природная глина МТ (1) подается в смеситель (5), где заливается водой (2) в соотношении Т:Ж= 1:100 и оставляется для набухания в течение 24 ч. при комнатной температуре. После чего суспензия глины обрабатывается ультразвуком (6) частотой 22 кГц в течение 5 мин.; **II** приготовление модифицирующего раствора – растворы основных хлоридов железа (III) готовятся в емкости, снабженной мешалкой (7), путем приливания к раствору FeCl₃ (4) расчетного количества раствора NaOH из расходного бака (3) до соответствующего значения $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]=2.0$ при комнатной температуре; **III** синтез материалов – в смеситель (8), содержащий суспензию МТ, при постоянном перемешивании вводится модифицирующий раствор из емкости (7), который был предварительно выдержан при комнатной температуре в течение суток; после 24 ч выдерживания суспензии МТ и модифицирующего раствора при комнатной температуре твердая фаза отделяется от водной, и полученные образцы модифицированных глин (9) отмываются до отрицательной реакции на хлорид-ионы. Далее высушенные при комнатной температуре материалы прокаливаются в печи (10) при 500°C в течение 2 ч. Предлагаемый способ получения железосодержащего катализатора при использовании в качестве исходных компонентов природного монтмориллонита и полигидроксикомплексов железа прост, технологичен и реализуется с использованием типового технологического оборудования.

Литература

1. Zhou C.H., Tong D.S., Bao M.H. Generation and characterization of catalytic nanocomposite materials of highly isolated iron nanoparticles dispersed in clays // Top. Catal. – 2006. – V. 39. № 3-4. – P. 213-219.
2. Tong D.S., Xia H.S., Zhou C.H. Designed preparation and catalysis of smectite clay-based catalytic materials // Chin. J. Catal. – 2009. – V. 30. – № 11. – P. 1170-1187.
3. Synthesis of clay minerals / D. Zhang et al. // Applied Clay Science. – 2010. – V. 50. – P. 1-11.
4. Каталитические реакции и охрана окружающей среды / А.Я. Сычев, С.О. Травин, Г.Г. Дука, Ю.И. Скулатов. – Киселев: Штиинца, 1983. – 271 с.
5. Ding Z., Kloprogge J.T., Frost R.L. Porous Clay and Pillared Clays-Based Catalysts. P. 2: A review of the Catalytic and Molecular Sieve Applications // J. Porous Materials. – 2001. – V. 8. – P. 273-283.
6. Fe-pillared clay as a Fenton-type heterogeneous catalyst for cinnamic acid degradation / T. Djamel, S. Mohamed, H. Mohamed, P. Pierre, K. Hussein // J. Environmental Management. – 2006. – V. 80. – P. 342-346.
7. Chirchi L., Ghorbel A. Use of various Fe-modified montmorillonite samples for 4-nitrophenol degradation by H₂O₂ // Applied Clay Science. – 2002. – V. 21. – P. 271-276.
8. Valverde J.L. et al. Preparation and characterization of Fe-PILCs. Influence of the synthesis parameters / J.L. Valverde, A. Romero, R. Romero, P.B. Garcia // Clays and clay minerals. – 2005. – V. 53. – № 6. – P. 613-621.
9. Kumar P., Jasta R.V., Bhat S.G. Effect of OH/Al ratio of pillaring solution on the texture and surface acidity of aluminium pillared clays // Indian J. of Chemistry. – 1997. – V. 36 A, № 8. – P. 667-672.
10. Zhao D., Wang G., Yang Y. Preparation and characterisation of hydroxy-FeAl pillared clays // Clays and Clays Minerals. – 1993. – V. 41. № 3. – P. 317-327.
11. Ханхасаева С.Ц., Брызгалова Л.В., Дашинамжилова Э.Ц. Fe-пиллар-глины для очистки сточных вод от органических красителей // Экология и промышленность России. – 2003. – № 12. – С. 37-39.
12. Ханхасаева С.Ц., Брызгалова Л.В., Дашинамжилова Э.Ц. Fe-монтмориллониты в реакции окисления органических красителей // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – № 6. – С. 737-741.
13. Дашинамжилова Э.Ц., Ханхасаева С.Ц. Применение ультразвука при синтезе железоалюмосиликатного материала // Вестник Бурятского государственного университета. – 2013. – № 3. – С. 19-21.
14. Дашинамжилова Э.Ц., Ханхасаева С.Ц. Влияние условий приготовления Fe-монтмориллонитов на их каталитическую активность в окислении фенола в водных растворах // Журн. прикладной химии. – 2012. – Т. 58, Вып. 3. – С. 500-505.

Дашинамжилова Эльвира Цыреторовна, кандидат химических наук, вед. инженер, лаборатория инженерной экологии, Байкальский институт природопользования СО РАН, e-mail: edash@binm.bsnet.ru

Dashinamzhilova Elvira Tsyretorovna, candidate of chemistry, leading engineer, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, e-mail: edash@binm.bsnet.ru

УДК 544.722

© С.В. Бадмаева

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНТМОРИЛЛОНИТА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

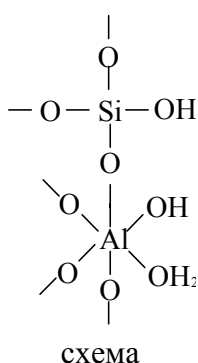
Определена точка нулевого заряда природного монтмориллонита в водной среде. Установлено, что увеличение температуры прокаливания образца монтмориллонита приводит к смещению точки нулевого заряда в сторону низких значений pH.

Ключевые слова: монтмориллонит, заряд поверхности, точка нулевого заряда.

**SURFACE ELECTRIC PROPERTIES OF MONTMORILLONITE
IN THE AQUEOUS MEDIUM**

The point of zero charge of natural montmorillonite in the aqueous medium was determined. It has been established that the increase in calcining temperature of montmorillonite leads to the displacement of zero charge point to the low pH values.

Keywords: montmorillonite, surface charge, point of zero charge.



Адсорбция веществ из растворов на границе раздела фаз «твердая поверхность/вода» зависит от граничных электрических характеристик поверхности. Известно, что слоистые структуры типа 2:1, к которым относится монтмориллонит (ММ), несут электрические заряды двух типов: заряд, возникающий при адсорбции или десорбции протона на поверхностных гидроксильных группах (зависит от pH), и структурный отрицательный заряд, образующийся в результате изоморфных замещений в структуре глины. Поверхностные гидроксильные группы AlOH и SiOH (схема), которые возникают на внешних поверхностях в результате разрыва структур Al – O – Al и Si – O – Si, локализованы на боковых гранях и ребрах пластинчатых частиц монтмориллонита [1]. Структурный отрицательный заряд, возникающий в результате изоморфного замещения катионов Al³⁺ → Mg²⁺ в октаэдрических и Si⁴⁺ → Al³⁺ тетраэдрических сетках монтмориллонита, компенсируется обменными катионами Na⁺ или Ca²⁺, находящимися в межслоевых промежутках частиц ММ [2]. Важной электрохимической характеристикой поверхности монтмориллонита

в той или иной среде является точка нулевого заряда (ТНЗ), которая определяется как значение pH, при котором общий чистый заряд поверхности частицы равен 0 [3].

Для определения точки нулевого заряда природного монтмориллонита Мухорталинского месторождения нами был использован метод весового титрования [4], который заключается в измерении значений pH водных суспензий глины с различным содержанием глинистого минерала методом титрования. Навеску образца ММ, высушенного при 104°C, прибавляли к раствору NaCl с определенным значением pH (5.1, 5.9 и 7.3). После каждой добавки определенной навески глины к суспензии измеряли величину pH. Измерения pH проводили до тех пор, пока величина pH суспензии не перестала изменяться при добавке навески глины.

На рис. 1 приведены кривые весового титрования монтмориллонита, высушенного при 104°C, при различной загрузке монтмориллонита. Начальные значения pH водных суспензий монтмориллонита и хлорида натрия составляли 5.1; 5.9 и 7.3. При добавлении навески ММ к суспензиям с начальными значениями pH 5.1 и 5.9 наблюдается увеличение pH до значения, равного 6.1, в то время как при добавлении глины к суспензии с исходным значением pH, равным 7.3, наблюдается его уменьшение до 6.3. Это значение pH (6.2±0.1), которое не изменяется при дальнейшем добавлении ММ, соответствует точке нулевого заряда на поверхности монтмориллонита (рис. 1).

Величина pH нулевого заряда является важной характеристикой, которая позволяет управлять процессами адсорбции. При адсорбции в кислой среде со значением pH ниже, чем pH 6.2, поверхность ММ заряжается положительно, следовательно, монтмориллонит способен к сорбции анионов. Напротив же, при адсорбции из растворов с величиной pH, большей, чем pH 6.2, поверхность монтмориллонита заряжается отрицательно и сорбирует преимущественно катионы.

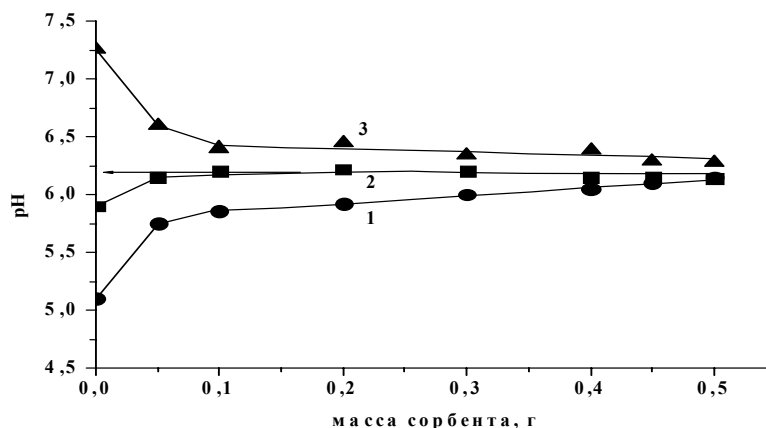


Рис. 1. Кривые весового титрования монтмориллонита, высушенного при 104°C, при различных начальных значениях pH: 1 – 5.1; 2 – 5.9; 3 – 7.3

Нами проведены исследования влияния термической обработки на величину точки нулевого заряда. Определение точки нулевого заряда проводили по вышеописанной методике с использованием монтмориллонита, прогретого при 500°C в течение 2 ч. Результаты приведены на рис. 2. Видно, что увеличение температуры прокаливания от 104 до 500°C приводит к смещению положения точки нулевого заряда в более кислую область – от 6.2 до 4.7 (рис. 2).

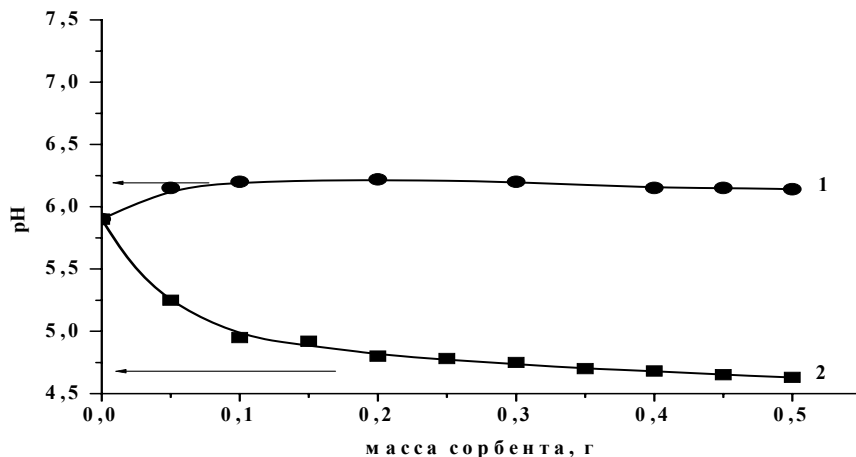


Рис. 2. Кривые весового титрования монтмориллонита, прогретой при различных температурах: 1 – ММ-104°C, 2 – 500°C (pH_{нач} 5.9)

Это может быть обусловлено тем, что при прокаливании монтмориллонита происходят процессы дегидратации и дегидроксилирования, приводящие к изменению структуры монтмориллонита, а также количества и состояния гидроксильных групп на его поверхности.

Литература

1. Арипов Э.А., Агзамходжаев А.А. Активные центры монтмориллонита и хемосорбция. – Ташкент, 1983. – 164 с.
2. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наукова Думка, 1975. – 351 с.
3. Соколова Т.А., Трофимов С.Я. Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен. – Тула: Гриф и К, 2009. – 172 с.
4. Фрини-Срасра Н., Криаа А., Срасра У. Кислотно-основные свойства Тунисского палыгорскита в водной среде // Электрохимия. – 2007. – Т. 43, № 7. – С. 834-842.

Бадмаева Саяна Васильевна, кандидат химических наук, научный сотрудник, лаборатория инженерной экологии, Байкальский институт природопользования СО РАН, e-mail: sbadm@mail.ru

Badmaeva Sayana Vasilyevna, candidate of chemistry, researcher, laboratory of engineering ecology, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, e-mail: sbadm@mail.ru

УДК 541.182644.001.5

© Ю.И. Сухарев, Л.П. Ларионов, И.Ю. Апаликова, И.Ю. Лебедева, И.В. Ковалева, Н.В. Кузьмина, Е.В. Тарамина, А.Л. Кузнецов

ЭВОЛЮЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ГЕЛЕЙ ОКСИГИДРАТОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ. КАУСТИКИ ЛАГРАНЖЕВЫХ ОТОБРАЖЕНИЙ ГЕЛЕВОЙ ОКСИГИДРАТНОЙ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ ЖЕЛЕЗА¹

Потоки стохастических каустиков гелевых систем, например магнитной жидкости железа (II; III), не есть системы оптические. Модели, в которых рассматриваются неупругие соударения, предполагают формирование ударных волн в местах их взаимодействия. Это явление есть гелевая волновая интерференция или дифракция. При этом создается многообразие движущихся волновых фронтов, установленных экспериментально. Перестройки этих фронтов суть перестройки оксигидратных каустик, исследуемых в “пространстве-времени”. Объединение фронтов в различные моменты времени образует некую гиперповерхность в пространстве-времени. Эта гиперповерхность, образованная типичным движущимся фронтом, сама является фронтом типичного лежандрова многообразия.

Ключевые слова: лагранжевы отображения, оксигидратные гелевые системы, коллоидные кластеры, спайковый вытек, диффузный двойной электрический слой, теория Уитни, геометрия каустик.

¹ Для лучшего понимания данной статьи читателям рекомендуется ознакомиться с работами В.И. Арнольда [4, 5]

**Yu.I. Sukharev, L.P. Larionov, I.J. Apalikova, I.J. Lebedeva,
I.V. Kovaleva, N.V. Kuzmina, E.V. Taramina, A.L. Kuznetsov**

**EVOLUTIONARY STRUCTURING PROCESS OF OXYHYDRATES GELS OF HEAVY METALS.
LAGRANGIAN MAPPINGS CAUSTICS IN OXYHYDRATE MAGNETIC LIQUID IRON¹**

Stochastic caustics flows of the gel systems, such as magnetic fluid of iron (II; III), are not optical systems. Models with inelastic collisions involve the formation of shock waves in the places of their interaction. As a matter of fact, this phenomenon is the gel wave of interference or diffraction. This creates a variety of moving wavefronts established experimentally. Reconstructions of these fronts are the essence of the reconstruction of oxyhydrate caustics studied in the «space-time». Combining fronts at different points of time form some hypersurface in space-time. This hypersurface, formed by the typical moving front, is the front of the typical Legendre variety itself.

Keywords: *lagrangian mappings, oxyhydrate gel systems, colloidal clusters, diffuse double electric layer, Whitney theory, geometry of caustics.*

Эволюция многих систем, в том числе и коллоидных, может быть описана системой n обыкновенных дифференциальных уравнений [1-3]

$$\frac{d}{dt} \vec{X}(t) = \vec{F}(X, t), \tag{1}$$

где \vec{x} - вектор в фазовом пространстве, \vec{F} - векторное поле над этим пространством. Именно такой вид имеют законы, управляющие поведением различных осцилляторов, в том числе и генератора Ван-дер-Поля. Система дифференциальных уравнений, например система (1), называется потоком в R^n . Если \vec{F} не зависит явно от времени, а зависит только от \vec{x} ($\vec{F} = \vec{F}(\vec{x}, t)$), то поток называется автономным. Найти аналитическое выражение для уравнений (1) удастся лишь в отдельных частных случаях, когда поток интегрируем.

Рассмотрим соответствующую потоку траекторию в фазовом пространстве. Упрощая задачу, используем подход, развитый Анри Пуанкаре. Вместо прямого изучения решения системы уравнений (1) в R^3 просто рассмотрим точки пересечения траектории с плоскостью. Выбираем плоскость S, заданную уравнением $x_i = \text{const}$, и отмечаем точки пересечения траектории орбиты Γ (решения уравнения (1) с плоскостью S, соответствующие заданному направлению эволюции ($X < 0$)). Траектория Γ пересекает S в точках P_0, P_1, P_2, \dots . Таким образом, можно получить множество точек, образующих сечение Пуанкаре, то есть граф в двух измерениях. В оксигидратных гелях мы имеем дело именно с ионными потоковыми движениями. Даже при достаточно низкой температуре ($T \cong 298K$) поляризованный двойной электрический слой (ДЭС) макромолекул, имеющих пептизационно-полимеризационные конформеры, при развитии во времени либо разрушается с выплеском ионно-молекулярных потоков, либо поглощает их. Причины чисто термодинамические, при макромолекулярных пептизационно-полимеризационно-конформерных перестройках энергия ДЭС, окружающих их, стремится к минимизации. Это достигается либо выплеском ионных потоков, либо их связыванием (причем в узких областях пространства, то есть в условиях, далеких от равновесия). В гелевых образцах оксигидрата иттрия, циркония и других наблюдается сложная система конформерного движения самих макромолекулярных образований и потокового ионно-кластерно-молекулярного движения внутри них (в условиях, далеких от равновесия). В качестве отображающей плоскости принимается или графитовый, или платиновый электроды, на которых замыкается ионно-молекулярный кластерный поток (“протыкает” их).

Лагранжево расслоение имеет естественную аффинную структуру: сдвиги определены потоками кластеров, порожденными функциями Гамильтона [3]. Пусть интегрируемая система с интегралами I_1, \dots, I_n имеет компактное, регулярное интегральное n подмногообразие $I_1 = C_1, \dots, I_n = C_n, (I_i, I_j) = 0$. В некоторой окрестности этого многообразия отображение I является лагранжевым расслоением. Следовательно, инвариантные торы интегрируемых систем образуют лагранжевы расслоения. Аффинная структура на слоях является главным ингредиентом конструкции переменных действие – угол для интегрируемых систем, которые образуют фазовые портреты или аттракторы.

Рассмотрим лагранжево многообразие L в пространстве лагранжева расслоения $E \rightarrow V$. Проекция L в V называется лагранжевым отображением, которое является тройкой $L \rightarrow E \rightarrow V$, где левая стрелка – лагранжевая иммерсия, а правая – лагранжевое расслоение (рис. 1).

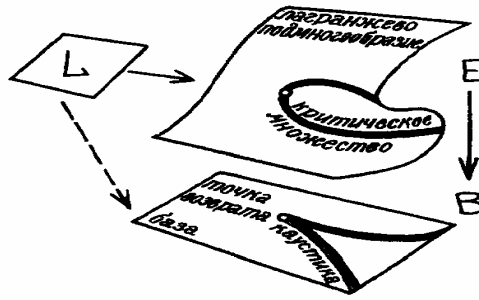


Рис. 1. Лагранжево отображение и его каустика

Множество критических значений лагранжева отображения называется его каустикой. Каустики эквивалентных отображений всегда диффеоморфны. В соответствии с представлениями [4] рассмотрим:

Градиентное отображение. $Q \rightarrow p = \partial S / \partial q$ Лагранжево подмногообразие L является графиком этого отображения.

Нормальное отображение. Сопоставим каждому вектору нормали к подмногообразию его конечную точку. Примерно подобным образом мы в экспериментах размещаем электропроводящие графитовые плоскости. Получившееся отображение – лагранжево подмногообразие L в $T \cdot R^n$ – образовано 1-формами (n, \cdot) в конечных точках нормальных векторов n . Каустика этого отображения является огибающей семейства нормалей к исходному подмногообразию.

Отображение Гаусса. Это отображение трансверсально ориентированной гиперповерхности евклидова пространства в единичную сферу, при этом точка гиперповерхности отправляет единичную нормаль к гиперповерхности в этой точке. Лагранжево подмногообразие симплектического многообразия ориентированных прямых в евклидовом пространстве образовано нормальными к гиперповерхности. Они явились мотивирующими обстоятельствами для создания теории лагранжевых особенностей по аналогии с общей теорией особенностей Уитни [5].

Лагранжевы особенности. По определению лагранжева особенность есть росток лагранжева отображения, рассматриваемый с точностью до лагранжевой эквивалентности. Важными физическими явлениями, в которых встречаются лагранжевы особенности, являются каустики излучения, например световые и им подобные. Кластерные ионно-потокосые каустики также являются каустиками типа излучения, как нам представляется. Пусть $F(x, q)$ обозначает оптическое (или некое излучательное) расстояние от точки x (например, когерентного) источника излучения на гладком многообразии до точки q многообразия наблюдения. Фазы волн на многообразии наблюдения определяются лагранжевым многообразием (рис. 2).

$$L = \left\{ (p, q) \mid \exists x : \frac{\partial F}{\partial x} = 0, p = \frac{\partial F}{\partial q} \right\}. \quad (1)$$

Семейство F функций переменной x , определяемых параметрами q , называется производящим семейством этого лагранжева подмногообразия (и его лагранжева отображения) $(q, p) \rightarrow q$ на многообразии наблюдения. Каустики таких лагранжевых отображений – это места, где яркость рефлексных проявлений максимальна.

На основании общей теории лагранжевых особенности типичных лагранжевых отображений многообразий размерности $n \leq 5$ содержатся в следующем списке лагранжевых особенностей, определенных производящими семействами $\mu \leq n + 1$ [4]:

$$\begin{aligned} A_\mu : F &= \pm x^{\mu+1} + q_1 x^{\mu-1} + \dots + q_{q-1} x; \\ D_\mu : F &= x_1^2 x_2 \pm x_2^{\mu-1} + q_1 x_2^{\mu-2} + \dots + q_{\mu-2} x_2 + q_{\mu-1} x_1; \\ E_6 : F &= x_1^3 \pm x_2^4 + q_1 x_1 x_2^2 + q_2 x_1 x_2 + q_3 x_2^2 + q_4 x_1 + q_5 x_2; \\ E_7 : F &= x_1^3 + x_1 x_2^3 + q_1 x_1^2 x_2 + q_2 x_1^2 + q_3 x_1 x_2 + q_4 x_2^2 + q_5 x_1 + q_6 x_2; \\ E_8 : F &= x_1^3 + x_2^5 + q_1 x_1 x_2^3 + q_2 x_1 x_2^2 + q_3 x_2^3 + q_4 x_1 x_2 + q_5 x_2^2 + q_6 x_1 + q_7 \end{aligned}$$

Все особенности A, D, E , определенные этими производящими семействами, устойчивы и просты (не имеют модулей). Простейшие особенности A_2 (складка) и A_3 (сборка) явным образом задаются проекцией $(q, p) \rightarrow q$ лагранжевых многообразий: $A_2 : q_1 = \pm 3x^2, p_1 = x; A_3 : q_2 = \pm 4x^3 - 2xq_1, p_1 = x^2, p_2 = x$, обе складки (\pm в A_2) лагранжево эквивалентны в отличие от лагранжевыхборок (\pm в A_3).

Таким образом, типичные лагранжевы 2-поверхности в фазовом пространстве аттракторов определяют при проекции на конфигурационную 2-плоскость те же особенности Уитни, что и типичные (не лагранжевы) 2-поверхности. Это не очевидно априори, так как лагранжевы отображения достаточно специфичны. Есть отли-

чия между типичными лагранжевыми и общими отображениями, а именно: некоторые типичные общие особенности не встречаются у лагранжевых особенностей, в то время как некоторые типичные лагранжевы особенности не являются типичными для (не лагранжевых) общих особенностей.

Типичная одномерная каустика имеет (помимо самопересечений) только полукубические точки возврата (особенности A_3). Типичная двумерная каустика имеет (помимо самопересечений) только ласточкины хвосты (A_4), пирамиды (D_4^-), кошельки (D_4^+) (рис. 2). Эти D особенности были названы “омбилическими особенностями”, так как они связаны с омбилическими точками на 2-поверхностях в евклидовом 3-пространстве. Они являются особенностями фокальных множеств поверхностей.

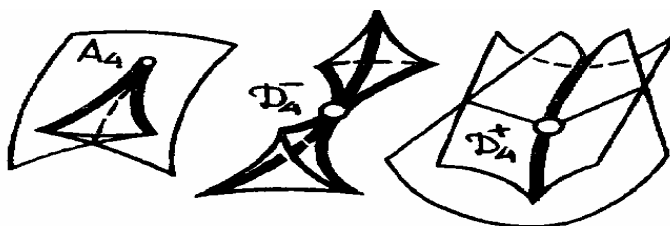


Рис. 2. Типичные особенности каустик в трехмерном пространстве

Гауссово отображение типичной поверхности в евклидовом 3-пространстве имеет только складки (A_2) в типичных точках параболической линии и сборки (A_3) в изолированных точках параболической линии, в которых асимптотическое направление касается этой линии.

Известно по Арнольду [4], что в типичных однопараметрических семействах лагранжевых отображений встречаются нетипичные особенности (при некоторых значениях параметра). При прохождении параметра через такое значение каустика меняет свою форму. Например, инерциальное движение структурирующего континуума взаимодействующих частиц может быть описано в терминах однопараметрического семейства отображений $x \rightarrow x + tv(x)$. Если поле скоростей v потенциально, то эти отображения лагранжевы. Каустики таких отображений являются местами наибольшего скопления частиц [5]. Лагранжева природа этого отображения сохраняется при движении частиц в потенциальном поле сил. В нашей коллоидно-химической системе движение кластерных образований и происходит под действием обобщенного силового ретчет-потенциала [6, 11]. Порожденное этим потенциалом поле может зависеть от времени или быть порожденным самими движущимися частицами (заряженными кластерами).

Перестройки каустик описываются как метаморфозы сечений некоторой “большой каустики” [3] в “пространстве – времени” изохронами. Нормальные формы больших каустик и функций времени для трехмерного пространства приведены в таблице 1. Перестройки, соответствующие семействам табл. 1, приведены на рис. 3.

Таблица 1

| Тип | Производящее семейство | Функция времени |
|-----------|--|--|
| A_3 | $x^4 + q_1x^2 + q_2x$ | q_3 или $\pm q_1 \pm q_3^2 \pm q_4^2$ |
| A_4 | $a^5 + q_1x^3 + q_2x^2 + q_3x$ | q_4 или $\pm q_1 \pm q_4^2$ |
| A_5 | $x^6 + q_1x^4 + q_2x^3 + q_3x^2 + q_4x$ | $\pm q_1$ |
| D_4^\pm | $x_1^2x_2 \pm x_2^3 + q_1x_2^2 + q_2x_2 + q_3x_1$ | q_4 или $\pm q_1 \pm aq_2 + q_3 \pm q_4$ |
| D_5 | $x_1^2x_2 + x_2^4 + q_1x_2^3 + q_2x_2^2 + q_3x_2 + q_4x_1$ | $\pm q_1 \pm q_4 \pm aq_2$ |

Здесь (q_1, \dots, q_4) – координаты на пространстве-времени, a – вещественный параметр.

Экспериментальная часть

В работах [6-8] нами впервые показано самопроизвольное появление наноэлектротока в оксигидратных гелевых системах на углеродистых или платиновых электродах как следствие спайкового выброса заряженных кластеров в условиях, далеких от равновесия. Авторами [9] установлен пульсационно-периодический характер потоковых кластерных выплесков. Исследована коллоидно-химическая эволюция потоков самоорганизации гелей оксигидрата железа (ОГЖ) – магнитной жидкости. В ходе эволюции гель оксигидратов двух- и трехвалентного железа претерпевает ряд структурных превращений, вызывающих смену интенсивности действующих в оксигидрате ионно-кластерных потоков, при этом меняется и характер их проявления.

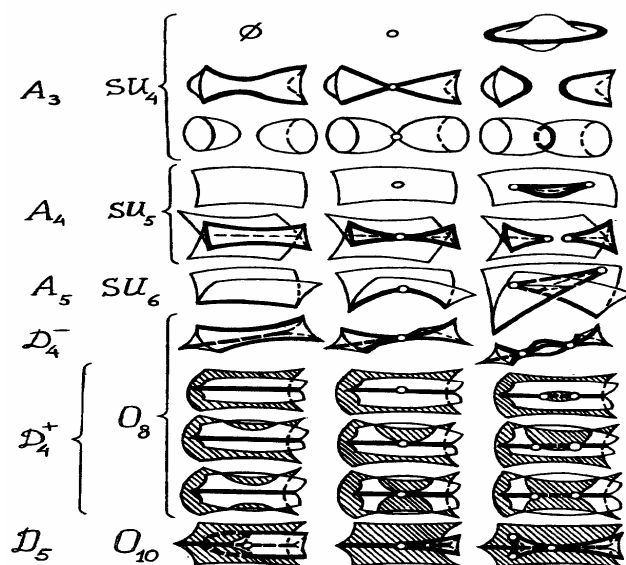


Рис. 3. Типичные перестройки каустик в трехмерном пространстве лагранжева многообразия

Согласно особенностям изменения СПП (самопроизвольный пульсационный поток или спайковый поток) во времени можно выделить определенные временные интервалы возрастных особенностей образцов магнитной жидкости. Появление спайкового нанотока (как следствие кластерных потоков в геле) обусловлено бифуркационными явлениями разрушения нанокластерных орбит колебательного движения кластеров геля. Создание аттракторных альбомов [10, 14] периодического движения в оксигидратах двух- и трехвалентного железа дает возможность по-новому взглянуть на механизм коллоидно-химических реакций в системе.

Рэтчет-потенциалы, обеспечивающие формирование каустик. Получение гелевой магнитной фазы проводили следующим образом, так как известна реакция получения магнитных жидкостных систем методом химической конденсации [13]:



При этом отношение $\text{Fe(III)/Fe(II)} = 2.0$.

Реакция, идущая в гелевой среде оксигидратов железа (II и III), носит замедленный, диффузионный характер. Введение рэтчет-потенциала в теории динамических систем [10, 11] позволяет понять и смоделировать стохастические внешние силы или, в общем случае, стохастические изменения реакций кластеров, в том числе и нанокластеров, в условиях неравновесного перехода. При рассмотрении работы рэтчетов необходимо ввести некий элемент нарушения симметрии для выбора направленного движения броуновских кластеров. Это нарушение симметрии обычно вводится путем выбора периодического, но ассиметричного потенциала, который является пилообразным потенциалом, или рэтчет-потенциалом в среде (в данном случае коллоидно-химической). Для периодического описания гелевых оксигидратов под влиянием пилообразных рэтчетов предложено использовать оператор Лизеганга в неравновесных условиях [9, 11].

Различают два стохастических прототипа рэтчета, а именно качающиеся рэтчеты в случае СНА-аттрактора (странный нехаотический аттрактор) изменения вязкости и для класса аттракторных структур, различающихся профилем потенциальной энергии, – «мигающие» рэтчеты (при самопроизвольных выплесках нанокластеров или спайковых выплесках) [11]. Такие флуктуирующие или периодически изменяющиеся стохастические потенциалы могут быть вызваны конформерными полимеризационно-пептизационными физико-химическими различиями макромолекул и изменением характера и объемов их ДЭС, а также наличием электропроводящих пластин, определяющих точки приложения вектора действия потенциалов. С течением времени формируются изменения рассматриваемых конфигураций макромолекул (например, воды или оксигидрата), что проявляется в изменении потоковых характеристик кластеров. Броуновское движение кластеров может рассматриваться и в качающемся, и в мигающем рэтчет-потенциале [11, 13]. При этом в чисто броуновском движении частиц (кластеров) возможен их направленный перенос с дискретными перескоками в рэтчет-потенциале, который задается особыми скоростями перехода $W_{\sigma}(i \rightarrow i \pm 1)$ для дискретных моментов времени. Нижний индекс $\sigma \pm 1$ соответствует внешнему временному воздействию [11]. Общая особенность стохастического движения в рэтчет-потенциалах состоит в том, что максимальный дрейф кластерных частиц связан с высокой диффузией. Важно то, что при этом возникает принудительный дрейф кластеров. Эта ситуация называется коррелированным рэтчетом, при котором $\sigma_i = \sigma_j$ для произвольных i, j .

Существует и качественно иная ситуация, которая характерна для цепочек рэтчетов и которая объединяется понятием «некоррелированный рэтчет». В случае некоррелированной цепочки потенциалов абсолютное значение кластерных потоков возрастает по величине почти на порядок по сравнению с чисто тепловым броуновским движением. Причиной является форма некоррелированного рэтчет-потенциала. В состоянии квазиравновесия любые циклические или периодические процессы не имеют общего потока. В исследованиях установлено, что система находится в условиях, далеких от состояния равновесия, и при этом возникают стохастические ионно-кластерные потоковые движения в определенном пространственном объеме, в котором установлены электропроводящие пластины, образующие замкнутую электрическую цепь и провоцирующие направленное кластерное движение. То есть при этом мы неявно выполнили условие работы некоррелированного цепочечного рэтчет-потенциала. Итак, если скорости толчкового перехода выбраны асимметрично, то любые циклические процессы или реакции являются прототипом некоррелированного рэтчета. Такие циклические процессы или потоки и есть следствие формирования неравновесных структур. В отсутствие возмущения ($\tau \rightarrow \infty$, где τ – время переключения, например, мигающих рэтчетов), или при бесконечно быстром переключении ($\tau \rightarrow 0$), такие структуры просто исчезают.

Движение кластеров осуществляется по линиям тока непрерывно в пространстве препятствий S , которые ограничены возникающей структурой (решеткой), единичная длина которой определяется периодическими граничными условиями, а объем возможных препятствий сравним с размерами ячейки. Важно то, что эти потоковые взаимодействия бесстолкновительны. Если движущийся кластер находится в ячейке с помехой или помехами, то идет реакция, нуждающаяся в этих помехах (то есть формируются точно-рефлексы отображения этих взаимодействующих фрагментов, например каустики, на углеграфитовых электропроводящих пластинах) [9, 11, 14]. Несомненно, для нас важна структура или геометрия каустики.

Прибор для установления и измерения кластерных частиц включает прямоугольную электрохимическую ячейку, на концах которой закрепляли графитовые электроды. Контакты электродов подключали к электронному регистрирующему блоку. Расстояние между электродами составляло 70 мм или меньше. При этом ячейка замыкалась практически накоротко, величина выходного сопротивления была незначительной. Ток, возникающий в системе, измеряли на специальном электронном оборудовании [7] с частотой опроса системы 5 раз в сек. Эксперимент проводили в течение 5-6 ч. Фотография ячейки представлена в [10, 13-15]. Процесс измерения термостатировали ($T = 303\text{K}$). Все токоподводящие шины экранировали от внешних электромагнитных наводок [7]. Описание этой ячейки подробно приводится в [13, 14]. Такая электрохимическая ячейка позволяет получать неподвижные точки Пуанкаре [5, 7], так как регистрирующие электропроводящие графитовые пластины неподвижны.

К недостаткам электрохимической ячейки можно отнести отсутствие перемещения в системе и, следовательно, неподвижность плоскости пересечения углеграфитовых пластин с кластерными орбитами для снятия точек Пуанкаре. Как нам представляется, для получения трехмерных фазовых изображений заряженных кластерных частиц, например оксигидратных, необходимо получить точки (сечения) Пуанкаре всего объемно-пространственного кластерного габитуса. Для этого секущая поверхность или поверхности должны перемещаться в пространстве по определенному известному закону, нормально пересекая орбиты движущихся кластеров оксигидратного геля. С этой целью создана установка с вращающимся графитовым цилиндрическим электродом и приставка к прибору в форме стакана с вклеенным неподвижным электродом круглого сечения на его дне [14]. Относительно этого электрода измеряли разность потенциалов вращающегося графитового электрода, который снабжен электросъемниками прижимного действия. Описание установки детально дано в работах [10, 14].

Можно представить себе два способа экспериментального построения нанотоковых точек Пуанкаре:

1. Потенциалы или нанотоковые выплески регистрируются непосредственно на электросъемниках прижимного действия [14, 15] и вторым неподвижным электродом, помещенным на днище ячейки, при работающей цилиндрической графитовой вставке. Назовем это подключение схемой 1.
2. Экспериментальные токовые выплески регистрируются в статической экспериментальной коллоидно-химической ячейке, схема 2.

Работа выполнялась в соответствии со схемами 1 или 2.

Анализ экспериментальных результатов

1. Анализ оксигидратных многообразий (общих отображений) железа (II+III) и других ранее исследованных оксигидратных систем позволил сделать следующие выводы: в оксигидратных системах можно выделить такие типы каустики, как твердофазные гелевые каустики, оптические каустики гелей, коллоидно-химические вязкостные каустики, а также колебательно-волновые (лагранжевы) каустики кластеров оксигидратов.

2. Рассмотрим подробно колебательные (лагранжевы) каустики оксигидратов железа (II, III). Фактически эта система – коллоидная магнитная жидкость. Каустики оксигидратов определяли в виде перпендикулярных сече-

ний подмножеству аттракторных отображений первого возвращения изменения нанотоков стохастического выплеска заряженных кластеров оксигидратной системы, представленных в координатах $I(i+1)=f(I(i))$. Секущая перпендикулярная плоскость строилась в координатах $I(i+3) - I(i+2) = f\{(i+2) - I(i+1), I(i+1) - I(i)\}$, если величина задержки была постоянной и практически одинаковой по величине [2, 11].

Рассчитанные каустики строились как изохроны через определенное время (время приведено в табл.) (рис. 4). Каустики рассчитывали и просматривали с помощью программы Matlab через 1, 2, 3, 4, 5 ч. Сравнение экспериментальных каустик и типичных перестроек каустик в трехмерном пространстве лагранжева многообразия, позволяет отметить близость экспериментальных каустик с некоторыми семействами перестройки лагранжевых многообразий, приведенных на рис. 3. В экспериментальных каустиках можно выделить следующие перестроечные семейства, близкие или совпадающие с типичными перестройками каустик в трехмерном пространстве лагранжевых многообразий: D_4^+ ; A_4 , (A_3); D_5 . В общей теории лагранжевых особенностей мы различаем точки D_4 двух типов, а именно D_4^+ и D_4^- . В оптической же теории каустик мы должны различать три случая: D_4^- ; D_4^+ , капля; D_4^+ , треугольник. Эти три типа оптических особенностей D_4 на поверхности в евклидовом 3-пространстве в наших экспериментах не обнаружено.

В работе Арнольда [3] показано, что для оптических каустик невозможны также перестройки “появления блюдца” [4], а также четыре перестройки типа A_3 , D_4^+ . В нашем случае на рис. 4 эти выявленные многообразия перестройки каустики четко прослеживаются, кроме трех подмногообразий D_4^+ . В оптической каустике следует различать еще дополнительно три случая: (D_4^+ , капля) и (D_4^+ , треугольник) и D_4^- [3].

Модели, в которых рассматриваются неупругие соударения, описываются и соответствуют другим сценариям, а именно – формированию ударных волн в местах их взаимодействия. Это явления гелевой волновой интерференции или дифракции, при этом создаются многообразия движущихся волновых фронтов. Перестройки этих фронтов суть перестройки наших каустик, исследуемых в “пространстве-времени”. Объединение фронтов в различные моменты времени образует некую гиперповерхность в пространстве – времени. Эта гиперповерхность, образованная типичным движущимся фронтом, сама является фронтом типичного лежандрова отображения подмногообразия, размерность которого на 1 больше размерности изучаемого движущегося фронта [3]. Поэтому гиперповерхность в пространстве-времени, образованная фронтами в различные моменты времени, будет называться большим фронтом. Таким образом, особенности больших фронтов, образованных в пространстве-времени перестройками в типичных семействах движущихся фронтов, известны. Это особенности фронтов типичных лежандровых отображений в пространстве, размерности на 1 большем размерности пространства, где движется исходный фронт. То есть если исходное пространство трехмерно, то особенности типичных больших фронтов диффеоморфны дискриминантному многообразию группы A_4 или D_4 . Возможны также трансверсальные их самопересечения.

Типичные особенности волновых фронтов в трехмерном пространстве показаны на рис. 5. Эти изображения волновых фронтов так или иначе прослеживаются на рис. 4 на 58-е, 65-е и 76-е сутки. В трехмерном пространстве – времени типичные перестройки каждой ветви фронта ударных волн в местах столкновительного (или интерференционного) взаимодействия могут быть локально сведены к следующим нормальным формам [3]:

Таблица 2

| Тип | Большой фронт | Функция времени |
|-------|--|--|
| A_3 | $\{\lambda z^4 + \lambda_1 z^2 + \lambda_2 z + \lambda_3 \text{ имеет кратный корень}\}$ | $\pm \lambda_1$ |
| A_2 | $\{\lambda z^3 + \lambda_1 z + \lambda_2 \text{ имеет кратный корень}\}$ | τ_1 или $\pm \lambda_1 \pm \tau_1^2$ |
| A_1 | $\lambda_1 = 0$ | τ_1 или $\pm \lambda_1 \pm \tau_1^2 \pm \tau_2^2$ |

Перестройки двумерных фронтов в момент времени $t=0$ изображены на рис. 6, где показаны фронты в моменты времени $t < 0$; $t = 0$; $t > 0$. Из рис. следует, что прошлое и будущее, например в эксперименте, могут меняться местами. Кроме того, различные ветви фронта свободно проходят сквозь друга. В отдельные моменты времени возникают перестройки, когда одна ветвь может проходить через точку пересечения двух других или через точку возврата. Две ветви могут также касаться друг друга, то есть возникает перестройка рождения или смерти двух точек пересечения. Такие изображения можно легко обнаружить на 50-е сутки эксперимента, рис. 4.

Перестройки волновых фронтов в пространстве больших размерностей рассмотрены на изображении фронтов в трехмерном пространстве [3] (рис. 7). Если сравнить эти фронты с представленными экспериментальными результатами (рис. 4), то можно отметить их существенно большее совпадение, чем рассмотренный случай (рис. 3). Серьезные экспериментальные отличия перестроечных фронтов начинают проявляться на 37-е, 50-е, 58-е, 62-е, 65-е, 71-е и 76-е сутки. Причем при старении геля за 58 суток в течение первых 4 ч наблюдения отмечается вновь совпадение перестроечных фронтов, а затем оно пропадает. На 65-е сутки вновь появляются совпадающие перестроечные волновые формы для первых двух часов наблюдения.

20 суток

| | | | | |
|-------|--|--|--|---------|
| 1 час | | | | D_4^+ |
| 2 час | | | | D_4^+ |
| 3 час | | | | D_4^+ |
| 5 час | | | | D_4^+ |

23 сутки

| | | | | | | |
|-------|--|--|--|--|--|-------------|
| 3 час | | | | | | $A_3 - A_4$ |
| 4 час | | | | | | A_4 |
| | | | | | | |
| 5 час | | | | | | A_4 |

30 сутки

| | | | | | | |
|-------|--|--|--|--|-------|-------|
| 1 час | | | | | D_5 | |
| 2 час | | | | | | D_5 |
| 5 час | | | | | | D_5 |

34 сутки

| | | | | | |
|-------|--|--|--|--|---------|
| 1 час | | | | | D_4^+ |
| 3 час | | | | | D_4^+ |
| 4 час | | | | | |
| 5 час | | | | | |




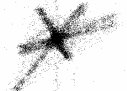




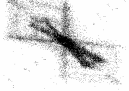


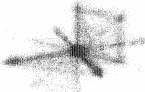


37 суток

| | | | | | |
|-------|--|--|--|----------|-------|
| 3 час | | | | пирамида | |
| 4 час | | | | | A_4 |
| 5 час | | | | | A_4 |

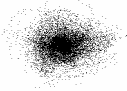


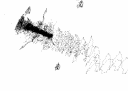








50 суток

| | | | | | |
|-------|--|--|--|--|-------|
| 1 час | | | | | |
| 2 час | | | | | |
| 3 час | | | | | |
| 4 час | | | | | |
| 5 час | | | | | A_4 |









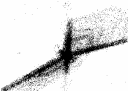



58 суток

| | | | | | |
|-------|---|---|---|---|-------|
| 1 час |  |  |  | A_4 | |
| 2 час |  |  |  |  | A_4 |
| 3 час |  |  |  |  | A_4 |
| 4 час |  | |  | | A_4 |
| 5 час |  | | | | |

62 сутки

| | | | | | |
|-------|---|---|---|---|----------|
| 1 час |  |  |  | | |
| 2 час |  | |  | | |
| 3 час |  |  |  | пирамида | |
| 4 час |  |  |  |  | пирамида |

65 суток

| | | | | | | |
|-------|---|---|---|--|---|-------|
| 1 час |  |  |  | A_4 | | |
| 2 час |  |  |  |  |  | A_4 |
| 3 час |  | |  | |  | |
| 4 час |  | | | | A_4 | |

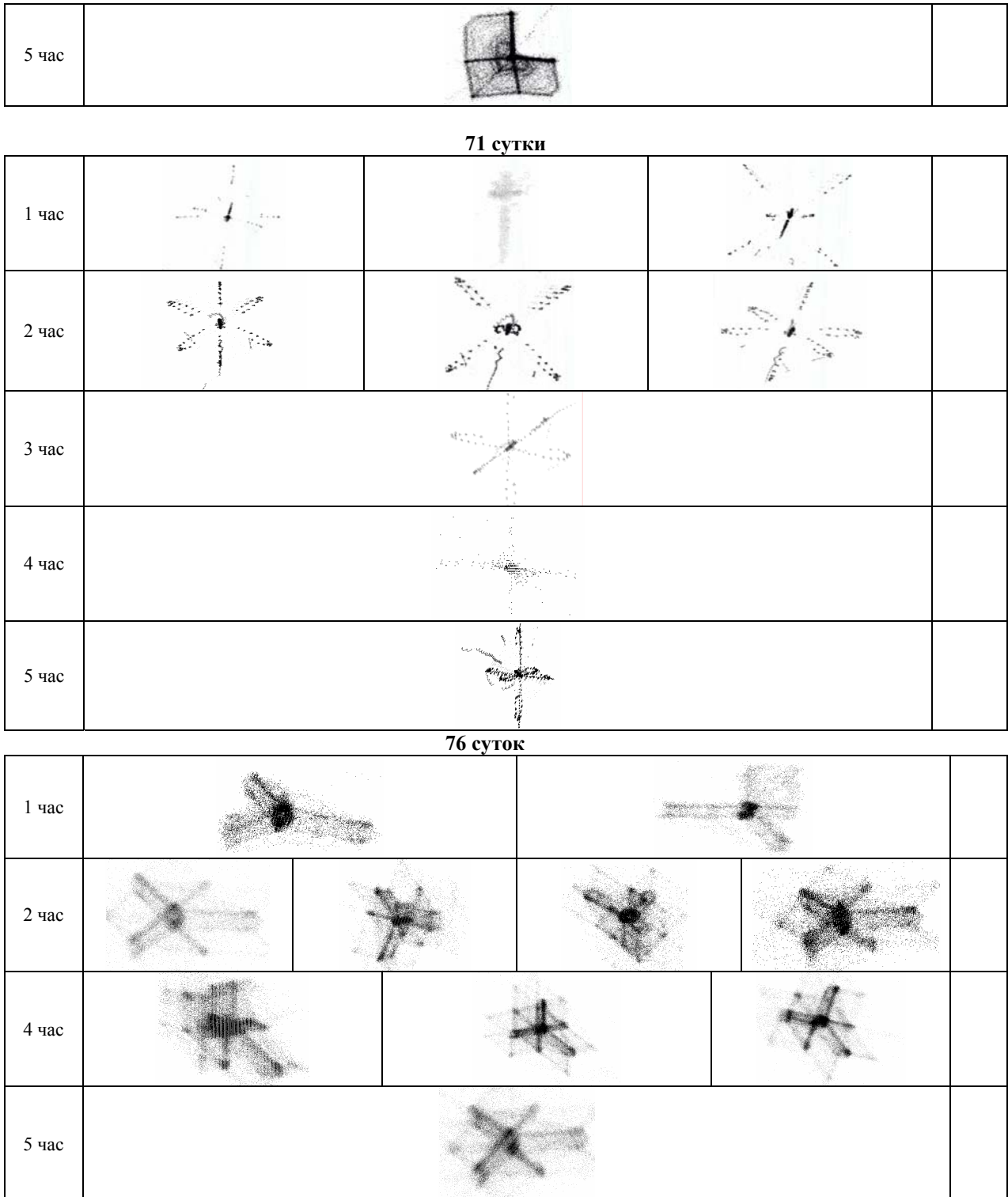


Рис. 4. Каустики многообразий потоковых кластеров в гелях оксигидратов железа (II, III) (магнитной жидкости) после старения геля

обнаруживаются на 37-е сутки, а также на 62-е сутки. Для изучения типичных перестроек мгновенных множеств Максвелла необходимо исследовать перестройки сечений типичных множеств Максвелла в $(k + 1)$ -пространстве. Решение задачи [3] для $k = 2$ показано на рис. 8. Как следует из рисунка, существует пять топологических ростков типичных поверхностей Максвелла в 3-пространстве.

Перестройки множеств Максвелла встречаются как перестройки волновых фронтов только в одном направлении времени, другие реализуются ударными волнами в обоих направлениях времени, третьи не встречаются вовсе. На рис. 4, представляющем каустики многообразий потоковых кластеров в гелях, при внимательном рассмотрении можно обнаружить и перестройки множеств Максвелла на временных представлениях 23, 30, 37, 50, 58, 62 и 76 суток. Хорошо видно, что по прошествии 34, 50, 62 и 71 суток старения гелей на каустиках отчетливо видны винтообразные закрутки, не имеющие отношения к лагранжевым отображениям оксигидратных систем. Эти исключения объясняются иными коллоидно-химическими причинами. Образующиеся в гелевой системе магнитные кластеры со временем начинают агломерировать, слипаться. Следует иметь в виду, что в данной системе магнитное поле в процессах агрегации является значительно более существенным фактором, чем гравитационные силы [12]. Можно достаточно просто показать, что магнитные кластеры размером до 10 нм находятся на грани агломерации. Чтобы получить устойчивый коллоид магнитной жидкости, следует предотвратить соприкосновение магнитных частиц.

Энергия полного взаимодействия является алгебраической суммой энергии притяжения Ван дер Вальса, энергии магнитного притяжения и энергии стерического отталкивания. Стерическое отталкивание частиц определяется характером слоя Штерна в двойном электрическом слое, сформированном на частицах $Fe_3O_4 \cdot nH_2O$. Эти частицы формируются в процессе деструкции бидендатно взаимодействующих макромолекул оксигидратной гелевой среды. Механизм формирования третьих кластеров заключается в диссоциативно-диспропорциональном разрушении макромолекул оксигидратного геля, их диффузной части ДЭС. При этом образуются относительно небольшие заряженные кластеры, которые способны перемещаться в пространстве дисперсионной среды по определенным линиям тока. Их перемещение в коллоидной системе задается некими стохастическими потенциалами и не обязательно электрическими. Ясно, что при этом изменяется как заряд ДЭС, так и толщина вследствие формирования слоев Штерна на поверхности частиц. Эти процессы формообразования наблюдаем в виде спиралеобразных закруток на фоне волнового каустикопроявления.

Выводы

1. Установлено, что потоки стохастических кластеров гелевых систем, например магнитной жидкости железа (II; III), не есть системы оптические. Модели, в которых рассматриваются неупругие соударения, предполагают формирование ударных волн в местах их взаимодействия. Это явление по сути своей есть гелевая волновая интерференция или дифракция. При этом создаются многообразия движущихся волновых фронтов, установленных экспериментально. Перестройки этих фронтов суть перестройки оксигидратных каустик, исследуемых в “пространстве-времени”. Объединение фронтов в различные моменты времени образует некую гиперповерхность в пространстве-времени. Эта гиперповерхность, образованная типичным движущимся фронтом, сама является фронтом типичного лежандрова многообразия. Это многообразие – материальная основа формирования гелевых первичных структурированных кластеров.

2. Механизм формирования третьих кластеров заключается в диссоциативно-диспропорциональном разрушении макромолекул оксигидратного геля, их диффузной части ДЭС. При этом образуются относительно небольшие заряженные кластеры, которые способны перемещаться в пространстве гелевой среды по определенным линиям тока. При этом изменяется как заряд ДЭС, так и его толщина вследствие формирования слоев Штерна на поверхности кластерных частиц. Эти процессы формообразования мы и наблюдаем в виде спиралеобразных закруток на фоне волнового каустикопроявления.

Литература

1. Марков Б.А., Сухарев Ю.И., Апаликова И.Ю. Задача о каустиках стохастических потоковых кластеров оксигидратных систем // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 34, № 5. – С. 16-21.
2. Берже П., Помо И., Видал К. Порядок в хаосе. – М.: Мир, 1991. – 367 с
3. Малинецкий Г.Г., Потапов А.Б. Современные проблемы нелинейной динамики. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 360 с.
4. Арнольд В.И. Особенности каустик и волновых фронтов. – М.: ФАЗИС, 1996. – 334 с.
5. Арнольд В.И. Теория катастроф. Изд. 4-е, стереотип. – М.: Едиториал УРСС, 2004. – 128 с.
6. Sucharev Y.I. Wave Oscillations in Colloid Oxyhydrates // Switzerland, UK, USA: Trans Tech Publications LTD. – 2010. – 497 p.
7. Sucharev Y.I. Nonlinearity of Colloid Systems: Oxyhydrate Systems // Switzerland, UK, USA: Trans Tech Publications. – 2007. – 433 p.
8. Сухарев Ю.И., Марков Б.А. Нелинейность гелевых оксигидратных систем. – Екатеринбург: УрОПАН, 2005. – 468 с.
9. Сухарев Ю.И., Верцюк Е.С. Тонкопленочные покрытия графитовых подложек в коллоидно-химических оксигидратных гелях в условиях некоррелированных цепочечных рэтчетов // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 29, №2. – С. 75-86.

10. Сухарев Ю.И. Шумовые пульсации в оксигидратных системах / Ю.И. Сухарев, Б.А. Марков. – Челябинск: Изд-во Челябинского госуниверситета, 2012. – 160 с.
11. Сухарев Ю.И. и др. Стохастический самопроизвольный выплеск кластеров в оксигидратной коллоидной системе железа (III) и изменение динамической вязкости во времени / Ю.И. Сухарев, Е.В. Тарамина, А.Л. Кузнецов, И.Ю. Апаликова // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 29, № 1. – С. 22-35.
12. Нелинейные эффекты в хаотических и стохастических системах / В.С. Анищенко, В.В. Астахов, Т.Е. Вадивасова и др. – М.;Ижевск: Изд-во Ин-та компьютерных исследований, 2003. – 529 с.
13. Розенцвейг Р. Феррогидродинамика. – М.: Мир, 1989. – 356 с.
14. Сухарев Ю.И. и др. Шумовые почти периодические колебания в оксигидратах d- и f-элементов / Ю.И. Сухарев, Б.А. Марков, И.Ю. Лебедева, И.А. Шарфунов // Бутлеровские сообщения. – 2009. – Т. 18, № 8. – С. 36-48.
15. Сухарев Ю.И., Верцюх Е.С. Сравнительные схемы работы кластерных потоков при изучении фазовых портретов коллоидно-химических систем // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 30, № 4. – С. 1-16.

Сухарев Юрий Иванович, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой химии твердого тела и нанопроцессов, Челябинский государственный университет, химический факультет, e-mail: sucharev74@mail.ru.

Ларионов Леонид Петрович, доктор медицинских наук, профессор, кафедра фармакологии, Уральская государственная медицинская академия, фармацевтический факультет, Екатеринбург.

Апаликова Инна Юрьевна, кандидат химических наук, доцент, кафедра экологии и природопользования, Южно-Уральский государственный университет, e-mail: Apal-inna@yandex.ru.

Лебедева Ирина Юрьевна, кандидат химических наук, доцент, кафедра химии твердого тела и нанопроцессов, Челябинский государственный университет.

Ковалева Ирина Васильевна, аспирант, кафедра общей математики, Южно-Уральский государственный университет, e-mail: kiv_susu@mail.ru.

Кузьмина Наталья Владимировна, аспирант, кафедра химии твердого тела и нанопроцессов, Челябинский государственный университет.

Тарамина Евгения Викторовна, аспирант, кафедра химии твердого тела и нанопроцессов, Челябинский государственный университет.

Кузнецов Александр Леонидович, аспирант, кафедра химии твердого тела и нанопроцессов, Челябинский государственный университет.

Sukharev Yuri Ivanovich, professor, Head Department of Solid State Chemistry and nanoproceses, Chelyabinsk State University, Department of Chemistry, e-mail: sucharev74@mail.ru.

Larionov Leonid Petrovich, professor, doctor of pharmacology, Urals State Medical Academy, Department of Pharmacology, Ekaterinburg.

Apalikova Inna Yurievna, associate professor, Department of Solid State Chemistry and nanoproceses, Chelyabinsk State University, e-mail: Apal-inna@yandex.ru.

Lebedeva Irina Yurievna, associate professor, Department of Solid State Chemistry and nanoproceses, Chelyabinsk State University.

Kovalev Irina Vasilevna, graduate student, South Ural State University, Chelyabinsk, e-mail: kiv_susu@mail.ru.

Kuzmina Natalia Vladimirovna, graduate student, Department of Chemistry of Solid State and nanoproceses, Chelyabinsk State University.

Taramina Evgeniya Viktorovna, graduate student, Department of Chemistry rigid body-building and nanoproceses, Chelyabinsk State University.

Kuznetsov Alexander Leonidovich, graduate student, Department of Solid State Chemistry and nanoproceses, Chelyabinsk State University.

УДК:541.182644.001.5

© Ю.И. Сухарев, Л.П. Ларионов, И.Ю. Апаликова, И.Ю. Лебедева, И.В. Ковалева, Н.В. Кузьмина, Е.В. Тарамина, А.Л. Кузнецов

ИССЛЕДОВАНИЯ НЕСОВЕРШЕННЫХ КОЛЛОИДНЫХ МНОГОГРАННЫХ СТРУКТУР

При исследовании нелинейных свойств гелевых оксигидратных систем обнаружены особенности – колебательная дилатантность, колебательная электрическая проводимость, самопроизвольный электроток гелевой самоорганизации на фоне поляризационных явлений, окрашенность гелевых систем, колебательные оптические и сорбционные свойства и многое другое. Эти свойства объясняются распространением процессов в коллоидной химии гелевых оксигидратных систем редкоземельных элементов, а также оксидов-гидроксидов некоторых d-элементов, таких как цирконий, ниобий, титан и другие.

Ключевые слова: лагранжевы отображения, оксигидратные гелевые системы, коллоидные кластеры, диффузный двойной электрический слой, топологический континуум, теория Уитни, геометрия каустик.

**Yu.I. Sukharev, L.P. Larionov, I.J. Apalikova, I.J. Lebedeva,
I.V. Kovaleva, N.V. Kuzmina, E.V. Taramina, A.L. Kuznetsov**

STUDIES OF THE IMPERFECT COLLOIDAL MULTIFACETED STRUCTURES

The studies of nonlinear properties of the gel oxyhydrate systems have found the following features: oscillatory dilatant, vibrational electrical conductivity, electrical current of spontaneous self-organization of the gel against the background of the phenomena of polarization, gel systems coloring, vibrational and optical properties of the sorption and much more. These properties are explained by processes expansion in the colloidal chemistry of the oxyhydrated gel systems of rare earth elements, and oxides, hydroxides of some d-elements, such as zirconium, niobium, titanium and others.

Keywords: *lagrangian mappings, oxyhydrate gel systems, colloidal clusters, diffuse double layer, topological continuum, dissociative, the theory of Whitney, the geometry of caustics.*

Многогранники Кокстера формируют форму коллоидных кластеров. Приведенные в наших работах [1-5] каустики (энергетическое отображение ионных потоков) вполне структурно очерчены. Модели, в которых рассматриваются соударения кластеров (составляющих их частиц), описываются и соответствуют формированию ударных волн в форме гелевых каустик в местах их взаимодействия. Эти энергетические рефлекссы суть явления гелевой волновой интерференции или дифракции в коллоидных системах [2]. При этом создаются многообразия движущихся волновых фронтов, которые определяются пульсационным движением нанокластеров в потенциальном поле коллоида (рэтчет-потенциалы), определяющих скорости их перемещения [6]. Ранее была рассмотрена задача, связанная с поведением малых частиц оксигидратного геля – нанокластеров [7]. В геле постоянно происходят стохастические неравновесные диссоциативно-диспропорциональные [8] толчковые (относительно низкотемпературные) явления с выбросом третьих кластерных (в основном нанокластерных) частиц в дисперсионную фазу, которые отвечают за диссипацию энергии в неравновесной оксигидратной системе. Отщепление отдельных частиц геля, которые обычно несут заряд, либо их присоединение к крупным фрагментам макромолекул, от которых ранее они отщепились, инициируют токовые периодические пульсации [9]. Отщепившиеся третьи заряженные кластеры геля перемещаются в пространстве под воздействием стохастических электрических полей в достаточно узком пространстве коллоидного геля. Их можно легко регистрировать, если поместить в это пространство хорошо электропроводящие платиновые или графитовые электроды, связанные с приборами усиления [10].

Перестройки этих сформированных фронтов движущихся кластеров есть перестройки каустик [11], исследуемых в “пространстве-времени”. Объединение фронтов в различные моменты времени образует некую гиперповерхность в этом пространстве. Гиперповерхность, образованная типичными движущимися фронтами кластеров, сама является фронтом типичного лежандрова отображения подмногообразия, размерность которого на 1 больше размерности изучаемого движущегося фронта [6]. Поэтому гиперповерхность в пространстве-времени, образованная фронтами в различные моменты времени, будет называться большим фронтом. Особенности больших фронтов, образованных в пространстве-времени перестройками в типичных семействах движущихся фронтов, известны. Если исходное пространство трехмерно, то особенности типичных больших фронтов диффеоморфны дискриминантному многообразию группы A_4 или D_4 [5, 10, 11]. Возможны также трансверсальные их самопересечения [7, 12-14].

В теории динамических систем известно [14-16], что в двухмерной гидродинамике (в т.ч. коллоидных растворов) могут существовать перемещения кластеров, которые имеют симметрию или квазисимметрию [17]. Это связано с тем, что гамильтоновские системы в общем случае являются “носителями хаоса”, при некоторых минимальных ограничениях фазовое пространство динамической оксигидратной гамильтоновской системы имеет области, внутри которых происходит движение с перемешиванием. Гамильтоновская система явно зависит от времени и является периодической. Есть установление сосуществования в фазовом пространстве областей устойчивой динамики и областей хаоса. Зародышем хаоса [17] являются стохастические слои, образующиеся в окрестности разрушенных сепаратрис колебательного движения при их толчковом возмущении. Области разрушения сепаратрис соответствуют областям разрыва донорно-акцепторных связей (водородных связей) в оксигидратных кластерных системах. При стохастическом возмущении, сопровождающем разрушение сепаратрис, наблюдается формирование стохастического резонанса. При этом отмечается пульсационное формирование и перемещение свободных кластерных частиц ГУИ или ШТЕРНА в дисперсионной гелевой среде.

По Арнольду, предсказания теорией особенностей геометрии каустик, волновых фронтов и их внутренних перестроек связаны с кристаллографическими группами Кокстера (Дынкина), с классификацией правильных многогранников, например в трехмерном евклидовом пространстве [12]. В многограннике Кокстера двугранные углы являются целыми числами π . Вопрос о многогранниках Кокстера может быть поставлен в любом из трех типов пространств постоянной кривизны: сферическом S^n , евклидовом E^n и Лобачевского L^n . Семейство полупространств однозначно определяется по многограннику. Полупространства, входящие в семейство, назы-

ваются определяющими многогранниками. Границы полупространств, определяющие многогранник, называются гиперповерхностями граней, а их пересечения с многогранником – его гранями старшей размерности (или “гранями коразмерности 1”). Гиперплоскости граней являются $(n-1)$ – мерными пространствами, а грани – многогранниками в них. Грани размерности 1 называются ребрами, а размерности 0 – вершинами. Любое евклидово полупространство в E^n задается в виде линейного неравенства

$$a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_nx_n \geq c,$$

где коэффициенты a_1, a_2, \dots, a_n являются координатами вектора нормали к гиперплоскости – границе полупространства.

Двугранный угол образован в пересечении выбранных полупространств. Величину угла можно определить как величину плоского угла, получаемого в пересечении этих полупространств с двумерной плоскостью, перпендикулярной их границам. Таким образом, определенный угол между полупространствами дополняет до π угол между нормальными к ним. Угол между гранями многогранника называется углом между соответствующими этим граням полупространствами. Если две грани старшей размерности пересекаются по граням коразмерности 2, то они называются смежными, а угол между ними называется двугранным углом многогранника.

Экспериментальная часть

Для анализа токовых процессов, протекающих в неравновесной гелевой фазе, временной интервал между замерами должен быть небольшим. С этой целью использовали модульные измерительные системы L-CARD с модулем E-270, частотой опроса 5 замеров в секунду, а также измерительную систему ZETLab, включающую усилитель ZET410 с измерительным блоком ZET 210. Данные модули являются универсальными программно-аппаратными устройствами для использования со стандартной шиной USB, предназначенными для построения многоканальных измерительных систем ввода, вывода и обработки цифровой информации. Выбираем графитовую плоскость S , заданную уравнением $x_i = \text{const}$, и отмечаем точки пересечения траектории орбиты Γ (решения уравнения (1) с плоскостью S соответствуют заданному направлению эволюции ($\dot{x} < 0$)). Траектория Γ пересекает S в точках P_0, P_1, P_2, \dots . Таким образом, можно получить множество точек, образующих сечение Пуанкаре, то есть граф в двух измерениях. В оксигидратных гелях мы имеем дело именно с ионными потоковыми движениями. Как нам представляется, для получения объемных фазовых изображений заряженных кластеров оксигидратных частиц необходимо получить точки (сечения) Пуанкаре всего объемно-пространственного кластерного габитуса. Для этого секущая поверхность или поверхности должны перемещаться в пространстве по определенному известному закону, нормально пересекая орбиты движущихся кластеров. С этой целью создана установка с вращающимся графитовым цилиндрическим электродом (рис. 1) и приставка к прибору (рис. 2) в форме стакана с вклеенным электродом круглого сечения на его дне. Относительно этого неподвижного электрода (рис. 3) измеряли разность потенциалов вращающегося графитового электрода, который снабжен электросъемниками прижимного действия. На рис. 1 эти электросъемники прижимного действия хорошо различимы [3].

Результаты и их обсуждение

На экспериментальных каустиках оксигидрата железа (II, III) и оксигидрата иттрия можно выделить кластерные перестроечные семейства, близкие или совпадающие с типичными перестройками каустик в трехмерном пространстве лагранжевых многообразий [10]: D_4^+ ; A_4 , (A_3) ; D_5 . Следовательно, кластеры геля, или их энергетические лагранжианы – каустики, свидетельствуют об определенной упорядоченности нанокластеров, их кристалличности, хотя и имеют элементы хаоса.

Съемки фазовых портретов оксигидрата железа (III) на установке с вращающимся графитовым электродом и измерительной системой ZETLab позволили обнаружить доменную природу строения этой коллоидной системы. Такая доменная разобщенность хорошо прослеживается на рис. 1. Экспериментальные домены на рис. 4 ограничены вертикальными линиями, которые характеризуют падение потенциала на границе домена до низших значений. Фазовые портреты, построенные выборочно для двух случайных доменов (а, б), оказываются близкими по геометрической форме. Ширина доменных областей геля различается.

При более точном описании гелевых волновых проявлений появляется новый важный параметр – длина волны. Лучевое описание пригодно лишь в случае, когда эта длина волны мала по сравнению с характерным геометрическим размером системы кластеров. Интенсивность каустиковых рефлексов пропорциональна симплексу l^α , где l – длина волны, а показатель α – рациональное число, зависящее от характера особенностей. Поэтому ярче всего отображаются особенности типа пирамиды и кошелька. Отображения являются наиболее характерными для каустиков оксигидрата иттрия, апплицированного бихромат-ионами, и менее выражены у оксигидрата железа [6]. Иногда эти рефлексные отображения могут даже разрушать колебательную среду геля.

Насколько распространены и многозначны найденные метеморфозы каустик оксигидрата железа и иттрия? Геометрический характер гелевых каустик определяется химической природой матрицеобразующего элемента,

а также особенностями синтеза гелей. Например, апплицированные бихромат-ионами [1] образцы оксигидрата иттрия дают наиболее яркие рефлекс типа ласточкина хвоста, а также пирамиды и кошелька, чем гели оксигидрата железа. Следует более подробно разобраться с физическим смыслом параметра α .

В математике [10-12] известно, что простые особенности каустик и волновых фронтов образуют две бесконечные серии A_k и D_k и три исключительные особенности E_k (группы симметрий A_k и D_k – это группы правильных многогранников в трехмерном пространстве, а исключительные особенности E_k – группы симметрий тетраэдра, октаэдра и икосаэдра). Это следует из диаграммы Кокстера-Дынкина [6]. Таким образом можно полагать, что правильные многогранники Кокстера формируют группы симметрий A_k и D_k .

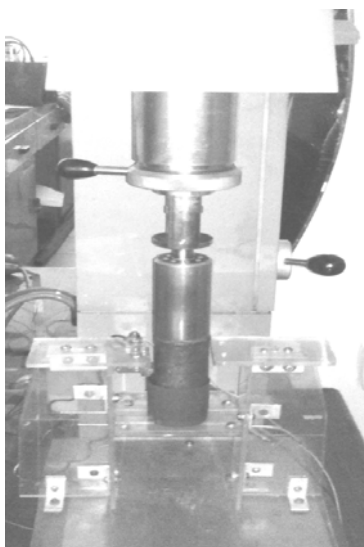


Рис. 1. Фотографии экспериментальных коллоидно-химических ячеек для снятия спайковых выплесков тока самоорганизации оксигидратных гелей с вращающимся графитовым электродом

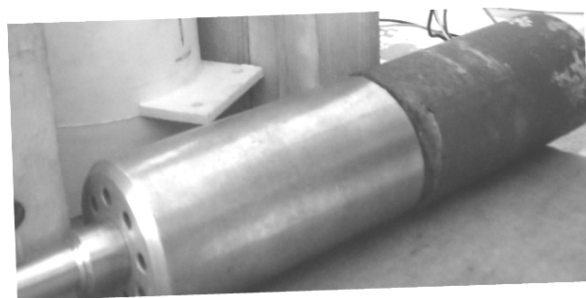


Рис. 2. Графитовая вставка в коаксиальном металлическом цилиндре

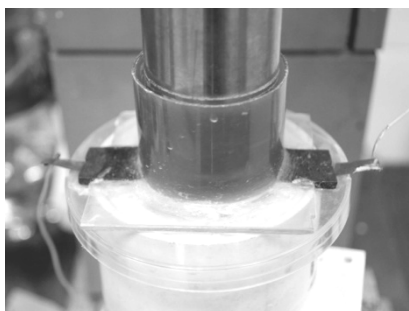


Рис. 3. Фотография нижнего пластикового стакана с встроенным неподвижным графитовым электродом

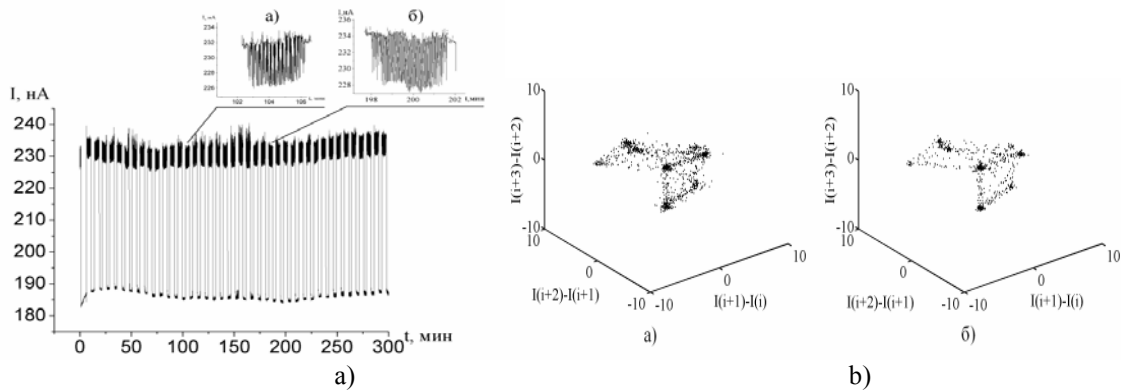


Рис. 4. Доменно-кластерная природа гелей оксигидрата железа: а) волновые домены гелей оксигидрата железа; б) фазовые портреты двух доменов, указанных стрелками

Построение многогранников Кокстера коллоидных оксигидратов по экспериментальным данным

Рассмотрим следующий алгоритм действий при построении многогранников Кокстера. Пусть имеются некоторые экспериментальные данные – величины тока, полученные через равные промежутки времени, которые можно задать формулой $t_i = \tau \cdot i$, где τ – промежуток времени. Обозначим величину нанотока, полученную в момент времени t_i , как I_i . Пусть всего проведено N замеров, то есть $t_i = \tau \cdot i, i \in \overline{1, N}$.

Построим фазовую диаграмму. Обычно фазовые диаграммы строятся для производных функции, уместно построить множество точек $(I_i; I_i'; I_i'')$, где штрихи сверху означают дифференцирование по времени. Однако численное дифференцирование является некорректной задачей, и для поиска производных необходимо строить сглаживающий функционал. Тогда мы получим сглаживание построенного решения. Нас же могут интересовать и небольшие колебания, которые неизбежно будут убраны сглаживающим функционалом. Или, наоборот, к которым сглаживающий функционал добавит систематическую ошибку. Поэтому мы воспользуемся фазовой диаграммой с разностями: $(I_i; I_{i+1} - I_i; I_{i+2} - 2I_{i+1} + I_i)$. Эти разности строятся в строчках 4-12:

```

n1=1;
n2=length(a)-10;
lgth=n2-n1;
for i=n1:n2
a1(i-n1+1)=a(i);
a2(i-n1+1)=a(i+1)-a(i);
a3(i-n1+1)=a(i+2)-2*a(i+1)+a(i);
end
    
```

Отметим, что строки 4-7 – вспомогательные, они выясняют, какова длина массива данных (если быть точным, то переменная $n1$ соответствует началу массива, а так как нумерация идет с 1, то она просто равна 1. Переменная $n2$ соответствует всей длине массива, то есть N . Из нее вычитается 10, чтобы избежать выхода за границы массива – с запасом).

Соответственно массивы $a1$ – просто токовые значения, т.е. $a1$ соответствует I_i , $a2$ – разность $I_{i+1} - I_i$, аналог первой производной, $a3$ – аналог второй производной: $I_{i+2} - 2I_{i+1} + I_i$.

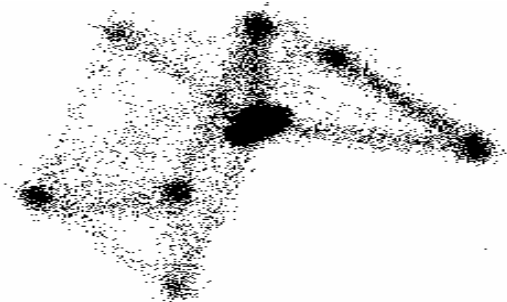


Рис. 5. Каустика гидроксида (фазовая диаграмма) железа (выдержка геля 66 суток) [6]

Фазовая диаграмма $(I_i; I_{i+1} - I_i; I_{i+2} - 2I_{i+1} + I_i)$ представлена на рис. 5, для построения фигуры в программе используются строки 89-90:

```

figure(5)
plot3(a1,a2,a3,'k','MarkerFaceColor','k','MarkerSize',12)
    
```


Следующее построение состоит в том, что мы берем всю область фазового пространства, занятую экспериментальными точками. Находим границы по каждой из осей, то есть наибольшее и наименьшее значения по каждой оси (в программе для этого предназначены строки 14-21):

```
[xmax,mxmax]=max(a1);
[xmin,mxmin]=min(a1);
[ymax,mymax]=max(a2);
[ymin,mymin]=min(a2);
[zmax,mzmax]=max(a3);
[zmin,mzmin]=min(a3);
```

Затем строится сетка: по каждой оси берется по 11 точек, причем первая совпадает с наименьшей координатой (xmin, ymin, zmin), а 11-я – совпадает с наибольшей координатой: xmax, ymax, zmax. В результате получается 10 отрезков между 11-ю точками по каждой оси. Так как область трехмерна, то областей получится 1000. Размер области вдоль каждой из осей определяется строчками 23-25:

```
hx=(xmax-xmin)/10;
hy=(ymax-ymin)/10;
hz=(zmax-zmin)/10;
```

Подсчитаем, сколько экспериментальных точек попало в каждую область. Количество точек будем хранить в массиве amount

```
amount=zeros(11,11,11);
а подсчет производится в строках 27-32:
for i=1:lgth
    nx=int16(round((a1(i)-xmin)/hx))+1;
    ny=int16(round((a2(i)-ymin)/hy))+1;
    nz=int16(round((a3(i)-zmin)/hz))+1;
    amount(nx,ny,nz)=amount(nx,ny,nz)+1;
end
```

Теперь задача состоит в том, чтобы найти области фазового пространства, где наибольшее количество экспериментальных точек, и отбросить те области, где точек – наименьшее число. Для этого воспользуемся следующей процедурой: пересчитаем число областей с разным количеством экспериментальных точек. Скажем, пусть K_0 – число областей фазового пространства, где точек нуль, K_1 – число областей пространства, где точек ровно 1, и т.д. Для нахождения чисел K_i предназначены строки 35-44:

```
for j=1:100
    spx(j)=0;
    for ix=1:11
        for iy=1:11
            for iz=1:11
                if (amount(ix,iy,iz)==j) spx(j)=spx(j)+j; end
            end
        end
    end
end
```

Затем будем последовательно вычитать из общей суммы областей пространства, занятых хотя бы одной точкой, эту величину. Получим некоторое $M_i = \sum_{j=i}^N K_j$ (строки 46-50) и построим соответствующую диаграмму (рис. 6):

```
allpts=sum(spx);
rss(1)=allpts;
for j=2:100
    rss(j)=rss(j-1)-spx(j);
end
figure(8)
plot(rss,'-k','LineWidth',3)
```

По виду диаграммы можно сказать, какие области отбрасывать, а какие – нет: если на полученном рисунке есть перегиб или выраженный экстремум при $i=J$, то оставим все области с числом точек, большим, чем J . Для этого будем использовать «переменную отсечения» Numm, которая соответствует числу J (строка 2):

```
Numm=10;
```

Программа сначала должна найти число J , и только потом можно будет выполнять дальнейшие действия, связанные с отсеиванием тех или иных областей экспериментально полученных точек. Вычисления, связанные с построением областей, лежащих выше области отсечения, располагаются в программе в строках 113-161:

```

figure(6)
csx=0;
smax=amount(1,1,1);
for ix=1:11
for iy=1:11
for iz=1:11
if (smax < amount (ix,iy,iz) )
smax=amount(ix,iy,iz);
nnx=ix;
nny=iy;
nnz=iz;
ppx(1)= xmin+(ix+0.5)*hx;
ppy(1)=ymin+(iy+0.5)*hy;
ppz(1)=zmin+(iz+0.5)*hz;
end
csx=csx+1;
ss(csx)=amount(ix,iy,iz);
end
end
end
spp(1,1)=ppx(1);
spp(1,2)=ppy(1);
spp(1,3)=ppz(1);
amount(nnx,nny,nnz)=amount(nnx,nny,nnz)-smax;

ikk=1;
for ix=1:11
for iy=1:11
for iz=1:11
if ( Numm < amount (ix,iy,iz) )
ikk=ikk+1;
ppx(2)= xmin+(ix+0.5)*hx;
ppy(2)=ymin+(iy+0.5)*hy;
ppz(2)=zmin+(iz+0.5)*hz;
hold on
plot3(ppx,ppy,ppz,'-pk','MarkerSize',14,'MarkerFaceColor','y')
hold off
spp(ikk,1)=ppx(2);
spp(ikk,2)=ppy(2);
spp(ikk,3)=ppz(2);
end
end
end
end
figure(7)
K=convhulln(spp);
trisurf(K,spp(:,1),spp(:,2),spp(:,3))

```

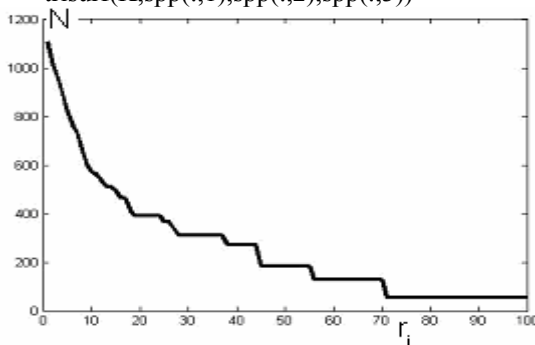


Рис. 6. График зависимости числа попаданий экспериментальных данных в ячейках определенной населенности N от населенности ячеек г. Населенность как число попаданий экспериментальной точки в одну и ту же ячейку

Построение происходит следующим образом: находим точку с наибольшим числом экспериментальных данных. Эту точку будем считать своеобразным центром нашего многогранника (ее координаты $spp(:,1)$). Затем находим все остальные области, удовлетворяющие условию отсечения, и помещаем их координаты в массив spp . Затем используем встроенные функции: построить выпуклый многогранник по заданному в массиве spp множеству точек (собственно координат областей с большим количеством экспериментальных точек) – функция `convhulln`, и построить его графически – встроенная функция `trisurf`. Таким образом, появится искомый многогранник. Строки с 56 по 87 предназначены для изображения разных областей, имеющих соответственно более 5, 10 и 15 экспериментальных точек (соответственно голубой, зеленый и красный цвета). В строках 163-203 вычисляется матрица Грама. Для ее вычисления используется следующая схема: из стандартной функции `convhulln` получены отдельные грани, которые будут изображены на фигуре 7.

```
K=convhulln(spp);
```

Эти грани помещены в массив переменных K . Каждая грань представлена тремя точками, координаты которых и представляют строку массива K . На каждой грани выбираем одну точку, по двум другим строим два вектора:

```
v1=[spp(K(j,1),1) spp(K(j,1),2) spp(K(j,1),3)];
v2=[spp(K(j,2),1) spp(K(j,2),2) spp(K(j,2),3)];
v3=[spp(K(j,3),1) spp(K(j,3),2) spp(K(j,3),3)];
w1=v1-v2;
w2=v3-v2;
```

Их векторное произведение даст нормаль к треугольной области: $w=cross(w1,w2)$;

Дальше осталось только пронормировать вектор на единицу и отбросить одинаковые векторы (так как процедура триангуляции часто дает одинаковые треугольники, разбивая, скажем, единую четырехугольную грань на два треугольника).

Матрица Грама строится стандартно: полученные ортонормальные векторы попарно скалярно перемножаются, так что элементы матрицы $a_{ij} = (n_i, n_j)$

```
NNN=counter;
for i=1:NNN
    for j=1:NNN
        AMatrix(i,j)=dot(sxx(i,:),sxx(j,:));
    end
end
```

Полученная матрица $AMatrix$ и является искомой матрицей Грама. С помощью стандартной процедуры поиска собственных значений `eig(AMatrix)` находим собственные значения (строка 207).

ПРИМЕРЫ РАСЧЕТА КЛАСТЕРНЫХ СТРУКТУР ОКСИГИДРАТНЫХ ГЕЛЕЙ

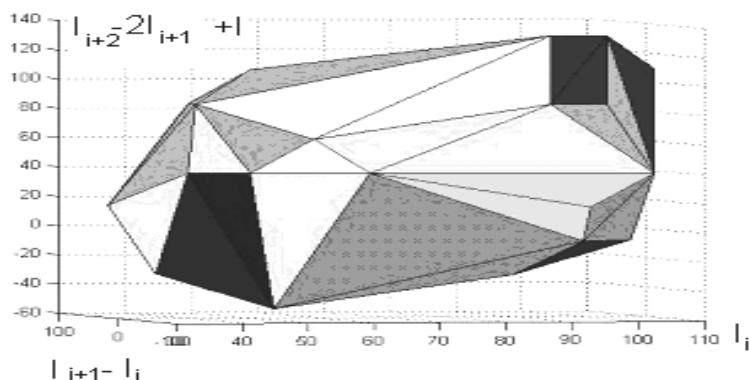


Рис. 7. Многогранник оксигидрата железа, построенный по вышеприведенной программе. По осям отложены: $I_{i+2} - 2I_{i+1} + I_i$ (ось аппликата), ось абсцисс – $I_{i+1} - I_i$ и по оси ординат I_i

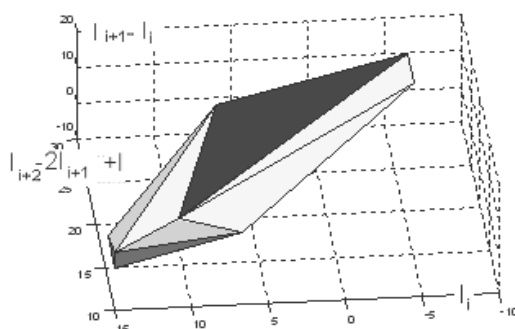


Рис. 8. Многогранник оксигидрата железа, построенный по вышеприведенной программе. По осям отложены: $I_{i+2} - 2I_{i+1} + I_i$ (ось абсцисс), ось аппликат $- I_{i+1} - I_i$ и по оси ординат I_i

Матрица ГРАМА, рассчитанная для этого многогранника through 11

| | | | | | | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 1.0000 | 0.6971 | 0.7051 | -0.2662 | 0.8571 | -0.3559 | 0.6682 | -0.4332 | -0.6711 | -0.3047 | -0.5103 |
| 0.6971 | 1.0000 | 0.9993 | -0.7422 | 0.3329 | -0.8093 | 0.8870 | -0.8953 | -0.9348 | -0.4914 | -0.8605 |
| 0.7051 | 0.9993 | 1.0000 | -0.7166 | 0.3563 | -0.7866 | 0.8705 | -0.8784 | -0.9474 | -0.5222 | -0.8403 |
| -0.2662 | -0.7422 | -0.7166 | 1.0000 | 0.2637 | 0.9941 | -0.8948 | 0.9618 | 0.4820 | -0.1135 | 0.9646 |
| 0.8571 | 0.3329 | 0.3563 | 0.2637 | 1.0000 | 0.1674 | 0.1918 | 0.0624 | -0.4623 | -0.4304 | 0 |
| -0.3559 | -0.8093 | -0.7866 | 0.9941 | 0.1674 | 1.0000 | -0.9307 | 0.9843 | 0.5679 | -0.0308 | 0.9848 |
| 0.6682 | 0.8870 | 0.8705 | -0.8948 | 0.1918 | -0.9307 | 1.0000 | -0.9386 | -0.6694 | -0.0353 | -0.9800 |
| -0.4332 | -0.8953 | -0.8784 | 0.9618 | 0.0624 | 0.9843 | -0.9386 | 1.0000 | 0.7032 | 0.1434 | 0.9801 |
| -0.6711 | -0.9348 | -0.9474 | 0.4820 | -0.4623 | 0.5679 | -0.6694 | 0.7032 | 1.0000 | 0.7658 | 0.6260 |
| -0.3047 | -0.4914 | -0.5222 | -0.1135 | -0.4304 | -0.0308 | -0.0353 | 0.1434 | 0.7658 | 1.0000 | 0 |
| -0.5103 | -0.8605 | -0.8403 | 0.9646 | 0 | 0.9848 | -0.9800 | 0.9801 | 0.6260 | 0 | 1.0000 |
| -0.9220 | -0.9152 | -0.9220 | 0.4981 | -0.6767 | 0.5877 | -0.8055 | 0.6874 | 0.8926 | 0.4934 | 0.7014 |
| 0.8559 | 0.7966 | 0.7851 | -0.6932 | 0.4740 | -0.7453 | 0.9346 | -0.7572 | -0.6019 | 0.0092 | -0.8482 |
| 0.6832 | 0.8661 | 0.8489 | -0.8825 | 0.2096 | -0.9176 | 0.9985 | -0.9200 | -0.6400 | 0.0041 | -0.9722 |
| 0.6056 | 0.4733 | 0.4486 | -0.6695 | 0.2076 | -0.6760 | 0.8084 | -0.6046 | -0.1722 | 0.4767 | -0.7508 |
| 0.3148 | 0.2213 | 0.1891 | -0.6281 | -0.0727 | -0.5987 | 0.6452 | -0.4776 | 0.1232 | 0.7282 | -0.6313 |
| 0.2821 | 0.4874 | 0.5179 | 0.1068 | 0.4049 | 0.0260 | 0.0298 | -0.1472 | -0.7614 | -0.9996 | 0 |
| -0.3367 | 0.2615 | 0.2760 | -0.0829 | -0.3142 | -0.0960 | -0.1100 | -0.1987 | -0.4509 | -0.7217 | 0 |
| -0.8455 | -0.2196 | -0.2361 | -0.2544 | -0.9647 | -0.1735 | -0.1988 | -0.1099 | 0.2807 | 0.1776 | 0 |

Columns 12 through 19

| | | | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| -0.9220 | 0.8559 | 0.6832 | 0.6056 | 0.3148 | 0.2821 | -0.3367 | -0.8455 |
| -0.9152 | 0.7966 | 0.8661 | 0.4733 | 0.2213 | 0.4874 | 0.2615 | -0.2196 |
| -0.9220 | 0.7851 | 0.8489 | 0.4486 | 0.1891 | 0.5179 | 0.2760 | -0.2361 |
| 0.4981 | -0.6932 | -0.8825 | -0.6695 | -0.6281 | 0.1068 | -0.0829 | -0.2544 |
| -0.6767 | 0.4740 | 0.2096 | 0.2076 | -0.0727 | 0.4049 | -0.3142 | -0.9647 |
| 0.5877 | -0.7453 | -0.9176 | -0.6760 | -0.5987 | 0.0260 | -0.0960 | -0.1735 |
| -0.8055 | 0.9346 | 0.9985 | 0.8084 | 0.6452 | 0.0298 | -0.1100 | -0.1988 |
| 0.6874 | -0.7572 | -0.9200 | -0.6046 | -0.4776 | -0.1472 | -0.1987 | -0.1099 |
| 0.8926 | -0.6019 | -0.6400 | -0.1722 | 0.1232 | -0.7614 | -0.4509 | 0.2807 |
| 0.4934 | 0.0092 | 0.0041 | 0.4767 | 0.7282 | -0.9996 | -0.7217 | 0.1776 |
| 0.7014 | -0.8482 | -0.9722 | -0.7508 | -0.6313 | 0 | 0 | 0 |
| 1.0000 | -0.8628 | -0.8003 | -0.5266 | -0.2207 | -0.4788 | 0 | 0.5938 |
| -0.8628 | 1.0000 | 0.9487 | 0.8833 | 0.6834 | -0.0240 | -0.3732 | -0.5195 |
| -0.8003 | 0.9487 | 1.0000 | 0.8389 | 0.6792 | -0.0106 | -0.1650 | -0.2297 |
| -0.5266 | 0.8833 | 0.8389 | 1.0000 | 0.9431 | -0.4894 | -0.6606 | -0.3653 |
| -0.2207 | 0.6834 | 0.6792 | 0.9431 | 1.0000 | -0.7354 | -0.7102 | -0.1332 |
| -0.4788 | -0.0240 | -0.0106 | -0.4894 | -0.7354 | 1.0000 | 0.7408 | -0.1499 |
| 0 | -0.3732 | -0.1650 | -0.6606 | -0.7102 | 0.7408 | 1.0000 | 0.5531 |
| 0.5938 | -0.5195 | -0.2297 | -0.3653 | -0.1332 | -0.1499 | 0.5531 | 1.0000 |

EigenValues (собственные значения матрицы)=

- 0.0000
- 0.0000
- 0.0000

-0.0000
 -0.0000
 -0.0000
 -0.0000
 -0.0000
 -0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 3.4155
 4.7588
 10.8257

Матрица ГРАМА, рассчитанная для этого многогранника

Columns 1 through 11

| | | | | | | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 1.0000 | -0.3841 | -0.3441 | 0.4075 | 0.9480 | 0.9959 | 0.9899 | -0.9741 | -0.9480 | 0.9132 | -0.1137 |
| -0.3841 | 1.0000 | 0.9748 | -0.9425 | -0.6497 | -0.3918 | -0.3947 | 0.3973 | 0.6497 | 0 | -0.0580 |
| -0.3441 | 0.9748 | 1.0000 | -0.8443 | -0.6249 | -0.3718 | -0.3861 | 0.4075 | 0.6249 | 0 | -0.2791 |
| 0.4075 | -0.9425 | -0.8443 | 1.0000 | 0.6249 | 0.3845 | 0.3701 | -0.3441 | -0.6249 | 0 | -0.2791 |
| 0.9480 | -0.6497 | -0.6249 | 0.6249 | 1.0000 | 0.9540 | 0.9538 | -0.9480 | -1.0000 | 0.7593 | 0 |
| 0.9959 | -0.3918 | -0.3718 | 0.3845 | 0.9540 | 1.0000 | 0.9987 | -0.9906 | -0.9540 | 0.9189 | -0.0229 |
| 0.9899 | -0.3947 | -0.3861 | 0.3701 | 0.9538 | 0.9987 | 1.0000 | -0.9964 | -0.9538 | 0.9188 | 0.0286 |
| -0.9741 | 0.3973 | 0.4075 | -0.3441 | -0.9480 | -0.9906 | -0.9964 | 1.0000 | 0.9480 | -0.9132 | -0.1137 |
| -0.9480 | 0.6497 | 0.6249 | -0.6249 | -1.0000 | -0.9540 | -0.9538 | 0.9480 | 1.0000 | -0.7593 | 0 |
| 0.9132 | 0 | 0 | 0 | 0.7593 | 0.9189 | 0.9188 | -0.9132 | -0.7593 | 1.0000 | 0 |
| -0.1137 | -0.0580 | -0.2791 | -0.2791 | 0 | -0.0229 | 0.0286 | -0.1137 | 0 | 0 | 1.0000 |
| -0.9132 | 0 | 0 | 0 | -0.7593 | -0.9189 | -0.9188 | 0.9132 | 0.7593 | -1.0000 | 0 |
| 0.3913 | -0.9983 | -0.9603 | 0.9603 | 0.6508 | 0.3938 | 0.3937 | -0.3913 | -0.6508 | 0 | 0 |
| -0.3912 | 0 | 0.3937 | -0.9995 | -0.9586 | 0.9891 | 0.4298 | 0.4948 | 0.6508 | -0.6508 | 0 |
| -0.8249 | -0.6492 | -0.7171 | -0.0531 | -0.3269 | -0.6280 | -0.2297 | 0.7275 | -0.1550 | -0.0712 | 0.7324 |
| -0.1953 | 0.3960 | 0.2819 | -0.2969 | -0.1865 | 0.0949 | 0.0451 | -0.6273 | -0.5305 | 0.9428 | -0.0627 |
| 0.3041 | -0.2232 | -0.3536 | -0.6986 | -0.5991 | 0.4800 | 0.4614 | -0.7863 | -0.7675 | 0.8608 | 0.5517 |
| 0.4863 | -0.1439 | -0.3348 | -0.8450 | -0.7726 | 0.6912 | 0.6644 | -0.9433 | -0.9283 | 0.7248 | 0.5224 |
| -0.6576 | 0 | 0.2420 | 0.8940 | 0.8754 | -0.8650 | -0.8314 | 0.9886 | 0.9821 | -0.3846 | -0.3776 |
| -0.7263 | 0.9520 | 0.9354 | 0.4320 | 0.4834 | -0.4777 | -0.5356 | 0 | 0.1356 | 0.4248 | -0.8340 |
| 0.6805 | -0.7521 | -0.8461 | -0.8178 | -0.7694 | 0.6710 | 0.6910 | -0.6273 | -0.6940 | 0.4306 | 0.9430 |
| 0.9268 | -0.4602 | -0.6640 | -0.9914 | -1.0000 | 0.9881 | 0.9868 | -0.8654 | -0.9253 | 0.1314 | 0.7337 |

Columns 12 through 22

| | | | | | | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| -0.9132 | 0.3913 | -0.3912 | -0.8249 | -0.1953 | 0.3041 | 0.4863 | -0.6576 | -0.7263 | 0.6805 | 0.9268 |
| 0 | -0.9983 | 0 | -0.6492 | 0.3960 | -0.2232 | -0.1439 | 0 | 0.9520 | -0.7521 | -0.4602 |
| 0 | -0.9603 | 0.3937 | -0.7171 | 0.2819 | -0.3536 | -0.3348 | 0.2420 | 0.9354 | -0.8461 | -0.6640 |
| 0 | 0.9603 | -0.9995 | -0.0531 | -0.2969 | -0.6986 | -0.8450 | 0.8940 | 0.4320 | -0.8178 | -0.9914 |
| -0.7593 | 0.6508 | -0.9586 | -0.3269 | -0.1865 | -0.5991 | -0.7726 | 0.8754 | 0.4834 | -0.7694 | -1.0000 |
| -0.9189 | 0.3938 | 0.9891 | -0.6280 | 0.0949 | 0.4800 | 0.6912 | -0.8650 | -0.4777 | 0.6710 | 0.9881 |
| -0.9188 | 0.3937 | 0.4298 | -0.2297 | 0.0451 | 0.4614 | 0.6644 | -0.8314 | -0.5356 | 0.6910 | 0.9868 |
| 0.9132 | -0.3913 | 0.4948 | 0.7275 | -0.6273 | -0.7863 | -0.9433 | 0.9886 | 0 | -0.6273 | -0.8654 |
| 0.7593 | -0.6508 | 0.6508 | -0.1550 | -0.5305 | -0.7675 | -0.9283 | 0.9821 | 0.1356 | -0.6940 | -0.9253 |
| -1.0000 | 0 | -0.6508 | -0.0712 | 0.9428 | 0.8608 | 0.7248 | -0.3846 | 0.4248 | 0.4306 | 0.1314 |
| 0 | 0 | 0 | 0.7324 | -0.0627 | 0.5517 | 0.5224 | -0.3776 | -0.8340 | 0.9430 | 0.7337 |
| 1.0000 | 0 | 0 | -0.6897 | -0.0805 | 0.4594 | 0.5924 | -0.6712 | -0.7413 | 0.8134 | 0.9459 |
| 0 | 1.0000 | 0 | -0.4932 | -0.1046 | -0.3788 | -0.6371 | 0.8903 | 0.3277 | -0.4998 | -0.9378 |
| 0 | 0 | 1.0000 | -0.5022 | 0.0696 | -0.1300 | -0.4284 | 0.7809 | 0.2875 | -0.2771 | -0.8225 |
| -0.6897 | -0.4932 | -0.5022 | 1.0000 | 0.0504 | 0.0632 | -0.2612 | 0.6844 | 0 | 0.0504 | -0.5991 |
| -0.0805 | -0.1046 | 0.0696 | 0.0504 | 1.0000 | 0.7978 | 0.7553 | -0.5460 | 0.6030 | 0.2728 | 0.1865 |
| 0.4594 | -0.3788 | -0.1300 | 0.0632 | 0.7978 | 1.0000 | 0.9468 | -0.6844 | 0 | 0.7978 | 0.5991 |
| 0.5924 | -0.6371 | -0.4284 | -0.2612 | 0.7553 | 0.9468 | 1.0000 | -0.8826 | 0 | 0.7553 | 0.7726 |
| -0.6712 | 0.8903 | 0.7809 | 0.6844 | -0.5460 | -0.6844 | -0.8826 | 1.0000 | 0 | -0.5460 | -0.8754 |

| | | | | | | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|
| -0.7413 | 0.3277 | 0.2875 | 0 | 0.6030 | 0 | 0 | 0 | 1.0000 | -0.6030 | -0.4834 |
| 0.8134 | -0.4998 | -0.2771 | 0.0504 | 0.2728 | 0.7978 | 0.7553 | -0.5460 | -0.6030 | 1.0000 | 0.7694 |
| 0.9459 | -0.9378 | -0.8225 | -0.5991 | 0.1865 | 0.5991 | 0.7726 | -0.8754 | -0.4834 | 0.7694 | 1.0000 |

EigenValues (собственные значения)=

-4.2680
 -1.5231
 -1.2501
 -0.7646
 -0.3958
 -0.0000
 -0.0000
 -0.0000
 -0.0000
 -0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.5358
 0.7906
 1.8974
 2.4459
 2.9994
 4.5304
 6.9286
 10.0735

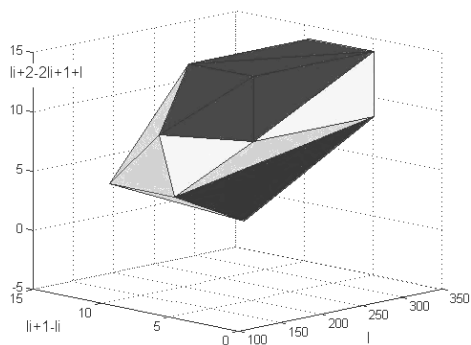


Рис. 9. Многогранник апплицированного оксигидрата иттрия OApIt(0.1)-3ч [17, 18]

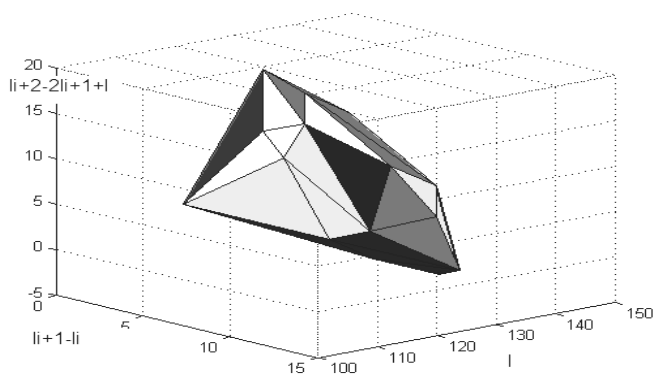


Рис. 10. Многогранник апплицированного оксигидрата иттрия OApIt(0.1)-1ч

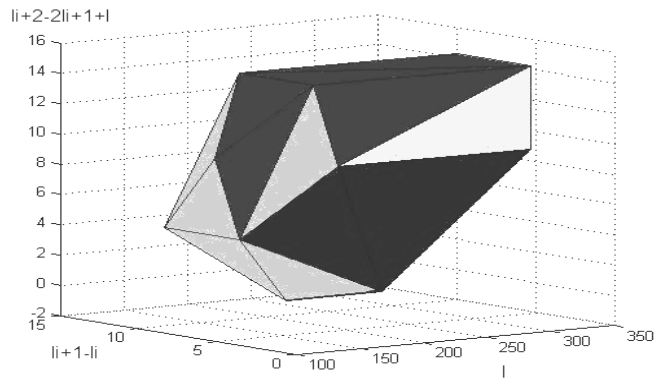


Рис. 11. Многогранник оксигидрата иттрия OАппИт(0.1)-4ч AMatrix = оксигидрата иттрия OАппИт(0.1)-4ч

Экспериментально установлено, что в коллоидном растворе самопроизвольно возникают небольшие токи, имеющие амплитуду до 0,1 мкА. Им соответствует очень небольшое магнитное поле, равное $B = \mu_0 I \approx 10^{-13}$ Тл. Несмотря на малость поля, на коротких расстояниях оно может создавать неслабые силы. Принимая размер кластера геля за 10^{-6} м, получим поля в $B = \mu_0 I / \alpha \approx 10^{-8}$ Тл. Поля заметны для легких подвижных частиц, движущихся на небольшом расстоянии от гелевого кластера. Если заряженная частица имеет массу молекулы воды и колеблется около положения равновесия со скоростью 600 м/сек, то сила, которая на нее действует со стороны магнитного диполя (тока), составит $F = qvB = 1,67 \cdot 10^{-19} \cdot 600 \cdot 10^{-8} \approx 10^{-24}$ Н. Принимая во внимание массу молекулы воды, получим, что ускорение, сообщаемое силой, будет порядка 1 м/с. Это ускорение невелико, но сравнимо с характерными скоростями колебаний молекул воды. Воздействие на диполь, имеющий магнитный момент, будет слабее, но может привести к медленной переориентации магнитного момента, что неизбежно приведет и к переориентации самой малой частицы. Из этого следует, что дипольные магнитные моменты в коллоидах необходимо принимать во внимание. Эффекты, измеренные в эксперименте, по порядку величины невелики, но они, во-первых, существуют, во-вторых, они действуют самосогласованным образом на довольно большую группу частиц, которая окружает гелевый кластер, имеющий магнитный дипольный момент. Их воздействие может приводить к неожиданным последствиям: могут возникать перегибы длинных гелевых молекул, вызванные приложением магнитных моментов.

Перейдем к конкретным вычислениям, рассчитав некоторые параметры дипольного момента. Рассмотрим трехмерную диаграмму токов, где по осям отложены ток, его «первая разность» $\Delta I_i \equiv I_{i+1} - I_i$, разностный аналог первой производной и его «вторая разность» – величина $\Delta^2 I_i \equiv I_{i+2} - 2I_{i+1} + I_i$, аналогичная второй производной. В диаграмме получены некоторые – достаточно формальные – плоскости, ограничивающие область, в которой находится фазовый портрет колебаний. Тем не менее эти плоскости ограничивают фазовую область. Смысл этой достаточно формальной границы: плоскость в фазовом пространстве означает связь между тремя величинами – током и его первой и второй разностями. Это означает, что существует линейная функция вида $a(\Delta^2 I) + b(\Delta I) + c(I) + d = 0$, где нормированный на единицу нормальный вектор к границе фазовой области $\vec{n} = \{a; b; c\}$, а d – расстояние до центра координат. Если рассмотрим уравнение электрических колебаний, то оно будет иметь вид: $LdI/dt + RI + q/C = E$, где L – индуктивность контура, R – активное сопротивление, C – емкость цепи, q – заряд, прошедший через цепь, $I = dq/dt$ – ток, он же – производная заряда по времени. Если уравнение проинтегрировать, то получим соотношение: $Ld^2I/dt^2 + RI + I/C = dE/dt$. Можем сопоставить вторую производную с коэффициентом τ , вторую разность первой производной – первую разность уравнения $a(\Delta^2 I) + b(\Delta I) + c(I) + d = 0$. Тогда получим, что коэффициент нормального вектора $\tau^2 a$ сопоставим индуктивности, τb – активному сопротивлению, $c = 1/C$, а коэффициент d определяет производную по времени электродвижущей силы. В результате получаем, что каждая грань многогранника соответствует некоторому элементарному току со своими параметрами – частотой колебаний и добротностью, а также внешней вынуждающей колебания силой. То есть токовая ячейка представляет собой некий элемент, состоящий, по-видимому, из нескольких контуров, взаимодействующих определенным образом.

Можно, руководствуясь аналогией, вычислить период колебаний такого диполя-токовой плоскости:

$$T = 2\pi \sqrt{LC} = 2\pi \sqrt{a\tau^2 \frac{1}{c}} = \tau \sqrt{\frac{a}{c}}. \text{ Скажем, если } \tau = 0,2\text{с}, a = 0,1, c = 0,4, \text{ получим, что период равен } 0,1 \text{ с.}$$

Можно предположить, что гелевые коллоидно-химические кластеры, имеющие магнитный дипольный момент, формируют стохастические неравновесные диссоциативно-диспропорциональные [17, 18] толчковые (относительно низкотемпературные) процессы с выбросом третьих кластерных (в основном нанокластерных) частиц в дисперсной фазе. При этом некий определенный магнитный диполь, или токовый диполь, взаимодействует с другими диполями и изменяет общую геометрическую конфигурацию кластерной системы.

Выводы

1. Предложен принципиально новый метод расчета кристаллографических структур оксигидратных гелей, трансформирующихся во времени. Простые особенности каустик и волновых фронтов образуют две бесконечные серии A_k и D_k и три исключительные особенности E_k (группы симметрий A_k и D_k – это группы правильных многогранников в трехмерном пространстве, а исключительные особенности E_k – группы симметрий тетраэдра, октаэдра и икосаэдра). Это следует из диаграмм Кокстера- Дынкина [6].

2. Приведены принципы составления программы “КОКСТЕР” для реализации метода расчета оксигидратных кристаллографических структур.

2. Для примера рассчитаны структуры гелей, таких как оксигидрат железа (III), оксигидрат иттрия, апплицированный и неаплицированный.

Литература

1. Марков Б.А., Сухарев Ю.И., Апаликова И.Ю. Задача о каустиках стохастических потоковых кластеров оксигидратных систем // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 34, № 5. – С. 16-21.

2. Шемякин Ф.М., Михалев П.Ф. Физико-химические периодические процессы. – М.;Л.: АН СССР, 1938. – 185 с.

3. Сухарев Ю.И. и др. Пространственная организация гигантских кластеров бидистиллированной и деионизированной естественной воды / Ю.И. Сухарев, О.М. Крутикова, М.Б. Азаров, Т.И. Пролубникова // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 28, № 18. – С. 11-32.

4. Марков Б.А., Сухарев Ю.И., Апаликова И.Ю. Каустики стохастических потоковых кластеров и решение задачи формообразования самих кластерных частиц // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 31, № 8. – С. 117-124.

5. Сухарев Ю.И., Верцюх Е.С. Эволюция особенностей Уитни стохастических экспериментальных потоковых кластерных каустик оксигидрата олова (IV) // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 30, № 4. – С. 17-24.

6. Арнольд В.И. Перестройки особенностей потенциальных потоков в бесстолкновительной среде и метаморфозы каустик в трехмерном пространстве // Тр. семинара им. Петровского. – 1982. – Т. 8. – С. 21-57.

7. Сухарев Ю.И. и др. Форма и механизм разряда волновых стохастических кластеров вблизи углеграфитовых регистрирующих электродов / Ю.И. Сухарев, Б.А. Марков, О.М. Крутикова, А.Л. Кузнецов // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 34, № 4. – С. 21-38.

8. Сухарев Ю.И. и др. Каустики лагранжевых отображений гелевой оксигидратной магнитной жидкости железа / Ю.И. Сухарев, И.Ю. Апаликова, Е.В. Тарамина, М.Б. Азаров // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 31, № 8. – С. 101-116.

9. Sucharev Yu.I. Wave Oscillations in Colloid Oxyhydrates. – Switzerland, UK, USA: Trans Tech Publications LTD, 2010. – 497 p.

10. Sucharev Yu., I. Nonlinearity of Colloid Systems: Oxyhydrate Systems. – Switzerland, UK, USA: Trans Tech Publications, 2007. – 433 p.

11. Арнольд В.И. Особенности каустик и волновых фронтов. – М.: ФАЗИС, 1996. – 334 с.

12. Арнольд В.И. Теория катастроф. Изд. 4-е, стереотип. – М.: Едиториал УРСС, 2004. – 128 с.

13. Сухарев Ю.И., Крутикова О.М., Марков Б.А. Твердофазные типы оксигидратных гелевых каустик // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 32, № 13. – С. 1-17.

14. Сухарев Ю.И. Первичная, вторичная, третичная и четвертичная структурные организации гелевых оксигидратов // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 34, № 6. – С. 15-26.

15. Табор М. Хаос и интегрируемость в нелинейной динамике. – М.: Едиториал УРСС, 2001. – 320 с.

16. Берже П., Помо И., Видал К. Порядок в хаосе. – М.: Мир, 1991. – 367 с.

17. Заславский Г.М. и др. Слабый хаос и квазирегулярные структуры / Г.М. Заславский, Р.З. Сагдеев, Д.А. Усиков, А.А. Чернков. – М.: Наука, 1991. – 236 с.

18. Сухарев Ю.И. Синтез и применение специфических оксигидратных гелевых сорбентов. – Энергоатомиздат, 1987. – 118 с.

Сухарев Юрий Иванович, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой химии твердого тела и нанопроцессов, Челябинский государственный университет, химический факультет, e-mail: sucharev74@mail.ru.

Ларионов Леонид Петрович, доктор медицинских наук, профессор, кафедра фармакологии, Уральская государственная медицинская академия, фармацевтический факультет, Екатеринбург.

Апаликова Инна Юрьевна, кандидат химических наук, доцент, кафедра экологии и природопользования, Южно-Уральский государственный университет, e-mail: Apal-inna@yandex.ru.

Лебедева Ирина Юрьевна, кандидат химических наук, доцент, кафедра химии твердого тела и нанопроцессов, Челябинский государственный университет.

Ковалева Ирина Васильевна, аспирант, кафедра общей математики, Южно-Уральский государственный университет, e-mail: kiv_susu@mail.ru.

Кузьмина Наталья Владимировна, аспирант, кафедра химии твердого тела и нанопроцессов, Челябинский государственный университет.

Тарамина Евгения Викторовна, аспирант, кафедра химии твердого тела и нанопроцессов, Челябинский государственный университет.

Кузнецов Александр Леонидович, аспирант, кафедра химии твердого тела и нанопроцессов, Челябинский государственный университет.

Sukharev Yuri Ivanovich, professor, doctor of chemistry, Head Department of Solid State Chemistry and nanoproceses, Chelyabinsk State University, Department of Chemistry, e-mail: sucharev74@mail.ru.

Larionov Leonid Petrovich, professor, doctor of medicine, Urals State Medical Academy, Department of Pharmacology, Ekaterinburg

Apalikova Inna Yurievna, candidate of chemistry, assistant professor, Department of Solid State Chemistry and nanoproceses, Chelyabinsk State University, e-mail: Apal-inna@yandex.ru.

Lebedeva Irina Yurievna, candidate of chemistry, assistant professor, Department of Solid State Chemistry and nanoproceses, Chelyabinsk State University.

Kovaleva Irina Vasilevna, postgraduate student, department of General Mathematics, South Ural State University, Chelyabinsk, e-mail: kiv_susu@mail.ru.

Kuzmina Natalia Vladimirovna, postgraduate student, Department of Chemistry of Solid State and nanoproceses, Chelyabinsk State University

Taramina Evgeniya Viktorovna, postgraduate student, Department of Chemistry rigid body-building and nanoproceses, Chelyabinsk State University

Kuznetsov Alexander Leonidovich, postgraduate student, Department of Solid State Chemistry and nanoproceses, Chelyabinsk State University

УДК:541.182644.001.5

© Ю.И. Сухарев, Л.П. Ларионов, И.Ю. Апаликова, И.Ю. Лебедева,
И.В. Ковалева, Н.В. Кузьмина, Е.В. Тарамина, А.Л. Кузнецов

АНТИМИКРОБНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ОКСИГИДРАТОВ d- И f-ЭЛЕМЕНТОВ НА ФОНЕ ВКЛЮЧЕНИЙ УГЛЕРОДА

Представлены новые антибактериальные свойства гелей оксигидратов d- и f-элементов на фоне включений углерода. Антимикробную активность гелей оксигидратов циркония, железа, алюминия и иттрия можно использовать в антибактериальных бинтах нового поколения, в процессах водоподготовки, в процессах водоочистки. Преимущества антибактериальных бинтов на основе оксигидратов железа и алюминия: нанокластерное антибактериальное воздействие ощущимо через 50 мин; погибает вся патогенная микрофлора; адсорбирующее, впитывающее, очищающее, дезодорирующее гелевое воздействие.

Ключевые слова: *гель, оксигидратные системы, ток самоорганизации, динамическая вязкость, антимикробная активность, наномикроскопия, конформация, аттрактор.*

**Yu.I. Sukharev, L.P. Larionov I.J. Apalikova I.J. Lebedeva,
I.V. Kovaleva, N.V. Kuzmina, E.V. Taramina, A.L. Kuznetsov**

ANTIMICROBIAL PROPERTIES OF SOME OXYHYDRATES d- AND f-ELEMENTS AGAINST THE BACKGROUND OF CARBON INCLUSIONS

This article deals with the possible mechanism of antibacterial effect of oxyhydrate gels. The paper presents new antibacterial effect of gels oxyhydrates d-and f-elements against the background of the carbon inclusions. Antimicrobial activity of zirconium oxyhydrate gels, iron, aluminum, and yttrium can be used in the antibacterial bandages of the new generation, water treatment and water purification processes. The benefits of antibacterial bandages on the basis of iron and aluminum oxides hydroxides are nanocluster antibacterial effect is significantly felt after 50 min; all pathogenic microflora die; absorbent, cleaning, deodorizing gel effect exists.

Keywords: *gel, oxyhydrate system, current self-organization, dynamic viscosity, antimicrobial activity, nanomicroscopic examination, conformation, attractor.*

Представляет большой интерес антимикробная активность гелей оксигидратов циркония, железа и иттрия. Литературные данные свидетельствуют о том, что тяжелые металлы вообще, например, медь, кадмий и другие угнетают процессы жизнедеятельности бактерий. Хорошо известно обеззараживающее действие серебра на воду [1]. Соединения циркония и других тяжелых металлов обладают известным антимикробным воздействием сами по себе. Частицы оксигидрата циркония в той или иной активной форме могут включаться в жизненный цикл бактерий, нарушая процесс их жизнедеятельности. С чисто практической (с экологической и медицинской) точки зрения была бы интересна возможность применения их гидроксидных осадков или оксигидратных коллоидных нанокластеров для обеззараживания водных сред от таких групп условно-патогенных бактерий, как кишечная палочка (*Escherichia coli*), стафилококк золотистый (*Staphylococcus aureus*), синегнойная палочка (*Pseudomonas aeruginosa*) и другие [2, 3].

Постановка задачи исследования

Нами установлено, что в гелевых оксигидратных системах формируются нанокластеры, имеющие высокие положительные или отрицательные заряды, которые разряжаются на графитовых электродах [2-4]. При прохождении нанотока был сделан вывод об обнаружении этих наночастиц. Гель в силу диссоциативно-полимеризационной организации структурных фрагментов изменяется во времени. Не всякие частицы геля могут свободно перемещаться в дисперсной среде, существуют условия для возникновения локального осмотического давления в геле (разности потенциалов), воздействующего на ионы и заряженные кластеры и, вероятно, колонии бактерий. Постоянные пульсации двойного электрического тока (ДЭС) в диссипирующей среде (их глубокие почти периодические изменения или “дрожание”) – вот картина шума и формирование на его основе шумового пьедестала в гелевых оксигидратных системах с участием бактериальных сред [5]. Это механизм запуска управления процессами оксигидратного формообразования.

Процессы рекомбинации оксигидратных частиц (полимеризация) носят основополагающий характер. Для многоатомных частиц (наносистем) реакции рекомбинации в принципе не могут быть двухчастичными, но должны реагировать между собой, по крайней мере, трехчастично. При этом третьи частицы, (нанокластеры), катализируют стохастический процесс диссипации энергии [6]. Бимолекулярные реакции характерны для классической гомогенной кинетики, но совершенно отсутствуют в кластерных реакциях (системах). Таким образом, спонтанный выплеск нанокластеров – термодинамически вполне объективный процесс для кластерных систем, в которых идет периодическая трансформация ДЭС в среде сообщества бактерий. В ходе эволюции гели оксигидрата циркония, олова и других оксигидратов претерпевают целый ряд структурных превращений, вызывающих смену интенсивности действующих в оксигидрате ионно-кластерных потоков. Такие нанокластерные потоки разряжаются на графитовых электродах.

В гелевых неравновесных образцах наблюдается сложная система кластерного движения – линейные перемещения и колебания, движения крупных оксоловых молекул (микроэлектрофорез [7, 8]). При этом самопроизвольно возникают электрические поля, если справедливы предположения об осмотическом выплеске заряженных частиц нанокластеров. Следовательно, возможна и экспериментальная регистрация микротоков в системе во времени на выраженном шумовом пьедестале [8]. Такая динамическая система со временем будет также эволюционировать вследствие развития в оксигидратном геле процессов полимеризации – деструкции и оксоляции. Геометрическая форма геля очень сильно влияет на характер нанокластерных выплесков.

Область использование оксигидратных гелей циркония, железа и иттрия и других для обеззараживания водных сред от бактериальной компоненты практически не исследована. Этими прогнозными задачами положено начало изучению бактерицидного действия гелей оксигидрата (ГО) циркония, железа, иттрия на кишечную и синегнойную палочки, а также стафилококк золотистый. Данная работа выполнялась в течение нескольких лет на кафедре коллоидной и когерентной химии Челябинского госуниверсита и на базе специализированных бактериологических лабораторий г. Челябинска и области при специализированных лечебных заведениях.

Экспериментальная часть

Прибор для измерения импульсного поляризационного электрического тока оксигидратных гелей состоит из полой трубки или прямоугольной ячейки, на концах которой закреплены платиновые или графитовые электроды [4] (рис. 2). Контакты электродов подключали к электронному регистрирующему блоку. Свежеприготовленный гель вместе с бактериальной средой помещали в такую ячейку. Расстояние между электродами составляло 70 мм или меньше.

Методика бактериологических исследований. Для бактериологических исследований использовали условно-патогенные бактерии *Escherichia coli* (кишечная палочка), *Shigella Flexneri* (Шигелла Флекснера) и *Pseudomonas aeruginosa* (синегнойная палочка). Определение количества засеваемых бактериальных клеток проводилось по оптическому стандарту мутности. В исходной культуре содержалось условно 10^5 микробных тел в 1 мл взвеси (м.г./мл). Из суспензии выполняли последовательные 10-кратные разведения в стерильной воде. Для этого брали 3 пробирки, помечали их и в каждую из них наливали по 9 мл стерильной дистиллированной воды. В пробирку № 1 вносили 1,0 мл из пробирки со стотысячной взвесью микробных клеток по оптическому стандарту, взвесь тщательно перемешивали. Для дальнейшего разведения из пробирки №1 переносили 1,0 мл в пробирку №2, перемешивали и 1,0 мл переносили в следующую. Схема разведения культуры по стандарту от 10^5 микробных клеток представлена в табл. 1. Далее производили посев 0,02 мл бактериальных взвесей в стерильной воде из пробирок №1 – 3 через 2, 4 и 6 ч роста бактерий в питательную среду и затем подсчитывали количество колоний. Затем готовили соответствующие разведения бактериальной взвеси в оксигидратных гелях. Для этого 9 мл геля помещали в 3 пробирки (Г № 1–3) и затем проводили операции: 1 мл бактериальной взвеси из пробирки с концентрацией бактерий 10^5 м.г./мл добавляли в пробирку с гелем (Г №1) и получали соответственно разведение 10^{-1} . Затем 1 мл бактериальной взвеси из пробирки № 1 с разведением 10^{-1} добавили в пробирку с гелем (Г №2) и получали разведение 10^{-2} . То же делали с пробиркой №2 для получения разведения 10^{-3} в геле кюветы (Г №3). Эти операции разведения показаны на рис. 1

Таблица 1

Схема приготовления тест-культуры по оптическому стандарту

| Номера пробирок | Кол-во стерильной дистиллированной воды, мл | Объем вносимой взвеси культуры из исходной, мл | Разведение | Примерное кол-во микробов в 1 мл взвеси, м.т./мл |
|-----------------|---|--|------------|--|
| Д/В № 1 | 9,0 | 1,0 из фракции, содержащей 10^5 м.т./мл | 10^{-1} | 10 000 |
| Д/В № 2 | 9,0 | 1,0 из Д/В № 1 | 10^{-2} | 1 000 |
| Д/В № 3 | 9,0 | 1,0 из Д/В № 2 | 10^{-3} | 100 |

Посев 0,02 мл бактериальных взвесей из каждой пробирки с гелем и из пробирок сравнения осуществляли через 2, 4 и 6 ч. Затем готовили бактериальные среды в оксигидратных гелях, исследуя влияние электрохимической ячейки. Для этого 9 мл геля помещали в 3 кюветы прибора (П №1-3) и проделывали процедуры: 1 мл бактериальной взвеси из пробирки с концентрацией 10^5 м.т./мл добавляли в ячейку с гелем (П №1), получали разведение 10^{-1} . Затем 1 мл бактериальной взвеси из пробирки Д/В №1 с разведением 10^{-1} добавили в кювету прибора с гелем (П №2), получая разведение 10^{-2} . То же проделывали с пробиркой Д/В №2 и получали разведение 10^{-3} в ячейке прибора (П №3). Затем проводили посев 0,02 мл бактериальных взвесей из каждой кюветы прибора с гелем через 2, 4 и 6 ч. Посев проводили на питательной среде Эндо в чашках Петри. Чашки термостатировали в течение суток при температуре 37°C и подсчитывали количество выросших бактериальных колоний (КОЕ).

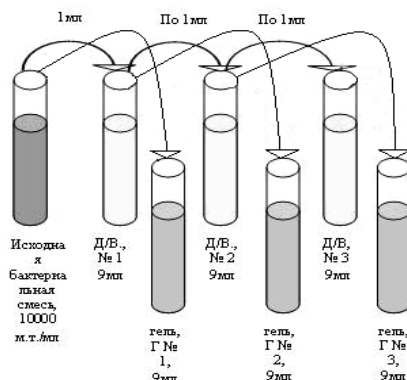


Рис. 1. Процесс разведения микробной культуры в стерильной дистиллированной воде и геле

При анализе влияния гелей оксигидратов на бактерии, а также действия прибора с гелем оксигидрата на бактерии сравнивали количество выросших колоний соответственно из проб Д/В№1 – Г№1 – П№1, Д/В№2 – Г№2 – П№2, Д/В№3 – Г № 3 – П№3. Электрохимическая ячейка показана на рис. 2.

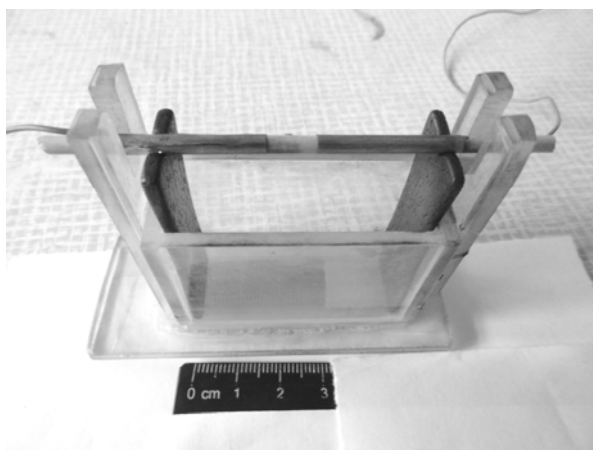


Рис. 2. Фотография экспериментальной коллоидно-химической ячейки с графитовыми электродами для исследования спайковых вылесков нанокластеров (тока самоорганизации) оксигидратных гелей в бактериальной среде

Описание используемых в исследовании бактерий. Синегнойная палочка (*Pseudomonas aeruginosa*) – грамотрицательная палочка характеризуется значительной природной устойчивостью к большинству антимикробных препаратов, что обуславливает появление тяжелых осложнений после инфицирования. В мазке, приготовленном из чистой культуры, палочки могут располагаться одиночно, парами или образовывать короткие цепочки. Они хорошо растут на искусственных средах, не ферментируют лактозу и образуют гладкие круглые колонии флуоресцирующего зеленоватого цвета со сладковатым запахом. Характерным биологическим признаком является способность синтезировать водорастворимый феназиновый пигмент – пиоцианин, окрашивающий питательную среду в сине-зеленый цвет. Это значительно упрощает идентификацию 70-80% штаммов синегнойной палочки. С помощью серологической диагностики в относительно короткие сроки можно правильно поставить диагноз путем выявления как антигенов возбудителя инфекции, так и антител, вырабатываемых в ответ на антигенную стимуляцию иммунной системы [2].

Стафилококк золотистый (*Staphylococcus aureus*) – грамположительные сферические клетки, обычно располагающиеся в виде скоплений, неподвижны, не образуют спор, легко окрашиваются всеми анилиновыми красителями. Продуцируют энтеротоксин, способный вызывать тяжелые пищевые отравления и лейкоцидин – токсин, разрушающий лейкоциты и приводящий к образованию гнояников. Стафилококковые инфекции (*Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus albus*) устойчивы к антибиотикам. У стафилококков сравнительно легко развивается устойчивость ко многим противомикробным препаратам, что создает большие трудности при лечении больных. Быстрое развитие устойчивости обуславливает применение при стафилококковых инфекциях комбинаций антибактериальных препаратов (канамицин и фурагин; эритромицин и тетрациклин и др.). При вялотекущих хронических, рецидивирующих процессах, наличии осложнений прибегают к иммунотерапии. Одним из серьезных осложнений стафилококковой инфекции является синдром токсического шока (*Toxic shock syndrome – TSS*) – острое системное заболевание [2].

Антитела к шигеллам Флекснера – показатель бактериальной дизентерии, вызванной одним из видов бактерий семейства *Enterobacteriaceae* рода шигелл (*Shigella*). Дизентерия (шигеллез) – инфекционное заболевание, протекающее с преимущественным поражением слизистой оболочки толстого кишечника, с общей инфекционной интоксикацией. Инфицирование шигеллой Флекснера происходит чаще через воду и бытовым путем (в отличие от шигелл Зонне, для которых характерно инфицирование в основном через продукты). Возбудителем дизентерии является группа микроорганизмов семейства *Enterobacteriaceae* рода *Shigella*, включающая 4 вида. Наиболее распространенными являются шигеллы Зонне (60-80%) и Флекснера. Шигеллы Флекснера и Зонне наиболее устойчивы в окружающей среде и могут сохраняться в течение нескольких суток, в воде – до 2-х месяцев. При кипячении гибнут немедленно. Шигеллы – грамотрицательные неподвижные аэробные бактерии палочковидной формы, спор не образуют. Исследователи выделяют 4 вида бактерий: группа А – шигелла дизентерии (*Shigella dysenteriae*), в том числе палочки Григорьева-Шига (*Sh. Dysenteriae 1*), Штуцера-Шмица (*Sh. Dysenteriae 2*) и Лардж-Сакса (*Sh. Dysenteriae 3-7*); группа В – шигелла (бактерия) Флекснера (*Shigella flexneri*) с подвидом Ньюкастл (*Sh. flexneri 6*); группа С – шигелла (бактерия) Бойда (*Shigella boydii*); группа D – шигелла (бактерия) Зонне (*Shigella sonnei*).

Энтеробактерии (*Enterobacteriaceae*) – *Escherichia coli* (кишечная палочка) – один из представителей нормальной кишечной флоры является сапрофитом толстого кишечника. Условно-патогенные и патогенные серотипы кишечной палочки вызывают различные формы инфекционного процесса. Нередки случаи, когда кишечная палочка в ассоциациях со стафилококком или некоторыми грамотрицательными бактериями (протей, синегнойная палочка) является причиной внутрибольничных инфекций [2].

Обсуждение результатов исследования

Результаты исследования антимикробной активности геля оксигидрата циркония. Для изучения антимикробного действия геля оксигидрата циркония использовали культуры таких бактерий, как *Escherichia coli* (кишечная палочка), *Shigella Flexneri* (Шигелла Флекснера) и *Pseudomonas aeruginosa* (синегнойная палочка). Экспериментальные результаты исследования представлены в таблицах 2-7.

Таблица 2

Количество выросших колоний бактерий синегнойной палочки (*Pseudomonas aeruginosa*)

| Исходная концентрация (кол-во бактерий в 1 мл раствора) | Рост микробных тел в дистиллированной воде, м.т./мл | | | Рост микробных тел в геле без электрохимической ячейки, м.т./мл | | | Рост микробных тел в геле в электрохимической ячейке, м.т./мл | | |
|---|---|-----|-----|---|-----|-----|---|-----|-----|
| | 2 ч | 4 ч | 6 ч | 2 ч | 4 ч | 6 ч | 2 ч | 4 ч | 6 ч |
| 10 ⁴ | сп | сп | сп | сп | сп | сп | сп | сп | сп |
| 10 ³ | сп | сп | сп | сп | сп | сп | сп | сп | сп |
| 10 ² | сп | сп | сп | сп | сп | сп | 688 | 540 | 282 |

сп – сплошной рост.

На рисунке 3 показаны характерные выплески нанотока (нанокластеров) оксигидрата циркония, полученные в электрохимической ячейке с углеграфитовыми электродами.

Как видно из табл. 2, гель оксигидрата циркония не обладает сильным антимикробным действием. Численность колоний с течением времени нахождения в геле существенно уменьшается по сравнению с исходными концентрациями 10^4 ; 10^3 м.т./мл лишь для самой маленькой концентрации 10^2 под действием импульсного тока самоорганизации в электрохимической ячейке. Во всех остальных случаях наблюдается сплошной рост бактерий.

В таблице 3 приводятся результаты влияния геля (в том числе в электрохимической ячейке) на бактерии *Escherichia coli*. Анализ показал, что кишечная палочка очень чувствительна к действующему на нее гелю оксигидрата циркония в чистом виде, так и при помещении бактериальной культуры в прибор с электрохимической ячейкой, то есть при обработке бактерий частицами оксигидратных нанокластеров. Антимикробная эффективность геля в электрохимической ячейке наблюдается для всех исходных концентраций бактерий. Антимикробная активность одного чистого геля отмечена только при самой малой концентрации бактерий. В геле оксигидрата циркония под воздействием импульсных частичных нанокластеров оксигидрата циркония концентрация бактерий уменьшилась в 10 и более раз, а в последнем разведении роста колоний бактерий вообще не наблюдается.

Таблица 4 содержит результаты исследования антимикробной активности геля оксигидрата циркония по отношению к культуре бактерий шигеллы Флекснера. В геле оксигидрата циркония в электрохимической ячейке рост бактерий шигеллы Флекснера существенно замедляется и практически полностью прекращается после длительного (6 ч) воздействия на относительно малые исходные концентрации бактерий. Однако антимикробный эффект действия чистого геля оксигидрата циркония на культуру шигеллы Флекснера меньше по сравнению с его действием на кишечную палочку в сотни раз. Электрохимическая ячейка и в данном случае резко усиливает антимикробное действие оксигидрата циркония.

Таблица 3

Количество выросших колоний бактерий кишечной палочки (*Escherichia coli*)

| Исходная концентрация (кол-во бактерий в 1 мл раствора) | Рост микробных тел в дистиллированной воде, м.т./мл | | | Рост микробных тел в геле без электрохимической ячейки, м.т./мл | | | Рост микробных тел в геле в электрохимической ячейке, м.т./мл | | |
|---|---|-----|-----|---|-----|-----|---|-----|-----|
| | 2 ч | 4 ч | 6 ч | 2 ч | 4 ч | 6 ч | 2 ч | 4 ч | 6 ч |
| 10^4 | сп | сп | сп | сп | сп | сп | сп | 714 | 118 |
| 10^3 | сп | сп | сп | сп | сп | сп | 928 | 105 | 26 |
| 10^2 | 296 | 302 | 314 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Таблица 4

Количество выросших колоний бактерий шигелла Флекснера (*Shigella Flexneri*)

| Исходная концентрация (кол-во бактерий в 1 мл раствора) | Рост микробных тел в дистиллированной воде, м.т./мл. | | | Рост микробных тел в геле без электрохимической ячейки, м.т./мл. | | | Рост микробных тел в геле в электрохимической ячейке, м.т./мл. | | |
|---|--|-----|-----|--|------|-----|--|-----|-----|
| | 2 ч | 4 ч | 6 ч | 2 ч | 4 ч | 6 ч | 2 ч | 4 ч | 6 ч |
| 10^4 | сп | сп | сп | сп | сп | сп | сп | сп | сп |
| 10^3 | сп | сп | сп | сп | сп | сп | сп | 928 | 96 |
| 10^2 | сп | сп | сп | сп | 2300 | 640 | 140 | 4 | 0 |

Результаты исследования антимикробной активности геля оксигидрата железа на те же культуры бактерий, что и в случае геля оксигидрата циркония на рост синегнойной палочки, приведены в таблице 5.

Таблица 5

Количество выросших колоний бактерий синегнойной палочки (*Pseudomonas aeruginosa*)

| Исходная концентрация (кол-во бактерий в 1 мл раствора) | Рост микробных тел в дистиллированной воде, м.т./мл | | | Рост микробных тел в геле без электрохимической ячейки, м.т./мл | | | Рост микробных тел в геле в электрохимической ячейке, м.т./мл | | |
|---|---|-----|-----|---|-----|-----|---|------|-----|
| | 2 ч | 4 ч | 6 ч | 2 ч | 4 ч | 6 ч | 2 ч | 4 ч | 6 ч |
| 10^4 | сп | сп | сп | сп | сп | сп | сп | сп | сп |
| 10^3 | сп | сп | сп | сп | сп | сп | 1918 | 1192 | 574 |
| 10^2 | сп | сп | сп | 864 | 632 | 492 | 450 | 133 | 18 |

Из данных следует, что рост колоний синегнойной палочки уменьшался под воздействием геля на протяжении всего времени исследования. Однако электрохимическая кювета с гелем оксигидрата железа не привела к полному уничтожению (подавлению) синегнойной палочки. Вероятно при более длительном воздействии и меньшей концентрации бактерий возможно добиться полного уничтожения бактериальной культуры в коллоидном растворе. В естественных даже самых жестких природных условиях концентрация колоний бактерий синегнойной палочки не достигает величин 10^2 м.т./мл. В наших же исследованиях использовались повышенные концентрации колоний синегнойной палочки.

Результаты исследования антибактериального действия геля оксигидрата железа на культуру *Escherichia coli* представлены в таблице 6. На протяжении всего времени эксперимента рост колоний культуры кишечной палочки уменьшался (особенно в электрохимической ячейке). Можно полагать, что гель оксигидрата железа в ячейке также сильно подавляет развитие и рост бактерий данной культуры, но не столь эффективно, как гель оксигидрата циркония.

Таблица 6

Количество выросших колоний бактерий кишечной палочки (*Escherichia coli*)

| Исходная концентрация (кол-во бактерий в 1 мл раствора) | Рост микробных тел в дистиллированной воде, м.т./мл | | | Рост микробных тел в геле без электрохимической ячейки, м.т./мл | | | Рост микробных тел в геле в электрохимической ячейке, м.т./мл | | |
|---|---|-----|-----|---|-----|-----|---|-----|-----|
| | 2 ч | 4 ч | 6 ч | 2 ч | 4 ч | 6 ч | 2 ч | 4 ч | 6 ч |
| 10^4 | сп | сп | сп | сп | сп | сп | сп | сп | 908 |
| 10^3 | сп | сп | сп | сп | сп | сп | 1506 | 332 | 108 |
| 10^2 | 305 | 312 | 326 | 268 | 186 | 178 | 258 | 89 | 22 |

По данным развития бактериальных колоний шигеллы Флекснера, можно заключить, что и в этом случае концентрация бактериальной культуры сильно уменьшается в ячейке с гелем при длительном (6 ч) воздействии ГОЖ в приборе с ячейкой. На опыте наглядно продемонстрированы кинетики резкого уменьшения количества колоний кишечной палочки и шигеллы Флекснера в гелевой среде оксигидрата циркония в электрохимической ячейке прибора (рис. 2) при разных разведениях культур. Прослеживается уменьшение количества колоний синегнойной палочки (концентрация в исходном растворе 10^2 м.т./мл.) в гелях оксигидрата железа и циркония во времени, помещенных в электрохимическую ячейку прибора. Оксигидрат железа очень хорошо нейтрализует бактерии синегнойной палочки, лучше, чем в случае оксигидрата циркония.

Таблица 7

Количество выросших колоний бактерий шигеллы Флекснера (*Shigella Flexneri*)

| Исходная концентрация (кол-во бактерий в 1 мл раствора) | Рост микробных тел в дистиллированной воде, м.т./мл. | | | Рост микробных тел в геле без электрохимической ячейки, м.т./мл. | | | Рост микробных тел в геле в электрохимической ячейке, м.т./мл. | | |
|---|--|-----|-----|--|-----|-----|--|-----|-----|
| | 2 ч | 4 ч | 6 ч | 2 ч | 4 ч | 6 ч | 2 ч | 4 ч | 6 ч |
| 10^4 | сп | сп | сп | сп | сп | сп | сп | сп | сп |
| 10^3 | сп | сп | сп | сп | сп | сп | сп | сп | 520 |
| 10^2 | сп | сп | сп | сп | сп | сп | 834 | 580 | 198 |

Суммируя результаты исследований, можно отметить, что действие нанокластеров геля оксигидрата циркония на синегнойную палочку относительно слабое, независимо от того, исследуем ли ее рост одиночно или в смеси с другими культурами бактерий. Антимикробное действие геля на кишечную палочку ухудшается, если она находится в смеси с другими родами бактерий. Для стафилококка золотистого действие геля зависит от того, с какими культурами бактерий он находится в смеси. Если с синегнойной палочкой, то действие прибора сильное и длительное, если с кишечной палочкой, то сильное, но мгновенное и не длительное (бактерии “лечатся”). Изучение воздействия нанокластеров оксигидратных систем железа на кишечную, синегнойную палочку и на стафилококк золотистый, а также на их смесь показало, что уменьшение роста отдельных культур в их смеси наблюдается, но меньше, чем для оксигидрата циркония. После длительного воздействия геля оксигидрата железа на бактериальные культуры концентрация бакколоний (рост) значительно сокращается.

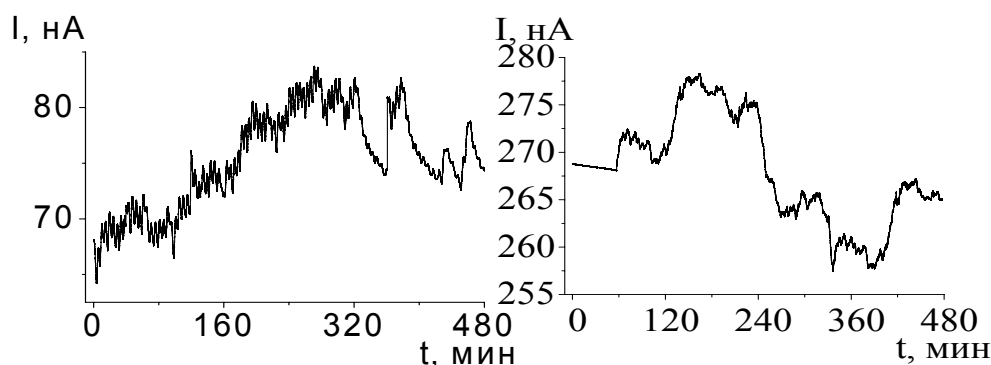


Рис. 3. Характерные выплески нанотока (нанокластеров) оксигидрата циркония

Механизм воздействия гелевых нанокластеров оксигидратов на бактерии. Как нами показано [4], спиралеобразные фрагменты оксигидратов металлов (нанокластеры) формируют на своей поверхности системы двойных электрических слоев. В результате дрейфа коллоидных частиц оксигидратов и ионов среды между электродами возникает разность потенциалов. Поток нанокластеров сопровождается специфической адсорбцией (по Штерну) в диффузном слое ДЭС оксигидратных фрагментов, что влечет поляризацию двойного электрического слоя. В результате периодических диссоциативных и конформационных перестроек, протекающих в оксигидратах металлов, структура ДЭС может разрушаться с выбросом нанокластерных частиц. Нанокластеры, выбрасываемые системой в результате конформационных перестроек, колеблются с определенной частотой и интенсивностью. Они способны создавать нанокластерные завихрения в реакционной системе. Возможно, эти завихрения распространяются на цитоплазму бактерии (бактериальную реакционную среду), затрудняя ее жизненную функцию.

Клеточная оболочка бактерии состоит из клеточной стенки и цитоплазматической мембраны, которая обеспечивает осмотический барьер и избирательное проникновение веществ в клетку. Через стенку оболочки осуществляется вход и выход малых молекул, ферментов и экзотоксинов; на ее поверхности сгруппированы фосфатные группы липидов, в результате чего бактериальная клетка несет общий отрицательный заряд [9]. Цитоплазматическая мембрана клеточной оболочки обеспечивает постоянство внутриклеточного состава; ее сохранность является необходимым условием существования клетки. Мембрана состоит из фосфолипидов и белков, причем электроотрицательные гидрофильные части молекул полярных фосфолипидов обращены наружу, а гидрофобные (остатки жирных кислот) образуют внутри мембраны ряды параллельных углеводородных цепей. Входящие в состав мембраны белковые молекулы связаны с поверхностью мембраны или погружены в нее. Такая система стабилизирована электростатическими взаимодействиями полярных групп, а также гидрофобными взаимодействиями белков и липидов.

Для нас важен поверхностный заряд биологической мембраны, который создается полярными головками фосфолипидов, гликопротеидами (главным образом карбоксильными группами сиаловой кислоты и аминокислотными остатками). За счет этих веществ поверхность мембраны заряжена отрицательно. Поверхностный заряд плазмолеммы играет важнейшую роль, он способствует стабилизации мембранных структур, а также связыванию ионов, находящихся в межклеточной среде, что определяет внутриклеточные обменные процессы. Резкое изменение поверхностного заряда приводит к разрушению процессов метаболизма бактерий.

Механизм действия частиц нанокластеров (положительно и отрицательно заряженных) на микроорганизмы представляется следующим образом: гелевые нанокластеры оксигидратов адсорбируются на отрицательно заряженной поверхности бактериальной клетки, блокируя тем самым дыхание, питание, транспорт метаболитов через клеточную стенку бактерий (эффект зависит от величины общего заряда кластера). Кроме того, мелкие кластеры диффундируют через стенку клетки, вызывая необратимые структурные повреждения на уровне цитоплазматической мембраны, нуклеотида, цитоплазмы. Этот процесс зависит от величины поверхностной активности, липофильности, растворимости в воде, молекулярного объема диффундирующей частицы. Ионная часть нанокластера может связываться с кислотными фосфолипидами, белками цитоплазматической мембраны, что приводит к ее разрыву (этот эффект зависит от концентрации и молекулярной массы реагирующих фрагментов). Оказывает свое разрушительное воздействие на бактерий и катастрофический разряд адсорбционного макрокомплекса на углеродистой электропроводящей поверхности. При этом механизм антимикробного действия сводится к ингибирующему воздействию на транспорт электронов в процессе окислительного фосфорилирования бактерий. Результатом всех этих процессов является блокада гликолитических ферментов дыхательной системы, потеря патогенных свойств и гибель микробной клетки.

Выводы

1. Исследовано антимикробное действие оксигидратных гелей циркония и железа на группу патогенных и условно-патогенных бактерий. Установлено, что синегнойная палочка (*Pseudomonas aeruginosa*) имеет относительно низкую чувствительность к исследуемому гелю оксигидрата циркония в электрохимической ячейке, не обладает антимикробным действием. Численность колоний с течением времени нахождения в геле существенно уменьшается лишь при длительной обработке бактерий нанокластерами оксигидрата циркония. Очень чувствительна к действующему на нее гелю в электрохимической ячейке кишечная палочка (*Escherichia coli*). В геле оксигидрата циркония под воздействием импульсных частичных нанокластеров концентрация бактерий уменьшилась в 10 и более раз, а в последнем разведении роста колоний бактерий вообще не наблюдается.

2. Рост бактерий шигеллы Флекснера существенно замедляется и практически полностью прекращается после 6 ч воздействия на относительно малые исходные концентрации бактерий. Антимикробный эффект геля оксигидрата циркония в приборе на культуру шигеллы Флекснера меньше по сравнению с его действием на кишечную палочку в сотни раз. Электрохимическая ячейка резко усиливает антимикробное действие оксигидрата циркония на кишечную палочку. Антимикробная эффективность геля оксигидрата циркония наблюдается для всех исходных концентраций бактерий.

3. Электрохимические кюветы с гелем оксигидрата железа не приводит к полному уничтожению синегнойной палочки. Длительное воздействие прибора и малая концентрации бактерий дает возможность добиться полного подавления бактериальной культуры в коллоидном растворе. Гель оксигидрата железа в ячейке сильно подавляет развитие и рост бактерий данной культуры, но не так эффективно, как гель оксигидрата циркония.

4. Антимикробное действие этого геля на кишечную палочку ухудшается, если она находится в смеси с другими родами бактерий. Для стафилококка золотистого действие геля зависит от того, с какими культурами бактерий он находится в смеси. Если с синегнойной палочкой, то действие сильное и длительное, если с кишечной палочкой, то сильное, но мгновенное, и не длительное.

5. Нанокластеры геля оксигидрата иттрия оказывает максимальное антимикробное действие по сравнению с нанокластерами оксигидратов циркония и железа. Это прослеживается даже для незначительных начальных разведений, когда в гелях оксигидратов циркония и железа наблюдался сплошной рост бактериальных культур. В случае гелей уже через 2 ч работы электрохимической ячейки заметно существенное снижение числа бактериальных колоний, а через 24 ч – для всех разведениях их рост не наблюдается, спустя 4 ч остаются единичные колонии бактерий.

6. Антимикробное действие увеличивается в ряду оксигидрат циркония – оксигидрат железа – оксигидрат иттрия.

7. Механизм действия частиц нанокластеров на микроорганизмы представляется так: гелевые нанокластеры оксигидратов адсорбируются на отрицательно заряженной поверхности бактериальной клетки, блокируя тем самым дыхание, питание, транспорт метаболитов через клеточную стенку бактерий. Ионная часть нанокластера может связываться с кислотными фосфолипидами, белками цитоплазматической мембраны, что приводит к ее разрыву (этот эффект зависит от концентрации и молекулярной массы реагирующих фрагментов).

Литература

1. Юшманова О.А. Комплексное использование и охрана водных ресурсов. – М.: Агропромиздат, 1985. – 112 с.
2. Марков Б.А., Сухарев Ю.И., Апаликова И.Ю. Задача о кластерах стохастических потоковых кластеров оксигидратных систем // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 34, №5. – С. 16-21.
3. Ивашков Е. А. Инфекции и антимикробная терапия. – М.: Медицина, 2002. – Т. 4. – 385 с.
4. Sucharev Y.I. Nonlinearity of Colloid Systems: Oxyhydrate Systems. – Switzerland, UK, USA: Trans Tech Publications, 2007. – 433 p.
5. Сухарев Ю.И., Марков Б.А. Нелинейность гелевых оксигидратных систем. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 468 с.
6. Шумовые, почти периодические колебания в оксигидратах d- и f-элементов / Ю.И. Сухарев, Б.А. Марков, И.Ю. Лебедева, И.А. Шарфунов // Бутлеровские сообщения. – 2009. – Т. 18, №8. – С. 36-48.
7. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
8. Sucharev Y.I. Wave Oscillations in Colloid Oxyhydrates. – Switzerland, UK, USA: Trans Tech Publications LTD, 2010. – 497 p.
9. Самойлов В.О. Медицинская биофизика. – СПб.: СпецЛит, 2007. – 559 с.

Сухарев Юрий Иванович, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой химии твердого тела и нанопроцессов, Челябинский государственный университет, химический факультет, e-mail: sucharev74@mail.ru.

Ларионов Леонид Петрович, доктор медицинских наук, профессор, кафедра фармакологии, Уральская государственная медицинская академия, фармацевтический факультет, Екатеринбург.

Апаликова Инна Юрьевна, кандидат химических наук, доцент, кафедра химии твердого тела и нанопроцессов, Челябинский государственный университет, e-mail: Apal-inna@yandex.ru.

Лебедева Ирина Юрьевна, кандидат химических наук, доцент, кафедра химии твердого тела и нанопроцессов, Челябинский государственный университет.

Ковалева Ирина Васильевна, аспирант, кафедра общей математики, Южно-Уральский государственный университет, e-mail: kiv_susu@mail.ru.

Кузьмина Наталья Владимировна, аспирант, кафедра химии твердого тела и нанопроцессов, Челябинский государственный университет.

Тарамина Евгения Викторовна, аспирант, кафедра химии твердого тела и нанопроцессов, Челябинский государственный университет.

Кузнецов Александр Леонидович, аспирант, кафедра химии твердого тела и нанопроцессов, Челябинский государственный университет.

Sukharev Yuri Ivanovich, professor, Head Department of Solid State Chemistry and nanoproceses, Chelyabinsk State University, Department of Chemistry, e-mail: sucharev74@mail.ru.

Larionov Leonid Petrovich, professor, doctor of pharmacology, Urals State Medical Academy, Faculty of Pharmacy, Department of Pharmacology, Ekaterinburg, Russia

Apalikova Inna Yurevna, associate professor, Department of Solid State Chemistry and nanoproceses, Chelyabinsk State University, e-mail: Apal-inna@yandex.ru.

Lebedeva Irina, associate professor, Department of Solid State Chemistry and nanoproceses, Chelyabinsk State University

Kovalev Irina Vasilevna, postgraduate student, Department of General Mathematics, South Ural State University, Chelyabinsk, e-mail: kiv_susu@mail.ru.

Kuzmina Natalia Vladimirovna, graduate student, Department of Chemistry of Solid State and nanoproceses, Chelyabinsk State University

Taramina Evgeniya Viktorovna, graduate student, Department of Chemistry rigid body-building and nanoproceses, Chelyabinsk State University

Kuznetsov Alexander Leonidovich, postgraduate student, Department of Solid State Chemistry and nanoproceses

УДК 549.02 (579.22)

© **В.Г. Будагаева, Д.Д. Бархутова, С.Г. Доржиева**

МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ В МИКРОБНЫХ МАТАХ ТЕРМАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ БАЙКАЛЬСКОЙ РИФТОВОЙ ЗОНЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-04-р_сибирь_а, Интеграционных проектов СО РАН №№ 94 и 5

Изучен фазовый состав минералов, формирующихся в цианобактериальных сообществах на выходе термальных источников Байкальской рифтовой зоны. Среди минералов выявлены кальцит, кремнезем и силикаты разного состава.

Ключевые слова: минералообразование, дифрактограмма, кремнезем, кальцит, силикаты.

V.G. Budagaeva, D.D. Barkhutova, S.G. Dorzhieva

MINERAL FORMATION IN THE THERMAL SPRINGS MICROBIAL MATS OF THE BAIKAL RIFT ZONE

The phase composition of the minerals formed in cyanobacterial communities output of the thermal springs of the Baikal rift zone was studied. Among minerals calcite, silica and silicates of various compositions were identified.

Keywords: mineral formation, X-ray diffraction pattern, silica, calcite, silicates

Цианобактериальные маты в термальных источниках образуют ярко выраженную слоистую структуру с характерным чередованием зон развития определенных групп микроорганизмов со слоями минералов [1]. Минералообразованию в тонких прослойках, приуроченных к определенной группе микроорганизмов, способствует крайне низкая проницаемость матов, которая предполагает молекулярную диффузию в мате и сводит к минимуму эффект разбавления. В результате резкие изменения pH и Eh, связанные с жизнедеятельностью микроорганизмов, приводят к изменению равновесия раствора и вызывают осаждение тех соединений, которые не способны находиться в растворе в этих условиях. Микроорганизмы участвуют в процессах осаждения минералов либо непосредственно, либо косвенным путем, предоставляя твердые поверхности для гетерогенной нуклеации.

Целью работы является изучение и сравнение органо-минерального состава микробных матов термальных источников Байкальской рифтовой зоны (БРЗ).

Объекты исследования – термальные источники Алла, Гарга, Сеюя и Уро, расположенные в Курумканском и Баргузинском районах Республики Бурятия. Пробы микробных матов были отобраны в 2010-2013 гг. До проведения анализов пробы хранили при +4°C. Содержание кремния определяли фотометрически. Фазовый состав органо-минералов осуществляли с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре D-8 Advance фирмы BRUKER AXS (CuK_α-излучение, графитовый монохроматор).

Пробы микробных матов сушили в лабораторных условиях и тщательно перетирали в агатовых ступках. Навеску (~1 г) помещали в кювету и снимали дифрактограммы. Интенсивность отражений оценивали из дифрактограмм по высоте пиков.

Результаты и обсуждение

На территории БРЗ широко распространены термальные воды малой минерализации (< 0,5-1,0 г/л). Максимальные значения температуры (74°C) зафиксированы в воде источника Гарга. Температура воды гидротермы Алла достигала 60,5°C, Сеюя – 53°C, Уро – 60°C. Все источники относятся к щелочным, значения pH варьировали от 8,3 до 9,5. Отличительной особенностью азотных терм БРЗ является присутствие кремниескислоты, количество которой достигает 55-120 мг/дм³ (табл. 1). Кремниескислота образуется за счет силикатов, в первую очередь полевых шпатов, растворение и гидролиз которых возрастает с повышением температуры вод. Накоплению кремниескислоты способствует натриевый состав гидротерм и их щелочной характер [2].

Таблица 1

Содержание кремния в воде минеральных источников

| Источник | Содержание H ₄ SiO ₄ , мг/дм ³ |
|----------|---|
| Алла | 55-120 |
| Гарга | 69 |
| Сеюя | 64 |
| Уро | 100 |

По результатам РФА диоксид кремния осаждается во всех изученных источниках в различных модификациях (кварц, β-кварц, кристобаллит), кроме гидротермы Алла, в микробном сообществе которой отлагается кремний в виде силикатов: анортита CaAl₂Si₂O₈ и натриевого алюмосиликата сложного состава (рис. 2). Также отложение анортита было зафиксировано в источнике Уро и Сеюя.

В микробных сообществах Аллинского и Гаргинского источников формировался кальцит. Необходимыми предпосылками для образования карбоната кальция является активная деятельность цианобактерий, которые в процессе своей жизнедеятельности могут повышать pH среды и поступление необходимого количества катиона Ca²⁺. В зависимости от состава растворов и состояния микробного сообщества кальцит в той или иной мере вновь переходит в раствор или сохраняется, и при статичных условиях отлагается, создавая карбонатные постройки [1].

Осаждение карбонатов может быть обусловлено усиленным притоком минерализованных вод из глубины и резким изменением pH в зоне фотосинтеза в связи с удалением CO₂ на мелководье, где обмен воды невелик и быстрое использование растворенного бикарбоната приводит к нарушению равновесия. Наилучшие условия для этого создаются под слоем активно растущих цианобактерий в связи с появлением локальных зон с высоким pH и подтоком раствора, несущего Ca²⁺ и CO₂ снизу. Таких прослоев может быть несколько, что зависит от периодов активного роста цианобактерий.

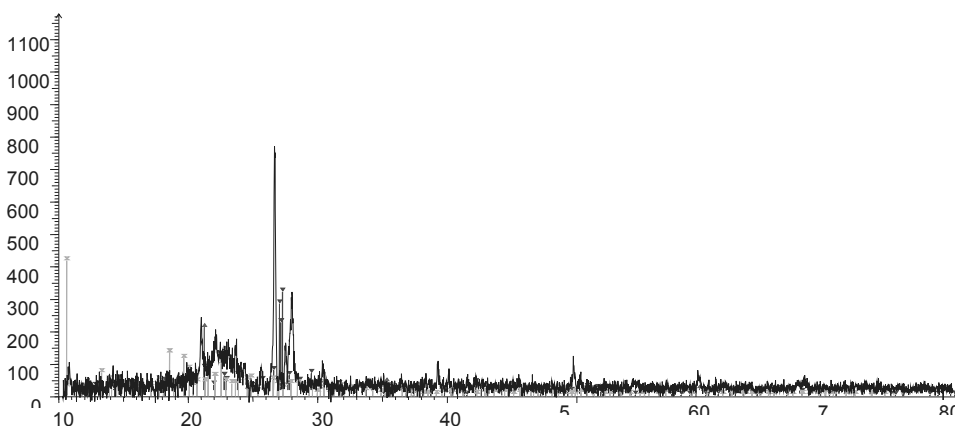


Рис. 1. Дифрактограмма образца мата источника Сеюя

▣ Silicon Oxide – SiO₂ ▼ Anorthite, ordered – CaAl₂Si₂O₈ ▲ Cristobalite, syn – SiO₂

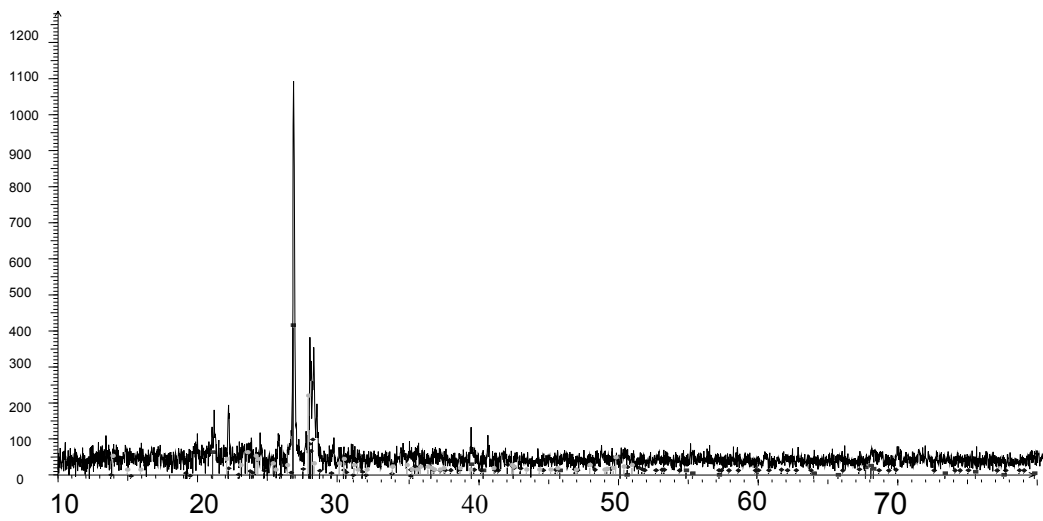


Рис. 2. Дифрактограмма образца мата гидротермы Уро

■ Quartz, syn – SiO_2 ● Albite, ordered – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ◆ Anorthite, ordered – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

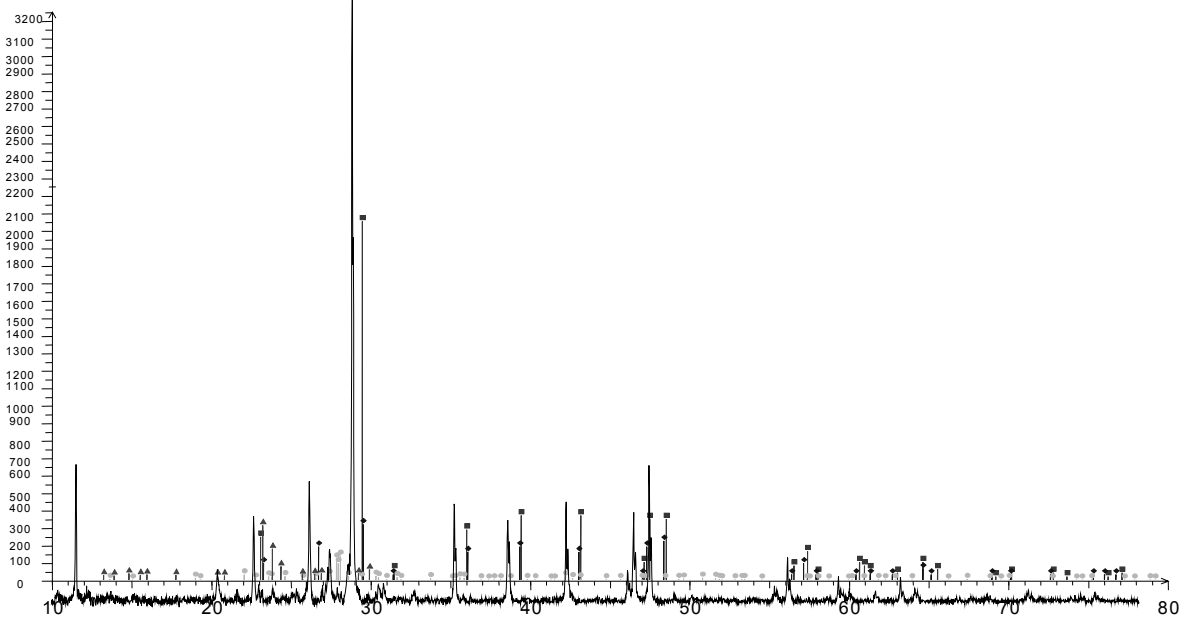


Рис. 3. Дифрактограмма образца мата источника Алла.

■ Calcite, syn – CaCO_3 ■ Anorthite-ordered – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ◆ Calcite-beta – CaCO_3 ▲ Sodium Aluminum Silicate – $\text{Na}_{1.82}\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{10}7.91$

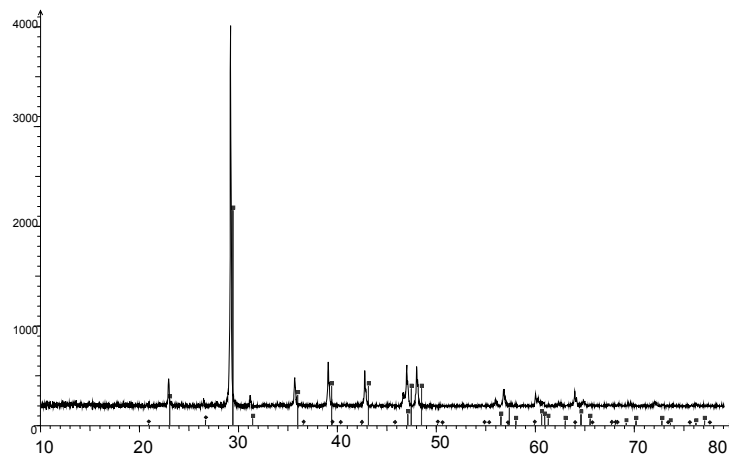


Рис. 4. Дифрактограмма образца мата гидротермы Гарга

■ Calcite, syn – CaCO_3 ◆ Quartz, syn – SiO_2

Прослои карбоната кальция, образованные в фотозоне, при захоронении претерпевают ряд превращений, связанных с жизнедеятельностью присутствующих здесь микроорганизмов. С одной стороны, здесь возможна мобилизация Са при образовании органических кислот первичными анаэробами, с другой – разложение органических кислот вторичными анаэробами, метаногенами и сульфидогенами может привести к новому отложению СаСО₃.

Полученные результаты показывают, что микроорганизмы играют важную роль в круговороте кремния, а также в осаждении и растворении силикатных минералов и аморфных твердых веществ. Формирование кремнистых отложений происходит не только внеклеточно, но и внутриклеточно, что свидетельствует о том, что окремнение иногда может быть биоконтролируемым, а не только биоиндуцированным [3, 4].

Таким образом, среди минералов микробных матов изученных источников выявлены кальцит, кремнезем и силикаты разного состава.

Литература

1. Намсараев Б.Б., Горленко В.М., Хахинов В.В. Геохимическая деятельность микроорганизмов гидротерм Байкальской рифтовой зоны. – Новосибирск: Гео, 2011. – 302 с.
2. Борисенко И.М., Замана Л.В. Минеральные воды Бурятской АССР. – Улан-Удэ: Бурят. кн. изд-во, 1978. – 162 с.
3. Морис П. Поверхность и межфазные границы в окружающей среде. От наноуровня к глобальному масштабу. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 540 с.
4. Герасименко Л.М., Орлеанский В.К., Ушатинская Г.Т. О последовательности осаждения фосфатов, карбонатов и кремнезема в присутствии бактерий в природных условиях и в эксперименте // Минералогические перспективы: материалы междунар. минералогического семинара. – Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2011. – 372 с

Будагаева Валентина Григорьевна, аспирант, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, e-mail: valmpa@mail.ru

Бархутова Дарима Дондоковна, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

Доржиева Сэсэгма Гэлэгжамсуевна, кандидат химических наук, научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, ул. Сахьяновой, 6

Budagaeva Valentina Grygoryevna, postgraduate student, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6, e-mail:valmpa@mail.ru

Barkhutova Darima Dondokovna, candidate of biological sciences, senior research worker, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova, str., 6

Dorzhieva Sesegma Gelegzhamsyuevna, candidate of chemical sciences, research worker, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova str., 6

УДК 551.481.1

© **Е.Ю. Абидуева, В.А. Суворова, В.В. Хахинов, Лисин Ванг, Джингу Ли**

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ И РАСПРОСТРАНЕНИЕ БАКТЕРИЙ-ДЕСТРУКТОРОВ В МИНЕРАЛЬНЫХ ОЗЕРАХ МОНГОЛЬСКОГО ПЛАТО

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 12-05-00871-а и интеграционного проекта СО РАН №5

Установлено, что для изученных озер Монгольского плато характерна невысокая минерализация 0,2 – 17,5 г/дм³ и щелочные значения рН (7,3-9,9). Преобладающими ионами воды являются натрий, хлор и сульфат. Несмотря на экстремальность условий, выявлено широкое распространение алкалифильных бактерий-деструкторов.

Ключевые слова: минеральные озера, Монгольское плато, ионный состав, бактерии-деструкторы.

E.Yu. Abidueva, V.A. Suvorova, V.V. Khakhinov, Lixing Wang, Jingyu Li

HYDRO-CHEMICAL PARAMETERS AND DISTRIBUTION OF BACTERIA-DESTRUCTORS IN SOME MINERAL LAKES OF THE MONGOLIAN PLATEAU

It was established, that the investigated lakes of the Mongolian plateau are characterized by low salinity from 0.2 to 17.5 g/dm³ and alkaline pH (7.3-9.9). Sodium, chloride and sulfate are predominant ions in the water of the lakes. Alkaliphilic bacteria-destructors are widespread, despite the extreme conditions.

Keywords: mineral lakes, Mongolian Plateau, ionic composition, alkaliphilic bacteria-destructors.

Цель работы – изучение гидрохимических параметров воды минеральных озер Монгольского плато и распространения в них различных групп гало- и алкалифильных бактерий-деструкторов, что позволит расширить представление о природе генезиса и функционировании этих экстремальных экосистем.

Методы исследования

В полевых условиях использовали для измерения кислотности среды – портативный рН-метр рНер2 (Португалия), минерализации – кондуктометр TDS-4 (Сингапур).

Концентрацию карбонатов, гидрокарбонатов, ионов хлора, кальция и магния в воде определяли титриметрическим методом, сульфатов – турбидиметрическим, сульфидов – калориметрическим [1, 2]. Концентрацию катионов натрия и калия определяли пламенно-фотометрическим методом на атомно-адсорбционном спектрофотометре AAC SOLAAR MG [2]. Органический углерод в донных осадках анализировали методом мокрого сжигания по Тюрину [3].

Учет численности гидролитических бактерий проводили методом предельных разведений [4, 5].

Результаты исследования и их обсуждение

Пробы для проведения микробиологических и гидрохимических исследований были отобраны 2011-2012 гг. в 10 минеральных озерах на территории Забайкалья, северо-восточной Монголии и Внутренней Монголии (Китай) (табл.1).

Таблица 1

Физико-химические показатели исследуемых озер

| № | Озеро | Дата отбора проб | Местоположение | М, г/дм ³ | рН |
|----|------------------|------------------|--------------------|----------------------|-----|
| 1 | Бус нуур | август, 2011 | Монголия | 5,80 | 8,5 |
| 2 | Горбунка | август, 2011 | Забайкальский край | 7,80 | 8,7 |
| 3 | Луу нуур | август, 2011 | Китай | 1,18 | 8,9 |
| 4 | Ножей | август, 2011 | Забайкальский край | 5,20 | 9,2 |
| 5 | Эжийн нуур | август, 2011 | Китай | 9,04 | 7,3 |
| 6 | Дардай нуур | сентябрь, 11 | Монголия | 8,10 | 8,0 |
| 7 | Сахюрта | август, 2011 | Забайкальский край | 1,10 | 9,0 |
| 8 | Шабхалантын нуур | август, 2011 | Монголия | 15,20 | 7,5 |
| 9 | Тоссон | июнь, 2012 | Монголия | 0,20 | 9,9 |
| 10 | Бус нуур'12 | июнь, 2012 | Монголия | 3,10 | 8,8 |
| 11 | Улянсун 1 | сентябрь, 2012 | Китай | 1,79 | 7,9 |
| 12 | Улянсун 2 | сентябрь, 2012 | Китай | 12,0 | 8,8 |
| 13 | Улянсун 3 | сентябрь, 2012 | Китай | 17,50 | 8,9 |

Значения общей суммы солей в озерах варьируют от 0,2 (оз. Тоссон) до 17,5 г/дм³ (оз. Улянсун). Значения кислотности среды в исследованных озерах находятся в щелочной области и варьируют от 7,3 (оз. Эжийн нуур) до 9,9 (оз. Тоссон). Катионно-анионный состав воды определен в пробах воды 5 озер: Бус Нуур'12, Горбунка, Ножей, Луу нуур, Эжийн нуур. Максимальные количества определяемых ионов зафиксированы в оз. Эжийн нуур, что и объясняет его высокую минерализацию (табл. 1, 2). По результатам сравнительного анализа анионного состава исследуемые озера отнесены к содово-солевым, так как в них зарегистрировано большое содержание ионов хлора: от 494,0 (оз. Луу нуур) до 32955,6 мг/дм³ (оз. Эжийн нуур). Присутствует также сульфат, концентрация которого сильно варьирует – от 30,0 (оз. Луу нуур) до 28800,0 мг/дм³ (оз. Эжийн нуур). Содержание ионов карбоната в пробах воды исследуемых озер невысоко 2,4 (оз. Эжийн нуур) – 76,8 мг/дм³ (оз. Горбунка). Концентрация гидрокарбоната варьирует от 200,08 (оз. Луу нуур) до 414,8 мг/дм³ (оз. Эжийн нуур).

Таблица 2

Катионно-анионный состав вод исследуемых озер, мг/дм³

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

По катионному составу преобладают ионы натрия, его концентрация варьирует от 408 (оз. Луу нуур) до 25000 мг/дм³ (оз. Эжийн нуур), что в сочетании с высокими значениями ионов карбоната и гидрокарбоната придает щелочной характер воде изучаемых озер. Содержание остальных катионов значительно ниже содержания ионов натрия. Так, концентрация ионов калия колеблется от 24 (оз. Луу нуур) до 2700 мг/дм³ (оз. Эжийн нуур), ионов кальция варьирует от 16,00 (оз. Луу нуур) до 3000 мг/дм³ (оз. Эжийн Нуур), ионов магния – в пределах 38,4 (оз. Луу нуур) – 2400 мг/дм³ (оз. Эжийн нуур).

Содержание органического углерода в донных осадках определено в 9 пробах из 5 озер: Бус нуур'12, Сахюрта, Шабхалантын нуур, Тоссон (1, 2 и 3 точки) и Улянсун (1, 2 и 3 точки) (рис.). Максимальное содержание органического углерода зафиксировано в донных осадках озера Бус нуур'12 – 1,10%, минимальное – в оз. Тоссон (3 точка) – 0,07%.

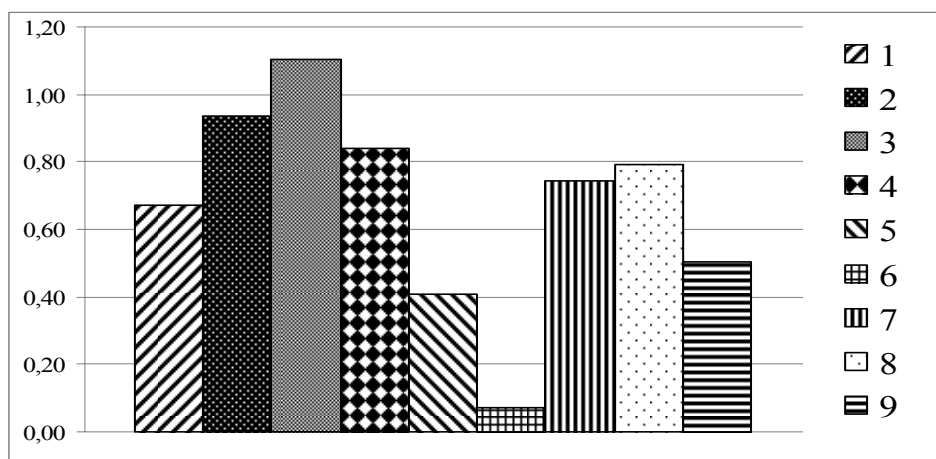


Рис. 1. C_{орг} в донных осадках исследуемых озер, %. 1 – Сахюрта; 2 – Шабхалантын нуур; 3 – Бус нуур'12; 4 – Тоссон 1; 5 – Тоссон 2; 6 – Тоссон 3; 7 – Улянсун 1; 8 – Улянсун 2; 9 – Улянсун 3.

Наличие органических и минеральных веществ в воде и донных отложениях озер благоприятствует широкому распространению различных физиологических групп микроорганизмов. В воде и донных отложениях озер изучено распространение аэробных и анаэробных гидролитических бактерий. Максимальная численность протеолитических бактерий в водной толще составляла 10⁷ кл/мл, в донных осадках – 10⁹ кл/мл. Численность амилитических бактерий достигала 10⁷ кл/мл, целлюлолитических – 10⁶ кл/мл. Полученные данные о численности органотрофных бактерий свидетельствуют об активном участии микробного сообщества в деструкции органического вещества в аэробных и анаэробных условиях.

Таким образом, изученные минеральные озера Монгольского плато невелики по площади и мелководны. Для исследуемых озер характерна различная минерализация (0,2-17,5 г/дм³) и щелочные значения pH (7,3-9,9). Изучение гидрохимических характеристик позволяет выявить, что в воде исследуемых водоемов преобладают ионы натрия, хлора и сульфата.

Микробиологические исследования показывают, что в изученных озерах Монгольского плато широко распространены алкалофильные бактерии-деструкторы, чья геохимическая деятельность влияет на формирование состава вод и донных отложений озер.

Литература

1. Намсараев Б.Б., Бархутова Д.Д., Хахинов В.В. Полевой практикум по водной микробиологии и гидрохимии: метод. пособие. – М.-Улан-Удэ: Изд-во Бурят. гос. ун-та, 2006. – 68 с.
2. Алекин О.А., Семенов А.Д., Скопинцев Б.А. Руководство по химическому анализу вод суши. – Л.: Наука, 1973. – С.56-82.
3. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. – М.: Наука. – С. 39-58.
4. Практикум по микробиологии / отв. редактор А.И. Нетрусов. – М.: Академия, 2005. – 608 с.
5. Эколого-микробиологическая характеристика некоторых минеральных озер Забайкалья и Монголии / Е.Ю. Абидуева, Жи Чжао, В.А. Суворова, Т.Б. Самбуева // Вестник Бурятского госуниверситета. – № 3. – 2013. – С. 30-33.

Абидуева Елена Юрьевна, доктор биологических наук, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, e-mail: abidueva_l@mail.ru

Суворова Валентина Андреевна, аспирант, Бурятский госуниверситет.

Хахинов Вячеслав Викторович, доктор химических наук, профессор, Байкальский институт природопользования СО РАН.

Лисин Ванг, профессор, Университет Внутренней Монголии, 010021, Хух-Хото, ул. Западного университета, 235, Китай.

Джингу Ли, профессор, Университет Внутренней Монголии, 010021, Хух-Хото, ул. Западного университета, 235, Китай.

Abidueva Elena Yurievna, doctor of biological sciences, senior research scientist, Laboratory of Microbiology Institute of General and Experimental Biology SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6.

Suvorova Valentina Andreevna, postgraduate student, Buryat state university, 670000, Ulan-Ude, Smolina St., 24.

Khakhinov Vyacheslav Viktorovich, doctor of chemical science, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy St., 6.

Lixin Wang, professor, Inner Mongolia University, 010021, Huhhot, West University Str., 235, China.

Jingyu Li, professor, Inner Mongolia University, 010021, Huhhot, West University Str., 235, China.

УДК 579.68

© С.Б. Басагаев, Б.Б. Батоболотова, З.Б. Намсараев

ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЙ ТЕМПЕРАТУРЫ В СОДОВО-СОЛЕНОМ ОЗ. ХИЛГАНТА (ЮГО-ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-04-31187-мол_а.

Температура воды и донных отложений является одним из важных факторов среды и влияет на химические и биологические процессы. Изучены межгодовые, сезонные и суточные изменения температуры в оз. Хилганта. Температура в илу изменяется от -27°C до $+32^{\circ}\text{C}$.

Ключевые слова: содово-соленое озеро, влажный и засушливый периоды, температура.

S.B. Basagaev, B.B. Batobolotova, Z.B. Namsaraev

DINAMICS OF TEMPERATURE CHANGES IN SODA-SALINE LAKE KHILGANTA (SOUTH-EASTERN ZABAİKALIE)

The temperature of water and sediments is one of the important environmental factors and it influences the chemical and biological processes. The interannual, seasonal and daily temperature changes were studied in Lake Khilganta. The mud temperature of Lake Khilganta varies from -27°C to $+32^{\circ}\text{C}$.

Keywords: soda-saline lake, damp and droughty periods, temperature.

Оз. Хилганта, расположенное Юго-Восточном Забайкалье, является объектом длительных гидрохимических и микробиологических исследований [1-3]. Многолетние наблюдения показали, что водный режим озера зависит от атмосферных осадков. С 1999 г. оно периодически высыхает, что связано со снижением годовой суммы атмосферных осадков в регионе [4]. С 2012 г. в регионе наблюдается окончание 12-летнего цикла засухи и начало «влажной» фазы.

Цель работы – изучение межгодовых, сезонных и суточных изменений температуры в оз. Хилганта в переходный от засушливого во влажный период.

Объект и методы исследования

Объектом наших исследований являлось содово-соленое оз. Хилганта, расположенное между реками Ага и Онон (Агинский округ) [2]. Непосредственно на месте отбора проб измеряли температуру, рН и минерализацию воды. Измерение температуры воды проводили сенсорным электротермометром Prima (Португалия), рН потенциометрически с помощью портативного рН-метра рНер2 (Португалия), общую минерализацию воды – портативным рефрактометром Master PM (Atago, Япония).

Во время экспедиции на оз. Хилганта 5 апреля 2012 г. были установлены 3 автоматических датчика температуры Thermochron IButton (Maxim Integrated (США)), которые вели съемку больше года. Контрольный датчик был установлен на берегу, на глубине 1 см под почвой (Хилганта почва). Два датчика – в середине озера в илу на глубине 1 см (точка 1 – Хилганта озера 1, точка 2 – Хилганта озера 2). Расстояние между датчиками составляло 4 м. В момент установки датчиков вода в озере отсутствовала. Дно озера было покрыто коркой солей.

Результаты и обсуждение

Краткая физико-химическая характеристика озера за период исследования представлена на таблице 1. Температура воды озера в этот период варьировала от 13 до 22°C . Значения рН находились в щелочной области (9,2-10). Минерализация воды была равна 6,4-30 г/л.

Таблица 1

Физико-химические показатели воды оз. Хилганта

| Дата | Глубина воды, см | Тип пробы | T, °C | pH | Минерализация, г/л |
|---------------|------------------|-------------|-------|-----|--------------------|
| 5.04. 2012 г. | 0 | сухая корка | 6 | | |
| 11.07.2012 г. | 26 | вода | | 9,2 | 6,4 |
| 17.07.2012 г. | 20 | вода | 22 | 9,2 | 7,7 |
| 30.07.2012 г. | 28 | вода | | 9,2 | 6,4 |
| 10.09.2013 г. | 30 | вода | 13 | 10 | 30 |

Резко-континентальный климат Забайкалья определяет значительные суточные и годовые колебания температуры воздуха. Период проведения исследований совпал с переходом от сухой фазы к водной. Выпадение значительных количеств атмосферных осадков летом 2013 г. привело к резкому увеличению увлажненности территории и обводненности озера. Зима в Юго-Восточном Забайкалье в период исследования (2012-2013 гг.) была малооблачной и сухой, осадков выпало немного. Температура в илу января в эти годы изменялась от -12°С до -27°С. Летние месяцы были теплыми и дождливыми. Температура в илу июля 2012 и 2013 гг. колебалась от +13 до 31°С, однако в некоторые дни жара достигала 35-40°С.



Рис. 1. Температура ила оз. Хилганта и почвы на побережье

В летнее время максимальная температура в илу доходила до 36°С. В зимнее время температура в озере снижалась до -25°С, а на берегу – до -15°С. Вероятно, на берегу датчики были прикрыты снегом, который работает как термоизолятор. Весна 2013 г. была холоднее, температура опускалась до -10°С, тогда как весной 2012 г. минимальная температура была равна -5,5°С (табл. 2). К концу весеннего сезона температура поднималась в 2013 г. до +8,6°С, до +16°С в 2012 г. Максимальные и минимальные температуры в летние периоды 2012 г. и 2013 г. достигали +30,3°С и +10,3°С соответственно. Осенью 2012 г. температура ила в озере опускалась до -9°С. Максимальная температура в илу была равна +12,6°С. Зимой 2012-2013 гг. минимальная температура ила была равна -25°С, максимальная температура -16°С.

Минимальные и максимальные значения температуры по месяцам представлены в табл. 3. В мае наблюдается переход температуры в илу в положительные значения, а в октябре – в минусовые. Максимальная температура (+31°С) была измерена в 2012 г. в июле, в 2013 г. – в июне (+32°С).

Весной за сутки температура изменялась от минусовых до положительных. Так, 15 апреля 2012 г. – от -6°С, которая измерена в 2:00 ч, до +2°С в 11:00 (рис. 4 А). Летом суточный ход температуры достигал значений: 15 июля 2012 г. температура поднималась от +14°С (23:00 ч) до +31°С в 14:00 ч (рис. 4 Б). Осенью суточный ход температуры варьировал от плюсовых днем до минусовых ночью (рис. 4 В). Зимой температура в илу практически не менялась, небольшое повышение температуры наблюдалось в дневное время (рис. 4 Г).

Таким образом, проведенные исследования позволили изучить динамику изменений температуры в донных отложениях оз. Хилганта. Температура в илу оз. Хилганта изменялась от -27°С до +32°С. Максимальная температура в илу (+32°С) отмечена 24.06.2013 г. Минимальная температура (-27°С) зафиксирована 14.01.2013 г. В 2012 г. положительные дневные температуры наблюдались с 21 апреля по 12 октября 2012 г., а в 2013 г. – с 25 апреля по 10 сентября. Положительные ночные температуры отмечены с 29 апреля по 4 октября 2012 г., в 2013 г. с 30 апреля по 10 сентября.

Таблица 2

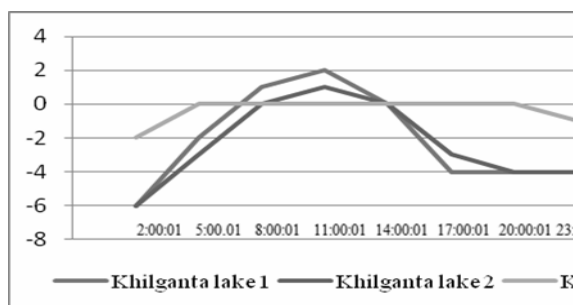
Сезонные колебания температуры ила в озере (°C)

| Сезон | Год | Хилганта 1 | | Хилганта 2 | |
|-------|-----------|------------|-------------|------------|-------------|
| | | Мин. темп. | Макс. темп. | Мин. темп. | Макс. темп. |
| Весна | 2012 | -5,5 | +16 | -4 | +12 |
| Лето | 2012 | +10,3 | +30,3 | +11 | +28,3 |
| Осень | 2012 | -9 | +12 | -6,6 | +12,6 |
| Зима | 2012-2013 | -25 | -16 | -21,3 | -14,6 |
| Весна | 2013 | -9,3 | +8,6 | -10 | +5,3 |
| Лето | 2013 | +10,3 | +30 | +11,6 | +28,6 |

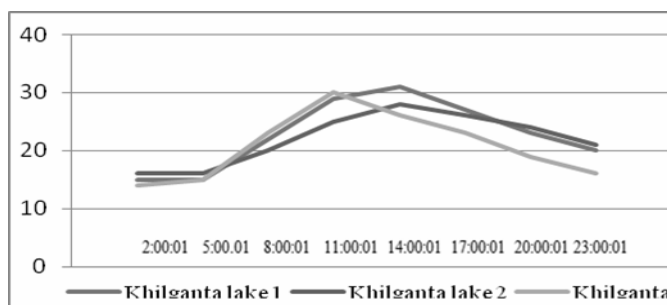
Таблица 3

Колебания температуры ила в озере по месяцам (°C)

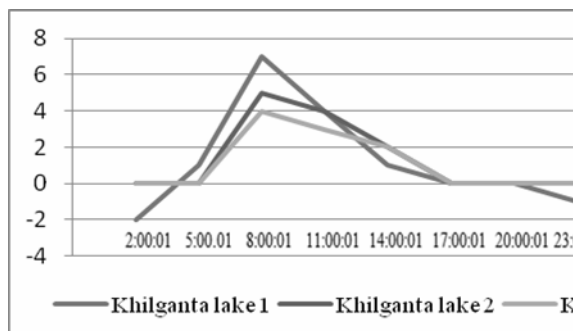
| Месяцы | Год | Хилганта 1 | | Хилганта 2 | |
|----------|------|------------|----------|------------|----------|
| | | Минимум | Максимум | Минимум | Максимум |
| Апрель | 2012 | -9 | 11 | -8 | 7 |
| Май | 2012 | -2 | 21 | 0 | 17 |
| Июнь | 2012 | 8 | 30 | 8 | 29 |
| Июль | 2012 | 13 | 31 | 15 | 28 |
| Август | 2012 | 10 | 30 | 10 | 28 |
| Сентябрь | 2012 | 0 | 24 | 3 | 23 |
| Октябрь | 2012 | -10 | 16 | -9 | 15 |
| Ноябрь | 2012 | -17 | -4 | -14 | 0 |
| Декабрь | 2012 | -25 | -15 | -21 | -12 |
| Январь | 2013 | -27 | -17 | -23 | -17 |
| Февраль | 2013 | -23 | -16 | -20 | -15 |
| Март | 2013 | -18 | -4 | -17 | -9 |
| Апрель | 2013 | -10 | 14 | -11 | 6 |
| Май | 2013 | 0 | 16 | -2 | 19 |
| Июнь | 2013 | 5 | 32 | 8 | 31 |
| Июль | 2013 | 13 | 29 | 14 | 27 |
| Август | 2013 | 13 | 29 | 13 | 28 |
| Сентябрь | 2013 | 3 | 24 | 3 | 14 |



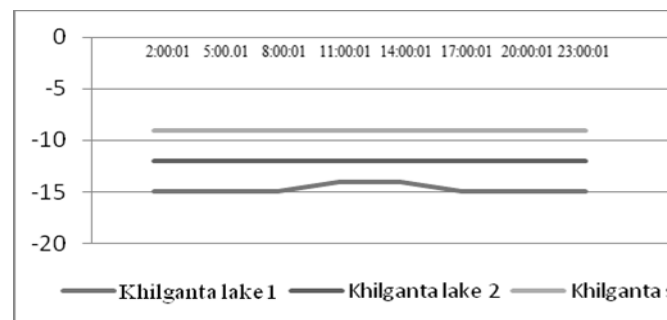
А



Б



В



Г

Рис. 2. Суточная температура воды в озере и почве А – 15 апрель 2012 г., Б – 15 июль 2012 г., В – 15 октябрь 2012 г., Г – 15 декабрь 2012 г.

Полученные результаты показывают, что повышение температуры в илу в конце марта – начале апреля благоприятствует деятельности микроорганизмов донных отложений в теплый период года. Положительная температура в илу сохраняется до конца октября – начала ноября. Микробное сообщество оз. Хилганта с конца марта до начала ноября активно участвует в процессах продукции и деструкции органического вещества и трансформации биогенных элементов в озере.

Литература

1. Солоноватые и соленые озера Забайкалья: гидрохимия и биология / отв. ред. Б.Б. Намсараев. – Улан-Удэ: Изд-во Бурят. гос. ун-та, 2009. – 340 с.
2. Водный режим и изменение гидрохимических показателей щелочного соленого озера Хилганта (Юго-Восточное Забайкалье) / З.Б. Намсараев и др. // Водные ресурсы. – 2010. – Т. 37. – № 4. – С. 477–483.
3. Динамика гидрохимических и микробиологических показателей озера Хилганта (Юго-Восточное Забайкалье) / Д.Д. Цыренова и др. // Вестник Бурятского государственного университета. – 2011. – № 4. – С. 239-246.
4. Обязов В.А. Изменения температуры воздуха и увлажненности территории Забайкалья и приграничных районов Китая // Природоохранное сотрудничество Читинской области (РФ) и Автономного района Внутренняя Монголия (Китай) в трансграничных экологических районах: материалы науч.-практ. конф. – Чита, 2007. – С. 247-250.

Басагаев Соил Баирович, аспирант кафедры общей и экспериментальной биологии, Бурятский государственный университет, e-mail: basagaev_soil@mail.ru

Батоболотова Бадарма Баировна, аспирант, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, e-mail: badarma 81@mail.ru

Намсараев Зоригто Баирович, кандидат биологических наук, лаборатория экологии и геохимической деятельности микроорганизмов, Институт микробиологии РАН, e-mail: zorigto@mail.ru

Basagaev Soil Bairovich, postgraduate student, Buryat state university, e-mail: basagaev_soil@mail.ru

Batobolotova Badarma Bairovna, postgraduate student, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, e-mail: badarma 81@mail.ru

Namsaraev Zorigto Bairovich, candidate of biological science, research scientist, Institute of Microbiology RAS, e-mail: zorigto@mail.ru

УДК 551.481.1

© **Е.Ю. Абидуева, О.П. Дагурова, В.П. Гаранкина, Г.Б. Самбуева**

СЕЗОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ОЗ. ГУСИНОЕ (ЗАПАДНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 98081 р_сибирь_а

Представлены результаты физико-химического и микробиологического исследования оз. Гусиное по сезонам. Изучена общая численность сапрофитных бактерий.

Ключевые слова: рН, минерализация, сапрофиты

E.Yu. Abidueva, O.P. Dagurova, V.P. Garankina, G.B. Sambueva

SEASONAL CHANGES OF THE PHYSICO-CHEMICAL AND MICROBIOLOGICAL PARAMETERS OF LAKE GUSINOYE (WESTERN TRANSBAIKALIA)

The results of the physico-chemical and microbiological researches of lake Gusinoye are presented. The total number of saprophytic bacteria was studied

Keywords: pH, mineralization, saprophytic bacteria

В Бурятии широко распространены многочисленные озера различного происхождения и химического состава. Среди водоемов Забайкалья оз. Гусиное является самым большим по объему водной массы и важнейшим по интенсивности водохозяйственного использования [1].

Цель работы – изучение динамики физико-химических параметров воды озера Гусиное и распространения в нем сапрофитных бактерий-деструкторов органического вещества (ОВ).

Объекты и методы

Оз. Гусиное расположено в тектонической впадине между хребтами Хамбинским на северо-западе и Моностой на юго-востоке. Озеро представляет собой водоем, вытянутый с юго-запада на северо-восток. Берега местами обрывистые, особенно восточные, местами низкие и пологие, что характерно для западного, северного и южного побережий. Площадь водного зеркала составляет 164 км², глубина до 28 м. Длина озера около 25 км, максимальная ширина 8,5 км [1]. Основным источником питания являются поверхностные воды (грунтовое питание имеет подчиненное значение) [2]. Пробы воды и донных осадков для исследований отбирали в стерильную посуду. Кислотность среды (рН) измеряли прибором рН/ЕС/TDS Waterproof family (Италия), значения общей минерализации – тестер-кондуктометром TDS-4 (Сингапур).

Определение общей численности микроорганизмов в воде проводили общепринятым методом [3].

Результаты и обсуждение

Отбор проб для проведения исследований осуществляли по сезонам с марта по сентябрь 2013 г. в трех точках озера (табл. 1).

Таблица 1

Сезонная динамика физико-химических показателей воды оз. Гусиное

| Станция | Расположение | Дата отбора проб | T, °C | рН | M, мг/дм ³ |
|-----------|---|------------------|-------|-----|-----------------------|
| Гусиное 1 | Водозабор. Глубина 17 м | 19.03.13 | 5,1 | 7,6 | 238 |
| | | 16.05.13 | 11,9 | 8,6 | 302 |
| | | 27.07.13 | 18,6 | 8,6 | 230 |
| | | 30.09.13 | 11,3 | 8,2 | 227 |
| Гусиное 2 | Озеро, в 400 м от впадения канала. Глубина 3,9 м | 19.03.13 | 4,8 | 8,9 | 228 |
| | | 16.05.13 | 10,5 | 8,3 | 243 |
| | | 27.07.13 | 23,5 | 8,5 | 218 |
| | | 30.09.13 | 14,2 | 7,9 | 230 |
| Гусиное 3 | Напротив п. Бараты, в 100 м от берега. Глубина 2,2 м | 19.03.13 | 3,4 | 8,3 | 245 |
| | | 16.05.13 | 9,9 | 8,4 | 259 |
| | | 27.07.13 | 23,1 | 8,6 | 249 |
| | | 30.09.13 | 11,6 | 7,8 | 227 |

Температура воды в оз. Гусиное в разные сезоны года колебалась в пределах от +3,4°C (в марте) до +23,5°C (в июле). Значения рН воды находились в щелочной области и варьировали от 7,6 до 8,9. Концентрация солей варьировала от 218 до 310 мг/дм³. На протяжении всего зимнего периода 2012-2013 гг. на озере установился ледостав. Ранней весной с увеличением солнечной активности повышалась дневная температура воздуха до невысоких плюсовых значений, ночью по-прежнему сохранялась низкая температура. В этот период – со второй половины марта, до начала вскрытия озера ото льда, начинался подледный прогрев воды. Проникновение солнечных лучей через ледовый покров вызывало повышение температуры поверхностных слоев воды и в середине марта 2013 г. температура воды в разных точках исследования колебалась от +3,4 до +5,1°C. С началом подледного прогрева значения рН изменялись от 7,6 до 8,9, минерализации – от 228 до 245 мг/дм³. После схода льда вода и донные осадки озера продолжали прогреваться, и в мае температура воды достигла +11,9°C. В этот период отмечено повышение минерализации до максимального значения 302 мг/дм³.

Первые месяцы лета (июнь-июль) характеризовались высокой сухостью воздуха и малым количеством осадков, что влияло на физико-химические показатели воды. В этот период вода в озере прогревалась до максимальных значений. В июле температура воды повысилась до +23,5°C. В этот период отмечено понижение минерализации воды до минимального значения 218 мг/дм³. Осенью – в сентябре-ноябре 2013 г., установилась сухая ветреная без осадков погода с высокой солнечной активностью. В конце сентября температура воды понизилась до +11°C, рН до 7,8, значения минерализации воды колебались от 227 до 230 мг/дм³. С начала октября в ночное время наблюдалось образование тонкого слоя льда, который таял в дневное время. В конце ноября озеро полностью покрылось льдом. С наступлением зимы цикл озерных фаз повторялся.

В воде оз. Гусиное изучена общая численность сапрофитных бактерий, участвующих в разложении органического вещества (табл. 2). Ранней весной в воде отмечена довольно высокая их численность (от 3500 до 8900 кл/мл). Максимальные численности сапрофитов обнаружены поздней весной (до 147 тыс. кл/мл) и летом (до 55 тыс. кл/мл). Осенью численность понизилась до минимальных значений (294 кл/мл) за весь период исследований.

Таблица 2

Численность сапрофитных бактерий в воде оз. Гусиное, кл/мл

| Станция | март 2013 | май 2013 | июль 2013 | сентябрь 2013 |
|-----------|-----------|----------|-----------|---------------|
| Гусиное 1 | 7300 | 1900 | 55000 | 294 |
| Гусиное 2 | 8900 | 66000 | 7700 | 1617 |
| Гусиное 3 | 3500 | 147000 | 900 | 905 |

Литература

1. Пронин Н.М. Экология озера Гусиное. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 1994. – 196 с.
2. Гидрохимические и микробиологические характеристики Гусино-Убукунских водоемов / В.В. Хахинов и др. // Водные ресурсы. – 2003. – Т. 32, № 1. – С. 79-84.
3. Романенко В.И., Кузнецов С.И. Экология микроорганизмов пресных водоемов. – Л.: Наука, 1974. – 194 с.

Абидуева Елена Юрьевна, доктор биологических наук, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, e-mail: abidueva_l@mail.ru

Дагурова Ольга Павловна, кандидат биологических наук, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН.

Гаранкина Валентина Петровна, кандидат биологических наук, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН.

Самбуева Гунзен Бадмаевна, магистрант, Бурятский госуниверситет.

Abidueva Elena Yurievna, doctor of biological sciences, senior research scientist, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, e-mail: abidueva_l@mail.ru.

Dagurova Olga Pavlovna, candidate of biological sciences, senior research scientist, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS.

Garankina Valentina Petrovna, candidate of biological sciences, senior research scientist, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS.

Sambueva Gunzen Badmaevna, graduate student, Buryat State University.

УДК 579.26

© Е.Ц. Дамбинова, Т.Г. Банзаракцаева, Д.Д. Бархутова, В.В. Хахинов

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХОЛОДНОГО ИСТОЧНИКА БУКСЫХЕН (СЕВЕРНОЕ ПРИБАЙКАЛЬЕ)

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 12-05-00871-а и интеграционного проекта СО РАН №5

Изучены многолетние физико-химические показатели в холодном источнике Буксыхен. Вода в источнике является холодной слабоминерализованной, слабощелочной. Исследуемые параметры остаются стабильными.

Ключевые слова: гидрохимия, холодные источники.

E.Ts. Dambinova, T.G. Banzaraktsaeva, D.D. Barkhutova, V.V. Khakhinov

PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF COLD SPRING BUKSYKHEN (NORTHERN PRIBAIKALIE)

Physico-chemical parameters of many years were studied in the cold spring Buksykhén. The water of the spring is cold, slightly alkaline, brackish. Investigated parameters remain stable.

Keywords: hydrochemistry, cold springs.

На территории Бурятии широко распространены холодные минеральные источники [1]. Воды этих источников представляют собой сложные многокомпонентные растворы, химический и микрокомпонентный состав которых определяется составом пород, протекающими физико-химическими процессами и геохимическим характером среды. Изучение холодных минеральных источников Северного Прибайкалья носит эпизодический характер.

Цель работы – провести анализ многолетних исследований физико-химических параметров воды холодного минерального источника Буксыхен (Северное Прибайкалье).

Объекты и методы исследования

Объектом исследования был источник Буксыхен, расположенный в 10 км от с. Барагхан Курумканского района Республики Бурятия. Выходы источника расположены под крутым скальным выступом. Каждый из 5 ключей имеет свои названия: «сердечный», «желудочный», «щитовидный», «глазной», «печеночный». Дебит источника составляет 3-4 л/сек [2]. Источник активно используется населением для отдыха и лечения.

Отбор проб воды и ила проводили осенью 1999 г., зимой 2006 г., осенью и зимой 2013 г. Физико-химические параметры воды измеряли *in situ* с помощью портативных приборов: температуру – сенсорным электротермометром Prima (Португалия), значения общей минерализации – тестер-кондуктометром TDS-4 (Сингапур). Содержание карбонатов, гидрокарбонатов определяли титрованием, органического углерода ($C_{орг}$) в исследуемых источниках определяли по методу Тюрина в модификации Никитина [3]. Общая щелочность, общая жесткость и концентрация анионов и катионов в минеральных водах были определены при помощи титриметрического метода [4].

Результаты исследования и обсуждение

Температура воды в источнике независимо от сезона была достаточно постоянной – от 3,1 до 4°C (табл. 1). Вода характеризовалась щелочными значениями pH, которые варьировали в пределах 7,4-8,6. Окислительно-восстановительный потенциал в осенний период был выше, чем зимой – до +340 мВ и до +165 мВ соответственно. Минерализация изменялась незначительно, но наблюдалась тенденция к ее уменьшению в зимний период. Содержание гидрокарбонатов составляло 45-56 мг/дм³. Карбонат-ионы не были зафиксированы, что характерно для вод с низкой щелочностью. Проведенный анализ на содержания ионов сульфида в водах исследуемого источника показал их отсутствие. Определение органического углерода в осадках выявило их низкую концентрацию (0,23-0,54%), что вероятно связано со структурой осадков. Осадки в основном были представлены смесью камней и песка.

В воде источника зафиксирован кислород, его содержание составило 9,05 мг/дм³ [5]. Был определен химический состав воды, приведенный в таблице 2. В анионном составе ведущим являлся кремний. Его концентрация в разных выходах варьировала от 100,36 до 129,53 мг/дм³ [5]. Вода исследованных источников содержала невысокие концентрации сульфат- (10 мг/дм³) и хлорид-ионов (5 мг/дм³). Общая жесткость воды не превышает 1,06 мг-экв/дм³. Концентрация ионов кальция и магния была низкой и составляла 13,6-14,98 мг/дм³, 2,38-2,6 мг/дм³ соответственно. Содержание остальных компонентов незначительно [5].

По результатам исследования химического состава вод источника Буксыхен была проведена типизация воды (табл. 3).

Таблица 1

Физико-химическая характеристика источников Буксыхен

| Источник | Дата отбора | pH | Eh, мВ | M, мг/дм ³ | T, °C | HCO ₃ ⁻ , мг/дм ³ | CO ₃ ²⁻ , мг/дм ³ | HS ⁻ , мг/дм ³ | C _{орг} , % |
|--------------|-------------|------|--------|-----------------------|-------|--|--|--------------------------------------|----------------------|
| «Желудочный» | 30.09.99 | 7,4 | +340 | - | 3,8 | - | - | н.о. | - |
| | 02.06 | 7,5 | - | - | 3,9 | 54,9 | - | н.о. | - |
| | 06.10.13 | 8,21 | +256 | 53 | 4 | 47 | н.о. | н.о. | 0,50 |
| | 30.12.13 | 8,28 | +145 | 68 | - | - | - | н.о. | - |
| «Сердечный» | 02.06 | 7,7 | - | - | 3,9 | 54,9 | - | н.о. | - |
| | 06.10.13 | 8,40 | +247 | 54 | 4 | 46 | - | н.о. | 0,27 |
| | 30.12.13 | 8,42 | +155 | 49 | - | - | - | н.о. | н.о. |
| «Щитовидный» | 02.06 | 7,5 | - | - | 3,8 | 54,9 | н.о. | н.о. | н.о. |
| | 06.10.13 | 8,18 | +253 | 55 | 4 | 45 | н.о. | н.о. | 0,23 |
| | 30.12.13 | 8,16 | +142 | 48 | - | - | н.о. | н.о. | н.о. |
| «Печеночный» | 02.06 | 8,2 | - | - | 3,1 | 54,9 | н.о. | н.о. | н.о. |
| | 06.10.13 | 8,24 | +258 | 51 | 4 | 49 | н.о. | н.о. | 0,54 |
| | 30.12.13 | 8,43 | +146 | 47 | - | - | н.о. | н.о. | н.о. |
| «Глазной» | 02.06 | - | - | - | - | - | - | н.о. | н.о. |
| | 06.10.13 | 8,60 | +185 | 61 | 4 | 56 | н.о. | н.о. | 0,35 |
| | 30.12.13 | 8,43 | +165 | 52 | - | - | - | н.о. | н.о. |

н.о. – не обнаружено; «-» – не определялось

Таблица 2

Химический состав воды источника Буксехен, максимальные значения, мг/дм³

| Определяемый показатель | 1999 г. | 2006 г. |
|-------------------------|---------|---------|
| Общая щелочность* | 1,0 | - |
| Общая жесткость* | 0,9 | 1,06 |
| Хлориды | 5,0 | - |
| Сульфаты | 10,0 | - |
| Аммоний | - | 0,09 |
| Кремниевая кислота | - | 129,53 |
| Полифосфаты | - | < |
| Железо (общ) | - | 0,11 |
| Кальций | 13,6 | 14,98 |
| Магний | 2,6 | 2,38 |
| Натрий+калий | 10,6 | - |

«-» – не определяли * – мг-экв/дм³ < – ниже предела обнаружения использованными методами

Таблица 3

Типизация воды источника Буксехен

| Формула Курлова | Тип воды |
|---|---|
| HCO ₃ 72SO ₄ 16Cl11 | Слабоминерализованная Гидрокарбонатная Кальциевая |
| Ca51(Na+K)32Mg13 | |

Таким образом, наши исследования физико-химических параметров показали, что воды источника Буксехен являются холодными, слабоминерализованными (до 0,1 г/дм³), слабощелочными. По показателям общей жесткости вода этих источников очень мягкая, что обусловлено невысокой концентрацией в них ионов кальция и магния. По анионному составу воды этих источников гидрокарбонатные, а по катионному – кальциевые. Анализ межгодовых измерений не выявил значительных колебаний физико-химических показателей, что свидетельствует о стабильности данной экосистемы.

Литература

1. Атлас Забайкалья (Бурятская АССР и Читинская область). – М.-Иркутск: Управление геодезии и картографии, 1967. – С. 25-75.
2. Водные системы Баргузинской котловины / Б.Б. Намсараев и др. – Улан-Удэ: Изд-во Бурят. гос. ун-та, 2007. – 152 с.
3. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. – М.: Наука, 1980. – 487 с.
4. Алексин О.А., Семенов А.Д., Скопинцев Б.А. Руководство по химическому анализу вод суши. – Л.: Гидрометеиздат, 1973. – 269 с.
5. Гидрохимическая характеристика и описание цианобактериальных матов источников Северного Прибайкалья / Г.С. С. Доржиева и др. // Вестник Бурятского госуниверситета. – 2007. – №3. – 129-132 с.

Дамбинова Екатерина Цыдыпжаповна, аспирант, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН.

Банзарактаева Туяна Геннадьевна, кандидат биологических наук, научный сотрудник, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН.

Бархутова Дарима Дондоковна, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН.

Хахинов Вячеслав Викторович, доктор химических наук, профессор, Байкальский институт природопользования СО РАН, e-mail: khakhinov@mail.ru.

Dambinova Ekaterina Tsydipzhapovna, postgraduate student, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS.

Banzaraktsaeva Tuyana Gennadyevna, candidate of biological sciences, senior researcher, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS.

Barkhutova Darima Dondokovna, candidate of biological sciences, senior researcher, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS.

Khakhinov Vyacheslav Victorovich, doctor of chemical sciences, professor, Baikal Institute of Nature Management SB RAS, e-mail: khakhinov@mail.ru.

УДК 551.481

© С.М. Базаров, И.А. Павлов, В.П. Гаранкина

ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА Р. ХАРАА (МОНГОЛИЯ)

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-05-92227

Проведены гидрохимические и микробиологические исследования в воде и донных осадках р. Хараа. Общая численность микроорганизмов в осадках, представленных илами, варьировала от $1,2 \cdot 10^6$ - $2,9 \cdot 10^6$ кл/мл, в воде численность была на порядок ниже и составляла $4,6 \cdot 10^4$ - $1,1 \cdot 10^5$ кл/мл.

Ключевые слова: общая численность микроорганизмов, бактерии-деструкторы, растворенный кислород.

S.M. Bazarov, I.A. Pavlov, V.P. Garankina

HYDROCHEMICAL AND MICROBIOLOGICAL CHARACTERISTICS OF THE HARAA RIVER (MONGOLIA)

Hydrochemical and microbiological researches in the water and sediments of the Haraa river were carried out. The total number of microorganisms in the sediments varied from $1,2 \cdot 10^6$ - $2,9 \cdot 10^6$ cells/ml, in the water this number was much lower and it reached $4,6 \cdot 10^4$ - $1,1 \cdot 10^5$ cells/ml.

Keywords: the total number of microorganisms, bacteria-destructors, dissolved oxygen.

Река Хараа является притоком р. Орхон – правого притока р. Селенга. Площадь водосбора р. Хараа равна 15050 км^2 , длина составляет 291 км [1]. Важнейшим компонентом биоты являются микроорганизмы, играющие непосредственную роль в ее функционировании и в формировании микробного сообщества. Гидрохимические показатели определяют развитие микроорганизмов, участвующих в круговороте веществ и энергии. Важным показателем в экологической характеристике микробных сообществ является общая численность микроорганизмов, которая показывает активность микроорганизмов в воде и осадках [2-3].

Цель исследования – определение физико-химических показателей и общей численности микроорганизмов в воде и осадках р. Хараа.

Методы исследования

Пробы воды и осадков для исследования были отобраны в августе 2013 г. В полевых условиях с помощью портативных приборов определяли физико-химические параметры воды в местах отбора проб. Значения pH и температуры вычисляли pH-метром ИТ-1101, предварительно откалиброванным по стандартным растворам. Для определения общей численности микроорганизмов (ОЧМ) в воде 20 мл пробы воды пропускали через мембранные нитроцеллюлозные фильтры (диаметр пор $0,22 \text{ мкм}$) на фильтровальной установке. Для ОЧМ в осадках готовили суспензию (1 г ила в 100 мл безбактериальной воды). Суспензию гомогенизировали на установке УЗДН 2 мин. при частоте 22 кГц и фильтровали, затем просматривали на микроскопе Axiostar Plus («ZEISS», Германия) при увеличении $1,25 \times 10 \times 100$ в 20 полях зрения. Площадь поля зрения – $3,14 \times 10^4 \text{ мкм}^2$. Подсчет общей численности производили по известной методике.

Численность бактерий в 1 г сырого грунта рассчитывали по формуле:

$$N = n \cdot K \cdot A / V,$$

где N – численность бактерий; n – среднее число бактерий в одном поле зрения; K – отношение фильтрующей площади фильтра S (мкм) к просчитываемой площади поля зрения s (мкм); V – объем профильтрованной суспензии (мл); A – множитель для пересчета численности бактерий из разведения на 1 г.

Учет численности жизнеспособных клеток органотрофных бактерий проводили на среде РПА 1:10 глубинным посевом. Инкубация происходила при 30°C в течение 3 суток [4].

Результаты и обсуждение

Для определения условий среды обитания микроорганизмов были проведены измерения физико-химических параметров воды (табл. 1). Температура воды при отборе составляла $15-24^\circ\text{C}$. Значения pH находились в слабощелочной области. Высокое значение температуры у истока реки связано с малым количеством воды и скоростью течения, а значение pH 9,3 – с подземным источником воды. В целом по всем точкам отбора воды значение pH соответствует речным водам (6,5-8,5) [5]. Приведены значения содержания растворенного кислорода в воде, которые колеблются $7,17-9,19 \text{ мг/л}$, что соответствует норме.

Таблица 1

Физико-химическая характеристика воды р. Хараа

| № пробы | Место отбора пробы | Т°С | рН | Растворенный кислород (РК), мг/л | ОЧМ в воде, кл/мл | ОЧМ в осадках, кл/мл |
|---------|-----------------------------------|-----|-----|----------------------------------|---------------------|----------------------|
| М-1 | Исток р. Хараа | 24 | 9,3 | - | | |
| М-2 | р. Мандал | 20 | 8,0 | 7,45 | 1,7·10 ⁵ | 2,1·10 ⁶ |
| М-3 | р. Сугнэгэр | 12 | 7,4 | 8,98 | 1,1·10 ⁵ | 1,5·10 ⁶ |
| М-4 | Слияние рек Сугнэгэр-Мандал | 17 | 8,0 | 8,47 | 1,6·10 ⁵ | - |
| М-5 | р. Бальдж | 18 | 8,1 | 9,19 | 2,3·10 ⁵ | 2,9·10 ⁶ |
| М-6 | р. Хараа до впадения р. Бальдж | 15 | 7,8 | 8,89 | 2,0·10 ⁵ | 1,6·10 ⁶ |
| М-7 | р. Хараа после впадения р. Бальдж | 16 | 8,0 | 8,81 | 5,6·10 ⁵ | 2,0·10 ⁶ |
| М-8 | р. Хараа, Тунхэл | 20 | 7,2 | 8,68 | 4,3·10 ⁵ | - |
| М-9 | р. Хараа, Зун-Хара | 21 | 7,5 | 7,81 | 8,2·10 ⁵ | - |
| М-10 | р. Хараа, Баянгол | 18 | 7,8 | 7,65 | 2,9·10 ⁵ | 2,8·10 ⁶ |
| М-11 | р. Хараа до впадения в р. Орхон | 22 | 7,7 | 7,38 | 1,8·10 ⁶ | 2,9·10 ⁶ |
| М-12 | р. Орхон до слияния с р. Хараа | 20 | 7,5 | 7,17 | 8,9·10 ⁵ | - |
| М-13 | р. Орхон после слияния с р. Хараа | 19 | 6,6 | 8,30 | 1,7·10 ⁶ | 1,2·10 ⁶ |
| М-14 | р. Орхон, г. Сухэ-Батор | 19 | 7,8 | 7,86 | 4,6·10 ⁴ | - |

«-» – нет данных

В воде и донных осадках р. Хараа была определена общая численность микроорганизмов (ОЧМ). Наибольшее количество бактерий выявлено в устье реки (табл.). Известно, что наибольшая активность микроорганизмов наблюдается в местах поступления и концентрации органического вещества и в приустьевых участках рек. Количественные значения бактерий в воде немного различались, в осадках значения были одного порядка на всех точках отбора. По течению реки численность в воде возрастает, наибольшие значения зафиксированы при слиянии с р. Бальдж, в точках отбора рядом с населенными пунктами Тунхэл и Зун-Хараа. Максимальное количество микроорганизмов определено в точках отбора до и после слияния с р. Орхон. Численность бактерий в воде составляла 46 тыс. – 1,8 млн кл/мл. В осадках, представленных илами, значения колебались 1,2–2,9 млн кл/мл. В целом можно проследить такую закономерность – при высокой численности содержание растворенного кислорода минимально, и наоборот. Снижение концентрации кислорода свидетельствует об изменении биологических процессов в водоеме, об окислении примесей, содержащихся в воде, а также о потреблении растворенного кислорода водными организмами в процессе дыхания. Колебания численности бактерий связаны с гидрологическими и гидрохимическими условиями.

Наличие бактерий-деструкторов – органотрофных бактерий, показывает достаточное поступление легкоокисляемого органического вещества в водоем. Однако численности органотрофов в воде были не высокими и составляли 2-29 тыс. кл/мл, максимальные значения зафиксированы в точках отбора на р. Бальдж (250 тыс. кл/мл) и на р. Орхон после слияния с р. Хараа (550 тыс. кл/мл).

Таким образом, численность микроорганизмов в той или иной точке отбора является производной комплекса условий (наличия питательных веществ, физико-химических параметров). При сравнении микробиологических показателей в воде и осадках видно, что численность бактерий в р. Хараа до и после слияния с р. Орхон, а также в устье р. Хараа была выше по сравнению с другими точками отбора. Содержание кислорода находилось во взаимосвязи с численностью бактерий, при минимальной концентрации растворенного кислорода численность бактерий была высокой.

Литература

1. Мягмаржав Б., Даваа Г. Поверхностные воды Монголии. – Улаанбаатар, 1999. – 135 с.
2. Максименко С.Ю. Микробное сообщество водной толщи на биогеохимическом барьере река Селенга – озеро Байкал // Микробиология. – 2008. – Т.77. – № 5. – С. 660-667.
3. Максимов В.В. Структура микробиоценозов как основа классификации и мониторинга состояния речных и приустьевых локальных экосистем Байкала // Микробиология. – 2002. – Т. 71. – № 5. – С. 690-696.
4. Романенко В.И., Кузнецов С.И. Экология микроорганизмов пресных водоемов. – Л.: Наука, 1974. – 194 с.
5. Намсараев Б.Б., Бархутова Д.Д., Хахинов В.В. Полевой практикум по водной микробиологии и гидрохимии: методическое пособие. – М.-Улан-Удэ: Изд-во Бурят. гос. ун-та, 2006. – 68 с.

Базаров Сокто Мункуевич, аспирант, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН

Павлов Игорь Артурович, кандидат фармацевтических наук, научный сотрудник, Байкальский институт природопользования СО РАН

Гаранкина Валентина Петровна, кандидат биологических наук, младший научный сотрудник, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, e-mail: G_val_82@mail.ru.

Bazarov Sokto Mynkyevich, postgraduate student, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS

Pavlov Igor Arturovich, candidate of pharmaceutical sciences, researcher, Baikal Institute of Nature Management SB RAS

Garankina Valentina Petrovna, candidate of biological sciences, researcher, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, e-mail: G_val_82@mail.ru.

УДК 577.472.(571.5)

© **О.В. Устинова, В.Г. Будагаева**

РАЗВИТИЕ ЦИАНОБАКТЕРИАЛЬНЫХ МАТОВ И КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРОФИЛЛА *A* В ТЕРМАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКАХ АЛЛА И УРО (БУРЯТИЯ) В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 12-04-р_сибирь_а, №12-04-31187-мол_а, Интеграционных грантов СО РАН №№ 5 и 94.

*Исследовано изменение содержания хлорофилла *a* и накопление биомассы при различных гидрохимических условиях среды в термальных источниках Алла и Уро (Бурятия).*

Ключевые слова: *термальные источники, цианобактерии, хлорофилл *a*.*

O.V. Ustinova, V.G. Budagaeva

DEVELOPMENT OF CYANOBACTERIAL MATS AND CHLOROPHYLL *A* CONCENTRATION IN THE THERMAL SPRINGS ALLA AND URO (BURYATIA) DEPENDING ON THE TEMPERATURE

*The change of chlorophyll *a* concentration and the accumulation of biomass under various hydrochemical environmental conditions in the thermal springs Alla and Uro (Buryatia) were investigated.*

Keywords: *thermal springs, cyanobacteria, chlorophyll *a*.*

Цианобактерии являются единственной группой бактерий, содержащих хлорофилл *a*, характерный для фотосинтетических эукариотных организмов [1]. Данные по содержанию хлорофилла *a* дают достаточно полную информацию о функциональной активности микроорганизмов в фитопланктоне, так как они связаны с величинами первичной продукции и биомассой цианобактерий [2].

Цель работы – изучение содержания хлорофилла *a* в цианобактериальных матах термальных источников Бурятии (Алла и Уро) зависимости от температуры.

Объекты и методы исследования

Исследования термальных источников Алла и Уро были проведены в августе 2013 г. Гидротерма Алла имеет несколько выходов у подножия Баргузинского хребта (Курумканский район, Бурятия), Уро – Икатский хребет (Баргузинский район, Бурятия). Пробы для гидрохимических и микробиологических исследований гидротермы Алла были отобраны на 6 станциях, Уро – на 4.

Температуру измеряли сенсорным электротермометром Prita (Португалия). Для определения содержания хлорофилла *a* пробы матов отбирали пробочным сверлом площадью 1 см² и фиксировали глицерином. Содержание хлорофилла *a* (С) определяли спектрофотометрическим методом, основанным на анализе спектра поглощения раствора пигментами [3]. Расчеты производили по формуле:

$$C = 13,9 \text{ ОП}_{665} \cdot V / 1 \cdot l \cdot S \cdot 10,$$

где С – концентрация хлорофилла *a* (мг/м²), V – объем экстракта, мл, S – площадь сверла, см², l – толщина кюветы (1 см.).

При переходе от концентрации хлорофилла *a* к биомассе (Вс), выраженной в единицах углерода, использовали пересчетный коэффициент 15 [4]:

$$Вс = 15 \text{ Chl } a,$$

где Chl *a* – концентрация хлорофилла *a*.

Результаты и обсуждение

Важнейшими факторами, влияющими на рост и распространение микробного сообщества, являются физико-химические показатели среды обитания, в том числе и температура. На выходе источника Алла зафиксирована максимальная температура ($60,5^{\circ}\text{C}$), которая далее по изливу уменьшается (табл.). На станциях, где отмечены высокие значения температуры воды ($57-60^{\circ}\text{C}$), рост и развитие цианобактериальных матов ограничены, развиваются тонкие маты рыхлой структуры. Однако при понижении температуры до $36-41^{\circ}\text{C}$ наблюдается более активное формирование матов, вплоть до образования четырехслойных плотных структур желто-зеленого цвета. Цианобактерии в этих матах развиваются в верхних слоях, а в толще расположены пурпурные и зеленые фотобактерии. При дальнейшем понижении температуры до 34°C встречаются серные маты рыхлой структуры. При смешении термальных вод источника и вод р. Алла и сильном течении понижается температура воды до $16,2^{\circ}\text{C}$ и наблюдаются плотные бледно-зеленого цвета пучкообразные обрастания на камнях.

Для термального источника Уро развитие структурированных цианобактериальных матов происходит при более высоких значениях температуры, чем в источнике Алла (табл.). На всех станциях источника наблюдаются плотные, многослойные обрастания. На выходе источника при температуре 60°C развивается двухслойный нежный мат желто-зеленого цвета. При температуре $65,5^{\circ}\text{C}$ источника развивается слоистый мат желто-зеленого цвета уже более плотной текстуры. Ниже по ручью при снижении температуры до 50°C развивается широкое поле двухслойных матов, где верхний слой желтого цвета, нижний – темно-зеленый (рис. 1). На следующей станции источника Уро с температурой $65,5^{\circ}\text{C}$ по краю ручья развивается плотный слоистый мат зеленого цвета.

О массовом развитии цианобактерий в микробных матах термальных источников указывает высокое содержание хлорофилла *a*, поскольку высокие температуры ограничивают развитие эукариотных микроорганизмов. В микробных матах источника Алла концентрация хлорофилла *a* варьирует от 0,68 до 11,44 мг/мл (табл.). Максимум содержания данного пигмента отмечен на станции №2 с температурой воды $41,6^{\circ}\text{C}$. При этом биомасса цианобактерий достигает 171,6 мг/л. При повышении температуры до 57°C и выше концентрация хлорофилла *a* снижается до 0,68 мг/мл. Полученные значения биомассы прямо пропорциональны концентрациям хлорофилла *a*. В отличие от гидротермы Алла, микробные маты термального источника Уро имеют более высокое содержание хлорофилла *a* – 4,68-15,78 мг/мл. Максимальная концентрация хлорофилла *a* в микробных матах обнаружена на станции с температурой воды 60°C и биомасса цианобактерий достигает 236,70 мг/мл.



Рис. 1. Цианобактериальный мат источника Алла, станция № 2



Рис. 2. Цианобактериальный мат источника Уро, станция № 2а

Таблица

Средние значения содержания хлорофилла *a* и биомассы в цианобактериальных матах термальных источников Алла и Уро

| Источник | Станции | t, °С | Среднее значение C _{хл} , мг/мл | Вс, мг/мл |
|----------|---------|-------|--|-----------|
| Алла | 1 | 60,5 | 3,15 | 47,25 |
| | 2 | 41,6 | 11,44 | 171,60 |
| | 3 | 57,4 | 0,68 | 10,32 |
| | 4 | 36,0 | 8,33 | 124,95 |
| | 5 | 34,0 | 7,50 | 112,50 |
| | 6 | 16,2 | 1,79 | 26,85 |
| Уро | 1 | 60,0 | 15,78 | 236,70 |
| | 2 | 65,5 | 4,68 | 70,20 |
| | 2а | 50,4 | 8,73 | 130,95 |
| | 3 | 65,5 | 10,05 | 150,75 |

Таким образом, исследования показали, что наиболее значительной биомассы цианобактерии достигают в микробных матах гидротермы Алла при температуре 34-41,6°С, а в гидротерме Уро при более высоких значениях – 50,4-65,5°С.

Литература

1. Шлегель Г. Общая микробиология. – М.: Мир, 1987. – 567 с.
2. Бульон В.В. Первичная продукция планктона внутренних водоемов. – Л.: Наука, 1983. – 148 с.
3. Намсараев З.Б. Использование коэффициента поглощения для расчета концентрации хлорофиллов и бактериохлорофиллов // Микробиология. – 2009. – Т. 78, № 6. – С. 836-839
4. Винберг Г.Г. Первичная продукция водоемов. – Минск: Изд-во АН БССР, 1960. – 329 с.

Устинова Олеся Валерьевна, аспирант, Бурятский государственный университет, e-mail: Sharga88@mail.ru

Будагаева Валентина Григорьевна, аспирант, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, e-mail: valmpa@mail.ru

Ustinova Olesya Valeryevna, postgraduate student, Buryat State University, e-mail: Sharga88@mail.ru

Budagaeva Valentina Grygoryevna, postgraduate student, microbiology laboratory, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, e-mail: valmpa@mail.ru

УДК 574.52

© О.П. Дагурова, В.П. Гаранкина, С.В. Зайцева,
В.Б. Дамбаев, С.Б. Басагаев

ОЦЕНКА ГИДРОХИМИЧЕСКИХ И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ВОДЫ ПРИБРЕЖНОЙ ЗОНЫ ОЗЕРА БАЙКАЛ

Работа поддержана грантом РФФИ 12-04-98081-р_сибирь_а

Определены гидрохимические и микробиологические показатели воды прибрежной зоны восточного побережья озера Байкал, в местах туристско-рекреационного пользования – п. Горячинск, п. Турка и бухта Безьямная. Значения физико-химических показателей не превышали средние для водной толщи озера. Общая численность микроорганизмов варьировала от 0,29 до 2,9 млн кл/мл.

Ключевые слова: озеро Байкал, прибрежная зона, гидрохимия, микроорганизмы, метод главных компонент.

O.P. Dagurova, V.P. Garankina, S.V. Zaytseva, V.B. Dambaev, S.B. Basagaev

EVALUATION OF HYDROCHEMICAL AND MICROBIOLOGICAL PARAMETERS OF BAIKAL COASTAL WATERS

Hydrochemical and microbiological water parameters of tourist and recreational places of the eastern coast of Lake Baikal (Goryachinsk, Turka and Bezmyannaya) were measured. Values of hydrochemical parameters do not exceed the average ones for the Baikal water. The total number of microorganisms varied from 0.29 to 2.3 million cells/ml.

Keywords: Lake Baikal, the coastal zone, hydrochemistry, microorganisms, principal component analysis

Озеро Байкал является одним из величайших пресных озер мира, характеризующимся разнообразием биотопов. Байкальская вода отличается низким содержанием минеральных и органических веществ, высоким содержанием кислорода. По химическому составу воды Байкала относятся к слабоминерализованным мягким водам гидрокарбонатно-кальциевого состава. Ионный состав воды стабилен в пространстве и времени, распределение ионов по глубине однородно [1]. Экосистема прибрежной зоны Байкала до настоящего времени изучена недостаточно, несмотря на значение этой экотонной зоны в туристско-рекреационной эксплуатации.

Цель исследования – определить физико-химические показатели и микробиологические характеристики прибрежных вод восточного побережья озера Байкал. Сформировать массив данных и проанализировать его статистическим методом главных компонент (РСА). Выявить наиболее значимые факторы, влияющие на систему.

Объекты и методы исследования

Были отобраны пробы прибрежной воды восточного побережья озера Байкал в местах туристско-рекреационного пользования в 2012-2013 гг. Пробы отбирались у п. Горячинск – около уреза воды и вглубь по трансекте – 200, 500 и 800 м от берега (глубины 3 м, 4,5 м и 10 м), а также около уреза воды в п. Турка и бухте Безымянная. Температуру воды, минерализацию, рН, окислительно-восстановительный потенциал измеряли портативными приборами (НМ Digital, Корея), содержание кислорода с помощью оксиметра Охi 315i (Германия). Содержание анионов и катионов определяли по общепринятым в гидрохимии методам [2]. Содержание сульфатов, сульфитов, общего фосфора и азота, нитратов, нитритов и фосфатов определяли с помощью фотометра MultiDirect (Lovibond, Германия). Содержание хлорофилла *a* определяли на сканирующем однолучевом спектрофотометре "Shimadzu UV mini" (Япония), расчет проводили по стандартным формулам [3]. Общую численность микроорганизмов в воде и осадках определяли путем подсчета на мембранных фильтрах [4]. Численность органотрофных микроорганизмов учитывали методом 10-кратных разведений при глубинном посеве на среду РПА 1:10. Численность бактерий группы кишечной палочки (БГКП) детектировали на дифференциальной среде Эндо. Скорость процессов продукции и деструкции в воде определяли по методу Винберга, скорость аэробной и анаэробной деструкции в осадках – после инкубации в стеклянной колонке [4]. Массивы многомерных данных анализировали методом главных компонент РСА [5]. Расчеты проведены с использованием пакета программ MathLabR 2010a и Excel 2003 для Windows.

Результаты и обсуждение

Температура воды при отборе составляла 15,5-16,9°C, значения общей минерализации не превышали 99,1 мг/л, значения рН – 8,3. Окислительно-восстановительный потенциал был характерен для окисленных условий среды – до +258. Значения сухого остатка, характеризующие общее содержание органических и минеральных соединений, составляли 155-221 мг/л. По этому показателю прибрежную воду озера Байкал можно охарактеризовать как «отличную» (по СанПиН 2.1.4.1074-01 на питьевую воду – не более 1000 мг/л). Содержание гидрокарбоната – главного иона – не превышало 85,4 мг/л. Содержание сульфатов было незначительно – до 11 мг/л, как и концентрация минеральных форм биогенных элементов: азота – до 15 мг/л и фосфора – до 0,36 мг/л. Содержание хлорофилла *a* в воде исследуемых участков изменялось в пределах от 0,004 до 1,166 мкг/л. Весной и осенью обнаружены пики значений хлорофилла, совпадающие с весенним и осенним пиками вегетации фитопланктона. Не обнаружено значимых различий физико-химических показателей поверхностных и придонных вод, также не наблюдалось разницы между показателями, характеризующими различные изученные участки Байкала. В целом значения физико-химических показателей не превышали средние для водной толщи озера [6].

Общая численность микроорганизмов варьировала в широких пределах – от 0,039 до 2,9 млн кл/мл, максимальные значения наблюдались в пробах, отобранных у уреза воды в местах отдыха населения – Горячинск и Турка. В поверхностной воде значения общей численности были больше, чем в придонной воде. Численность была сравнима с определенной ранее в различных участках Байкала [7, 8] и была характерна для олиготрофных водоемов. Органотрофные бактерии, являющиеся индикаторами поступления легкоокисляемого органического вещества, были обнаружены не во всех пробах. БГКП являются индикатором на поступление органических веществ антропогенного происхождения, численность в поверхностных водах варьировала от 830 до 5000 КОЕ/л. В придонных водах коли-индекс не превышал 500. В соответствии с СанПиН 4630–88 вода поверхностных вод считается безопасной в эпидемиологическом отношении, если в 1 дм³ воды находится не более 5000 бактерий этой группы. Таким образом, прибрежная вода озера Байкал в изученных участках характеризовалась благополучной обстановкой для рекреационного использования.

Продукция в воде составляла 0,013-0,114 мг О₂/л сут. Деструкция наблюдалась только в воде у берега п. Горячинск (0,083 мг О₂/л сут). Известно, что деструкция органического вещества в водоемах в основном происходит в осадках [9]. В осадках (представленных песками) обнаружены значительные величины деструкции, причем аэробный процесс превалировал – до 725 мг О₂/л сут. Деструкция за счет анаэробных процессов протекала менее интенсивно – до 45 мг О₂/л сут. Величины деструкции в целом были характерны для олиготрофных водо-

емов и иногда превышали нижний предел значений, измеренных в мезотрофных водоемах.

Был сформирован массив данных и проанализирован статистическим методом главных компонент (РСА). По результатам РСА-распределения выявлено, что наиболее значимым фактором, влияющим на состояние экосистемы, являются сезонные изменения температуры и pH воды, входящие в первую главную компоненту и определяющие 28,5% наблюдаемых изменений (рис.). Вторая и третья компоненты определяли 16,7 и 16,0% наблюдаемых изменений, соответственно характеризовались как фактор местоположения точки отбора пробы (РС2) и фактор минерализации (РС3).

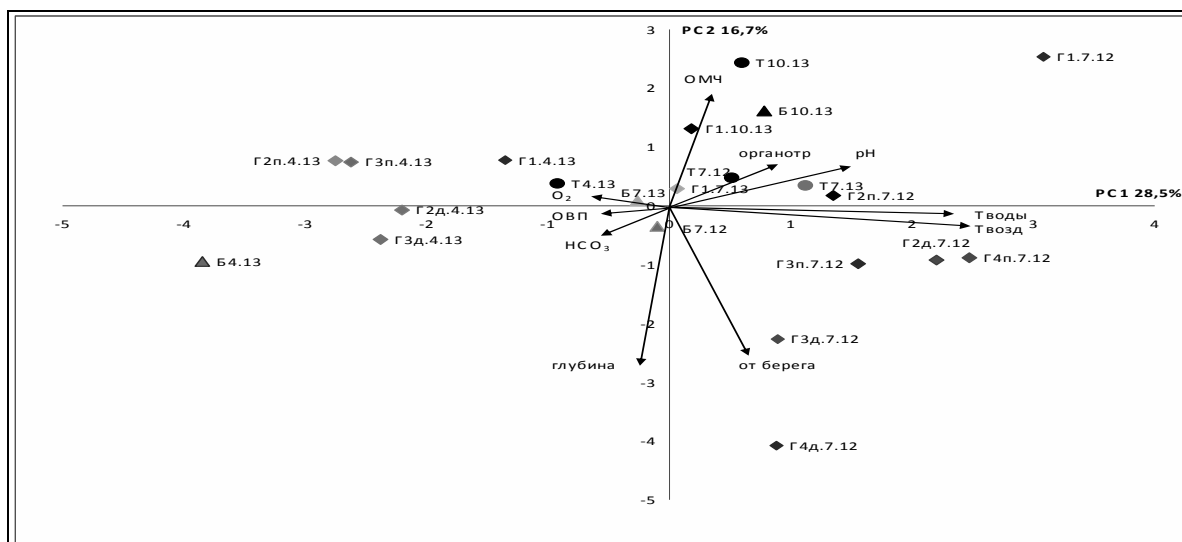


Рис.1. РСА анализ распределения физико-химических и микробиологических показателей прибрежных вод оз. Байкал в различные сезоны

Таким образом, гидрохимические и микробиологические показатели прибрежной воды озера Байкал в участках туристско-рекреационного использования не превышали средние для водной толщи озера. В прибрежной воде озера Байкал микробное сообщество было подвержено влиянию сезонных факторов, в основном температуры.

Литература

1. Falkner K.K. et al. The major and minor element geochemistry of Lake Baikal / K.K. Falkner, C.I. Measures, S.E. Herbelin, J.M. Edmond // *Limnol. Oceanogr.* – 1991. – V. 36, № 3. – P. 413-423.
2. Алекин О.А. Руководство по химическому анализу вод суши. – Л.: Гидрометеиздат, 1973. – 266 с.
3. Намсараев З.Б. Использование коэффициентов поглощения для расчета концентрации хлорофиллов и бактериохлорофиллов // *Микробиология.* – 2009. – Т. 78, № 6. – С. 836-839.
4. Романенко В.И., Кузнецов С.И. Экология микроорганизмов пресных водоемов: лабораторное руководство. – Л.: Наука, 1974. – 194 с.
5. Geladi P. Analysis of multiway (multimode) data // *Chemom. Intell. Lab. Syst.* – 1989. – V. 7. – P. 11-30.
6. Атлас Байкала / под ред. Г.И. Галазия. – М.: ФСГК, 1993. – 160 с.
7. Максимова Э.А., Максимов В.Н. Микробиология вод Байкала. – Иркутск: Изд-во ИГУ, 1989. – 168 с.
8. Гаранкина В.П. Распространение и активность микроорганизмов в заливе Провал озера Байкал / В.П. Гаранкина, О.П. Дагурова, В.Б. Дамбаев, С.П. Бурюхаев // *Вестник Бурятского государственного университета.* – 2009. – Вып. 4. – С. 84-88.
9. Кузнецов С.И., Саралов А.И., Назина Т.Н. Микробиологические процессы круговорота углерода и азота в озерах. – М.: Наука, 1985. – 213 с.

Дагурова Ольга Павловна, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, e-mail: dagur-ol@mail.ru

Гаранкина Валентина Петровна, кандидат биологических наук, младший научный сотрудник, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, e-mail: g_val_82@mail.ru

Зайцева Светлана Викторовна, кандидат биологических наук, научный сотрудник, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, e-mail: svet_zait@mail.ru

Дамбаев Вячеслав Борисович, кандидат биологических наук, научный сотрудник, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, e-mail: slavadmb@rambler.ru

Басагаев Соил Баирович, аспирант, Бурятский госуниверситет, e-mail: basagaev_soil@mail.ru

Dagurova Olga Pavlovna, candidate of biology, research scientist, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, e-mail: dagur-ol@mail.ru

Garankina Valentina Petrovna, candidate of biology, senior research scientist, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, e-mail: g_val_82@mail.ru

Zaitseva Svetlana Victorovna, candidate of biology, research scientist, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, e-mail: svet_zait@mail.ru

Dambaev Vyacheslav Borisovich, candidate of biology, research scientist, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, e-mail: slavadmb@rambler.ru

Basagaev Soil Bairovich, postgraduate student, Buryat State University, e-mail: basagaev_soil@mail.ru

УДК 551.42

© **Е.Б. Эрдынеева, Е.В. Лаврентьева, А.А. Раднагуруева**

ПРОТЕОЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БАКТЕРИЙ СОЛЕННЫХ ОЗЕР ПУСТЫНИ БАДАИН ЖАРАН (ВНУТРЕННЯЯ МОНГОЛИЯ, КИТАЙ)

*Работа выполнена при поддержке грантов «Интеграционные проекты» СО РАН № 94
и ФЦП МО РФ Соглашение №8116*

Количественный метод показал широкое распространение протеолитических бактерий в донных осадках и микробных матах в соленых озерах пустыни Бадаин Жаран. Обнаружена высокая внеклеточная пептидазная активность в нативных образцах, обладающих широким диапазоном значений pH и температур.

Ключевые слова: Бадаин Жаран, протеолитические бактерии, пептидазная активность.

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

PROTEOLYTIC ACTIVITY OF THE SALT LAKES BACTERIA OF THE BADAIN JARAN DESERT (INNER MONGOLIA, CHINA)

Quantitative method showed widespread proteolytic bacteria in the sediments and microbial mats in salt lakes of the Badain Jaran desert. High extracellular peptidase activity of the native samples having a wide range of pH values and temperatures was determined.

Keywords: Badain Jaran, proteolytic bacteria, peptidase activity.

Соленые озера пустыни Бадаин Жаран являются экстремальными экосистемами и характеризуются высокими значениями солености до 495 г/л и pH до 10,63. Микроорганизмы, обитающие в этих экосистемах, представляют значительный интерес как для фундаментальных исследований, так и для потенциальных практических применений. Протеолитические бактерии являются первичными деструкторами органического вещества в экосистемах. Большинство протеолитиков используют в качестве источника углерода и энергии пептидов благодаря наличию внеклеточных пептидаз, активных в широких диапазонах значений pH и солености [1, 2].

Исследования выделения, идентификации и классификации ферментов протеолитической активности в последние годы проводятся особенно интенсивно, что объясняется востребованностью и многообразием протеолитических ферментов [2].

Цель работы – изучить количественный состав протеолитических бактерий и их активность в нативных образцах.

Объекты и методы

Объектами исследования являются соленые озера пустыни Бадаин Жаран, которые расположены в юго-центральной части автономного района Внутренняя Монголия, а также северной части провинции Ганьсу, расположенные на высоте около 1200 м над уровнем моря в Альхо Плато на территории пустыни Гоби. Озера встречаются в основном в южном регионе провинции пустыни Бадаин Жаран. Для исследования были отобраны пробы микробных матов, донных осадков, ила, соли, песчаного осадка в августе 2013 г. Места отбора проб характеризуются высокой концентрацией хлорида натрия (6-495 г/л) и значениями pH (8,99-9,87).

Методы исследования

В местах отбора проб определяли рН среды потенциметрически при помощи полевого рН-метра рНер (Португалия). Значение общей минерализации определяли портативным тестер-кондуктометром TDS-4.

Учет численности и выделения аэробных галофильных протеолитических бактерий проводили методом предельных разведений на модифицированной среде Пфеннига следующего состава (г/л): NH_4Cl – 0,5; K_2HPO_4 – 0,5; MgCl_2 – 0,5; CaCl_2 – 0,05; дрожжевой экстракт – 5. В качестве субстрата для протеолитиков вносили пептон 5 г/л, а для учета численности вносили 250 г/л хлорид натрия. рН^{25°C} среды доводили бикарбонатно-карбонатным буфером до 8,5–9,5, температура инкубации 30°C [3].

Морфологию, размеры, подвижность клеток изучали микроскопированием образцов с помощью светового микроскопа AxioStar Plus (Karl Zeiss) в фазовом контрасте. Готовились препараты живых и фиксированных окрашенных клеток. В качестве источника секретируемых пептидаз использовали белковый экстракт из нативных проб. Белковый экстракт получали путем перетирания 1 см² микробного мата или донных осадков с добавлением 1 мл фосфатного буфера рН 7 в ступке. Биомассу отделяли от нее методом центрифугирования (20 тыс. г в течение 25-30 мин). В пробы добавляли 0,0025% азид натрия, препятствующего развитию микроорганизмов. Хранение осуществляли при 4°C. Внеклеточную протеазную активность определяли по методу Эрлангера [4], используя синтетические п-нитроанилидные субстраты (спектрофотометр СЕСИЛ 1021). N-нитроанилидные субстраты содержат аналог пептидной связи, которая расщепляется под действием пептидазных ферментов. В результате расщепления выделяется п-нитроанилин, окрашивающий реакционную смесь в желтый цвет. Все п-нитроанилидные субстраты растворяли в диметилформамиде. Растворы GlpFapNA, GlpFpNA и BAPA готовили с концентрацией 0,02 М; GlpAALpNA и субстраты для аминопептидаз – 0,1 М. Для определения пептидазной активности смешивали 700 мкл 0,1 М фосфатного буфера (рН 7,0), 10 мкл раствора субстрата и 50 мкл пробы. Проводили измерение поглощения в нулевой момент, после реакционную смесь инкубировали в термостате при 37°C в течение 1 ч. Интенсивность окраски определяли спектрофотометрически при длине волны 410 нм [5].

Результаты и исследования

Были изучены образцы проб (микробные маты, донные осадки, ил, соли, песчаные осадки) соленых озер пустыни Бадаин Жаран, где значения рН и солености варьировались. Наибольшие концентрации хлорида натрия обнаружены в точках Вj-02, Вj-03А, Вj-05 (до 495 г/л) и наибольшие значения рН – в точках Вj-04, Вj-07 (до 9,87). Максимальная численность протеолитических бактерий достигала 10⁶ кл/см³ в микробных матах (табл. 1). Численность протеолитиков в изучаемых озерах колеблется от 1 до 6 млн кл/см³. Максимальные значения обнаружены в микробных матах точек Вj-03А, Вj-04, Вj-07, Вj-08, Вj-09, а минимальное значение – в песчаном мате точки Вj-11.

Внеклеточная протеолитическая активность в нативных пробах. Все образцы проб показали активность на субтилизинподобных, трипсинподобных, химотрипсиноподобных, цистеиновых и аминопептидазных субстратах (рис. 1). Максимальная пептидазная активность в нативных образцах по субстрату, Phe-pNa была зафиксирована в точке Вj-07, которая составляет 2,728 ед.

Таблица 1

Физико-химическая характеристика проб и численность протеолитических бактерий в илах и микробных матах

| Станция | Озеро | Проба | Соленость, г/л | рН | Численность, млн кл/см ³ |
|---------|----------------------|----------------|----------------|------|-------------------------------------|
| Вj-01 | Badain west | Ил | 277 | 9,57 | 3 |
| Вj-02 | Badain west (лагуна) | Микробный мат | 495 | 9,76 | 4 |
| Вj-03А | Nuoertu | Колоночный мат | 495 | 9,76 | 6 |
| Вj-03В | Nuoertu | Рыхлый мат | 108 | 9,75 | 5 |
| Вj-04 | Huhejilin | Микробный мат | 113 | 9,87 | 6 |
| Вj-05 | Yindeertu (лагуна) | Соль | 410 | 9,23 | 2 |
| Вj-06 | Yindeertu | Микробный мат | 243 | 9,71 | 5 |
| Вj-07 | Sumujilin | Микробный мат | 197 | 9,83 | 6 |
| Вj-08 | Barun Jaran | Микробный мат | 145 | 9,73 | 6 |
| Вj-09 | Yiher west | Микробный мат | 210 | 9,59 | 6 |
| Вj-10 | Yiher east | Микробный мат | 220 | 9,65 | 5 |
| Вj-11 | Badain east | Песчаный мат | 6 | 8,99 | 1 |

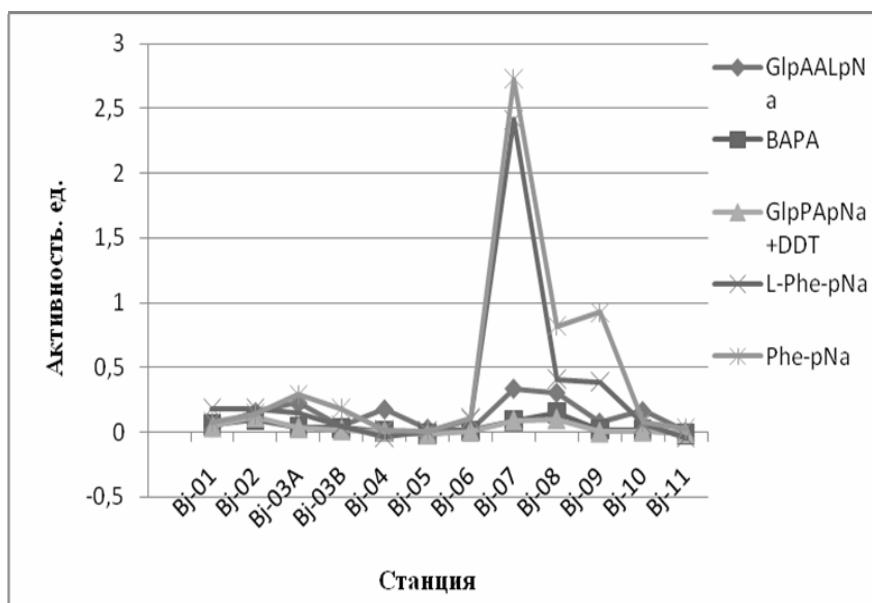


Рис. 1. Внеклеточная протеолитическая активность

В целом отмечено, что наибольшая внеклеточная протеолитическая активность по всем субстратам обнаружена в песчаном мате точки Bj-02 и микробных матах точек Bj-07 и Bj-08.

Впервые проведенные исследования распространения и количественной оценки протеолитических бактерий в озерах пустыни Бадаин Жаран показали, что протеолитические бактерии являются активным компонентом микробного сообщества в этих экстремальных условиях

Литература

1. Klingeberg M., Galunsky B., Sjöholm C. Purification and properties of high thermostable, sodium dodecyl sulphate-resistant and stereospecific proteinase from extremely thermophilic archaeon *Thermococcus stetteri* // *Appl. Environ. Microbiol.* – 1995. – V.61. – P. 3098-3104.
2. Ward D.E., Shockley K.R., Chang L.S. Proteolysis in hyperthermophilic microorganisms // *Archaea.* – 2002. – V. 1. – P. 63-74.
3. Нетрусов А.И., Егоров М.А. Практикум по микробиологии. – М.: Академия, 2005. – 608 с.
4. Erlanger B.F., Kokowsky N., Cohen W. The preparation and properties of two new chromogenic substrates of trypsin // *Arch. Biochem. Biophys.* – 1961. – V. 95. – P. 271-278.
5. Раднагуруева А.А. и др. Биохимическая характеристика культуры Um-09 m / А.А. Раднагуруева, Е.В. Лаврентьева, Б.Б. Намсараев, Я.Е. Дунаевский // *Вестник Бурятского госуниверситета.* – 2011. – Вып. 3. – С. 94-97.

Эрдынеева Елена Базыровна, аспирант, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, e-mail: licenok-12@mail.ru

Лаврентьева Елена Владимировна, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, лаборатория микробиологии, Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, e-mail: lena_l@mail.ru

Раднагуруева Арюна Арсалановна, кандидат биологических наук, младший научный сотрудник, лаборатория микробиологии институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, e-mail: aryuна_rg@mail.ru

Erdynееva Elena Bazurovna, postgraduate student, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, e-mail: licenok-12@mail.ru

Lavrentieva Elena Vladimirovna, candidate of biological science, researcher, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, e-mail: lena_l@mail.ru

Radnagurueva Aryuна Arsalanovna, candidate of biological science, junior researcher, Laboratory of Microbiology, Institute of General and Experimental Biology SB RAS, e-mail: aryuна_rg@mail.ru

**АКУСТИЧЕСКИЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Cu_3Au В ИНТЕРВАЛЕ
ТЕМПЕРАТУР 300...725 К**

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №13-08-98014 p_сибирь_a.

Исследуется ангармонизм межатомных взаимодействий в двойном сплаве Cu_3Au с позиционным порядком-беспорядком (точка Кюри $T_c=661$ К) в температурном интервале от 300 до 725 К. На основе сведений о постоянных жесткости $c_{ij}(T)$ кристалла проведен расчет скоростей распространения чисто продольных и поперечных упругих волн, температурных изменений составляющих параметра Грюнайзена, коэффициентов Пуассона и упругих модулей по кристаллографическим направлениям $[100]$, $[110]$ и $[111]$ монокристалла и для изотропного состояния Cu_3Au .

Ключевые слова: ангармонизм, позиционный порядок-беспорядок, параметр Грюнайзена, продольные и поперечные упругие волны.

V.N. Belomestnykh, E.P. Tesleva

**ACOUSTIC AND ELASTIC PROPERTIES OF Cu_3Au ALLOY
IN THE TEMPERATURE RANGE OF 300...725 K**

Anharmonicity of interatomic relations in two-component Cu_3Au alloy with positional order-disorder (Curie Point $T_c=661$ K) in the temperature range of 300 K and 725 K is studied. It provides calculations on velocities of purely transverse and longitudinal elastic waves, temperature changes of Grüneisen parameter, Poisson's ratios and elastic moduli along the crystallographic directions $[100]$, $[110]$ and $[111]$ of monocrystal and for Cu_3Au isotope state, based on the stiffness constants $c_{ij}(T)$ of the crystal.

Keywords: anharmonicity, positional order-disorder, Grüneisen parameter, longitudinal and shear elastic wave.

Для физики конденсированного состояния важно знать о нелинейных свойствах веществ. Ангармонические свойства твердых тел связаны с отклонением поведения среды от закона Гука. Это означает, что связь между напряжением и деформацией становится нелинейной. В качестве меры ангармонизма межатомных (межмолекулярных) колебаний и нелинейности сил взаимодействий между атомами служит параметр Грюнайзена. Упругие свойства кристаллов наиболее востребованные свойства всех твердых тел, которые проявляются при их деформировании вследствие внешних воздействий. В качестве характеристик упругих свойств кристаллов служат различные модули и константы упругости, адекватно отражающие природу межатомных сил связей, что является одной из основных задач физики твердого тела. Анизотропия упругих свойств позволяет судить о прочности межатомной связи по различным плоскостям кристалла.

Упругие свойства и ангармонические эффекты изучались нами ранее в металлических, ионных, ковалентных, ионно-ковалентных и молекулярных кубических монокристаллах с разными типами решеток [1–3]. Представляет интерес изучение анизотропии упругих свойств и ангармонизма межатомных взаимодействий в двойных сплавах с позиционным порядком-беспорядком. Рассмотрим сплав типа A_3B , а именно Cu_3Au . В области низких температур сплав имеет кубическую гранецентрированную решетку с пространственной группой $Pm\bar{3}m$, в которой атомы меди занимают центры граней, а атомы золота находятся в вершинах куба. Выше $T_c=661$ К сплав существует как высокотемпературная разупорядоченная форма, имеющая гранецентрированную кубическую решетку, в которой атомы Cu и Au распределены по всем позициям без дальнего порядка. В работе [4] изучались упругие свойства сплава методом составного пьезоэлектрического вибратора в интервале температур 293...723 К (особенно тщательно в окрестности T_c).

Расчетные соотношения

На основе данных по $c_{ij}(T)$ [4] кристалла Cu_3Au проведен расчет скоростей распространения чисто продольных и поперечных упругих волн в трех кристаллографических направлениях для фактора упругой анизотропии (A), соотношения Коши (Δ), как для упорядоченной, так и для разупорядоченной форм в широком интервале температур. Скорости звука в направлениях $[100]$, $[110]$ и $[111]$ рассчитывали по формулам:

$$rv_{L[100]}^2 = c_{11}, \quad 2rv_{L[110]}^2 = c_{11} + c_{12} + 2c_{44}, \quad 3rv_{L[111]}^2 = c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44},$$

$$rv_{T[100]}^2 = c_{44}, \quad 3rv_{T[111]}^2 = c_{11} + c_{44} - c_{12},$$

$$rv_{T[110]}^2 = c_{44}, \quad (\text{волна поляризована в направлении } [00\bar{1}]),$$

$$rv_{T2[110]}^2 = c_{11} - c_{12} \quad (\text{волна поляризована в направлении } [1\bar{1}0]).$$

Постоянные жесткости в измерены с погрешностями: $c_{11} - 0,8\%$, $c_{12} - 1,13\%$, $c_{44} - 0,23\%$. Исходя их этих погрешностей, максимальная погрешность в определении скоростей в любом направлении не превышает 0,5%.

Фактор упругой анизотропии, определяющий меру изотропности кристалла, определяли по соотношению: $A=2c_{44}/c_{11}-c_{12}$ (для упругоизотропного тела $A=1$). Соотношение Коши – мера центральности сил межатомного взаимодействия (при $\Delta=1$ все силы межатомного взаимодействия в кристалле должны быть центральными), равно отношению $\Delta=c_{12}/c_{44}$. Упругие свойства изотропных твердых тел характеризуются модулями упругости B (модуль объемной упругости или модуль всестороннего сжатия), E (модуль Юнга), G (модуль сдвига), для нахождения которых использовали приближение Voigt-Reuss-Hill (VRH) (кубическая сингония):

$$B = B_{\phi PX} = \frac{B_{\phi} + B_p}{2}, \quad B_{\phi} = 1/3(c_{11} + 2c_{12}), \quad 1/B_p = 3(s_{11} + 2s_{12}),$$

$$G = G_{\phi PX} = \frac{G_{\phi} + G_p}{2}, \quad G_{\phi} = 1/5(c_{11} - c_{12} + 3c_{44}), \quad 1/G_p = 1/5[4(s_{11} - s_{12}) + 3s_{44}],$$

$$E = E_{\phi PX} = \frac{E_{\phi} + E_p}{2}, \quad E_{\phi} = \frac{(c_{11} - c_{12} + 3c_{44})(c_{11} + 2c_{12})}{2c_{11} + 3c_{12} + c_{44}},$$

$$E_p = \frac{5c_{44}(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}{c_{44}(3c_{11} + c_{12}) + (c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}.$$

Постоянные податливости связаны с постоянными жесткости для кубических кристаллов формулами:

$$s_{11} = \frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}, \quad s_{12} = -\frac{c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}, \quad s_{44} = \frac{1}{c_{44}}.$$

Эти постоянные использовались для расчета модулей упругости сплава Cu_3Au в разных кристаллографических направлениях по следующим соотношениям:

$$\frac{1}{E_{\langle 100 \rangle}} = s_{11}, \quad \frac{1}{G_{\langle 100 \rangle}} = s_{44}, \quad \frac{1}{E_{\langle 110 \rangle}} = \frac{1}{2}(s_{11} + s_{12} + 0,5s_{44}), \quad \frac{1}{G_{\langle 110 \rangle}} = s_{11} - s_{12} + 0,5s_{44},$$

$$\frac{1}{E_{\langle 111 \rangle}} = s_{11} - 2/3(s_{11} - s_{12} - 0,5s_{44}), \quad \frac{1}{G_{\langle 111 \rangle}} = s_{44} + 4/3(s_{11} - s_{12} - 0,5s_{44}).$$

Формулы для расчета коэффициента Пуассона по трем особым направлениям $\sigma_{\langle hkl \rangle}$ приведены в табл. 1.

Традиционный подход в оценке ангармонизма межатомных колебаний в твердых телах связан с определением термодинамического параметра Грюнайзена γ [5]: $\gamma = \frac{\beta B^S \mu}{C_p \rho}$,

где β – температурный коэффициент объемного расширения, B^S – динамический (адиабатический) модуль объемной упругости (модуль всестороннего сжатия), μ – молярная масса, C_p – молярная теплоемкость при постоянном давлении, ρ – плотность вещества.

Таблица 1

Расчетные формулы по коэффициентам Пуассона кубических монокристаллов

| Параметры | Направление в кристалле (направление деформации) | | | |
|-----------|--|--|--|---|
| | $\langle 100 \rangle (001)$ | $\langle 110, 001 \rangle$ | $\langle 110, 1\bar{1}0 \rangle$ | $\langle 111 \rangle (111)$ |
| s_{ij} | $-\frac{s_{12}}{s_{11}}$ | $-\frac{2s_{12}}{s_{11} + s_{12} + 0,5s_{44}}$ | $-\frac{s_{11} + s_{12} - 0,5s_{44}}{s_{11} + s_{12} + 0,5s_{44}}$ | $-\frac{s_{11} + 2s_{12} - 0,5s_{44}}{s_{11} + 2s_{12} + s_{44}}$ |
| c_{ij} | $\frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}}$ | $\frac{2c_{12}}{c_{11} + 3BC'/c_{44}}$ | $\frac{3BC' - c_{11}c_{44}}{3BC' + c_{11}c_{44}}$ | $\frac{3B - 2c_{44}}{6B + 2c_{44}}$ |

Примечание: $C' = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$, $B = \frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12})$.

В качестве меры ангармонизма межатомных колебаний в работе [6] предложен вариант с позиций физической акустики: $\gamma = \frac{3}{2} \left(\frac{3v_L^2 - 4v_T^2}{v_L^2 + 2v_T^2} \right)$. Здесь v_L и v_T – скорость распространения продольных и поперечных упругих волн в пространственно неограниченной среде.

Результаты и их обсуждение

Температурные изменения рассматриваемых в работе характеристик сплава Cu_3Au в интервале 300...725 К представлены в табл. 2 и на рис. 1-4. Они линейны как в упорядоченной, так и в разупорядоченной фазах, за исключением узкого температурного диапазона вблизи $T_c \approx 661$ К. При этом постоянные жесткости, скорости

звука и модули упругости слабо уменьшаются с ростом температуры, а коэффициенты Пуассона и составляющие параметра Грюнайзена демонстрируют тенденцию роста. В табл. 2 приведены результаты вычислений температурных изменений скоростей чисто продольных и поперечных упругих волн в трех кристаллографических направлениях, фактора упругой анизотропии и соотношения Коши.

Из рис. 1 видно, что все три усредненных упругих модуля (E , G , B) сплава Cu_3Au вблизи T_c испытывают anomalous поведение («смягчение», уменьшаются в виде «ступеньки» порядка 10%), связанное, естественно, с переходом в разупорядоченное состояние его критической решетки.

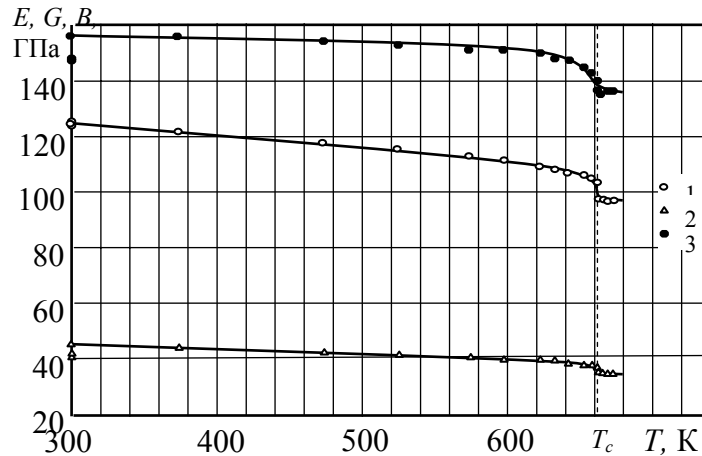


Рис. 1. Температурная зависимость упругих модулей поликристалла Cu_3Au : 1 – модуль Юнга E , 2 – модуль сдвига G , 3 – модуль всестороннего сжатия B

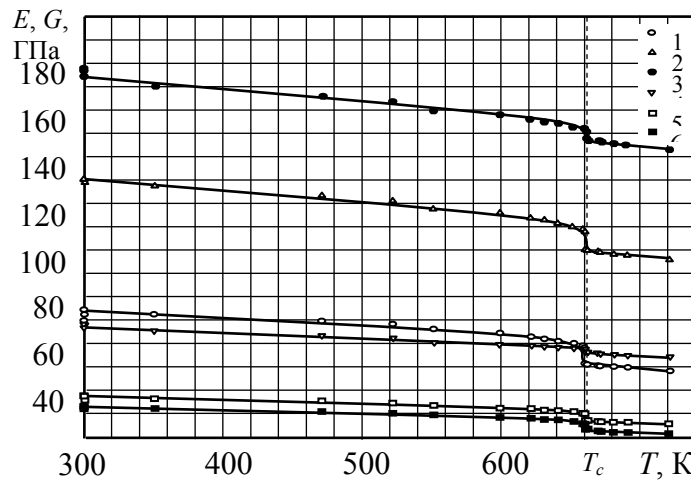


Рис. 2. Температурная зависимость упругих модулей монокристалла Cu_3Au в разных кристаллографических направлениях: 1) $E_{\langle 100 \rangle}$; 2) $E_{\langle 110 \rangle}$; 3) $E_{\langle 111 \rangle}$; 4) $G_{\langle 100 \rangle}$; 5) $G_{\langle 110 \rangle}$; 6) $E_{\langle 111 \rangle}$

Анизотропия упругих свойств сплава Cu_3Au сказывается на соотношении между модулями Юнга и сдвига в разных кристаллографических направлениях (рис. 2). Неравенства между модулями упругости данного сплава аналогичны известным зависимостям между $E_{\langle hkl \rangle}$ и $G_{\langle hkl \rangle}$ для галогенидов лития при $A > 1$: $E_{\langle 111 \rangle} > E_{\langle 110 \rangle} > E_{\langle 100 \rangle}$ и $G_{\langle 100 \rangle} > G_{\langle 110 \rangle} > G_{\langle 111 \rangle}$. Температурные изменения коэффициентов Пуассона в сплаве Cu_3Au в разных кристаллографических направлениях приведены на рис. 3, здесь же приведены изменения с температурой коэффициента Пуассона для поликристалла. В температурном диапазоне от 300 до 725 К выполняется следующее соотношение: $\sigma_{\langle 110, 001 \rangle} > \sigma_{\langle 1001 \rangle} > \sigma_{\langle 1111 \rangle} > \sigma_{\langle 110, 110 \rangle}$. В окрестности T_c коэффициенты Пуассона при деформации кристалла Cu_3Au в двух направлениях ($\langle 100 \rangle$ и $\langle 110, 110 \rangle$) скачком возрастают (примерно на 10%). Скорости звука были использованы далее для определения температурных изменений составляющих параметра Грюнайзена по кристаллографическим направлениям $\gamma_{[hkl]}$ сплава Cu_3Au (рис. 4). В соответствии с установленной нами ранее закономерностью для $\gamma_{[hkl]}$ кубических кристаллов при стандартных условиях в зависимости от фактора упругой

анизотропии [7] ориентационные параметры Грюнайзена сплава Cu_3Au сохраняют неравенство между собой во всем исследованном интервале температур: $\gamma_{2[110]} > \gamma_{[111]} > \gamma_{1[110]} > \gamma_{[100]}$ при $A > 1$. Ангармонизм колебаний атомов решетки высокотемпературной разупорядоченной фазы сплава Cu_3Au возрастает в направлении [111] и [110] при поляризации поперечной волны в направлении $[1\ \bar{1}\ 0]$ и уменьшается в направлении [100] и [110] при поляризации поперечной волны в направлении $[0\ 0\ \bar{1}]$.

Увеличение ангармонизма при переходе порядок-беспорядок происходит резко (скачком). Уменьшение ангармонизма при переходе порядок-беспорядок происходит плавно (непрерывно). Максимальное изменение параметра Грюнайзена при переходе порядок-беспорядок составляет 15, минимальное – 7%. Указанные особенности ангармонизма межатомного взаимодействия вблизи T_c свидетельствуют о том, что переход в Cu_3Au является частично изотермическим (переходом 1-го рода), а частично плавным (переходом 2-го рода).

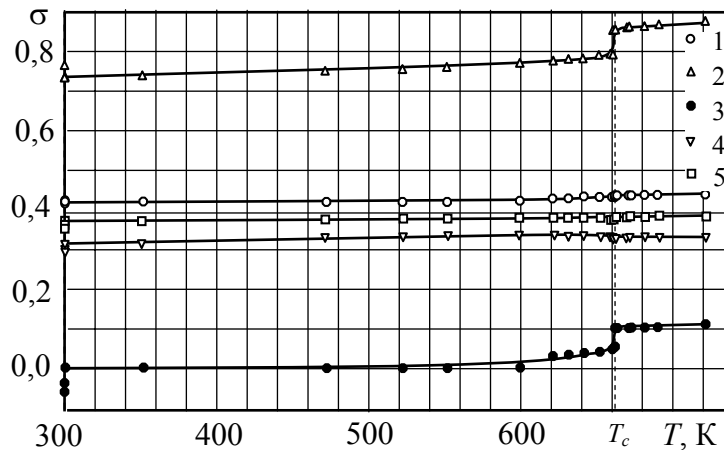


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициентов Пуассона монокристалла Cu_3Au в разных кристаллографических направлениях:
 1) $\langle 100 \rangle$; 2) $\langle 110, 001 \rangle$; 3) $\langle 1\ 1\ 0, 1\ \bar{1}\ 0 \rangle$; 4) $\langle 111 \rangle$; 5) для поликристалла

Таблица 2

Скорости упругих волн (ν , м/с), фактор упругой анизотропии и соотношение Коши сплава Cu_3Au в диапазоне 300...723 К из данных $s_{ij}(T)$ [4]

| T, К | [100] | | [110] | | [111] | | A | Δ |
|------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-------|-------|
| | ν_L | ν_t | ν_L | ν_2 | ν_L | ν_t | | |
| 300 | 3952 | 2330 | 4348 | 1465 | 4472 | 1800 | 2,532 | 2,086 |
| 373 | 3947 | 2305 | 4336 | 1446 | 4458 | 1779 | 2,541 | 2,144 |
| 473 | 3922 | 2273 | 4306 | 1418 | 4426 | 1750 | 2,569 | 2,199 |
| 523 | 3903 | 2257 | 4284 | 1403 | 4404 | 1735 | 2,586 | 2,218 |
| 573 | 3881 | 2232 | 4258 | 1383 | 4378 | 1714 | 2,605 | 2,255 |
| 598 | 3875 | 2219 | 4249 | 1366 | 4367 | 1698 | 2,637 | 2,290 |
| 623 | 3815 | 2206 | 4228 | 1348 | 4347 | 1683 | 2,677 | 2,302 |
| 633 | 3827 | 2200 | 4206 | 1339 | 4325 | 1676 | 2,699 | 2,285 |
| 643 | 3815 | 2193 | 4195 | 1328 | 4314 | 1667 | 2,665 | 2,291 |
| 653 | 3783 | 2187 | 4165 | 1317 | 4287 | 1659 | 2,756 | 2,265 |
| 658 | 3758 | 2182 | 4144 | 1307 | 4265 | 1651 | 2,788 | 2,247 |
| 661 | 3721 | 2175 | 4109 | 1299 | 4231 | 1644 | 2,802 | 2,213 |
| 661 | 3652 | 2157 | 4062 | 1218 | 4190 | 1594 | 3,143 | 2,229 |
| 663 | 3638 | 2155 | 4050 | 1215 | 4178 | 1591 | 3,141 | 2,213 |
| 668 | 3650 | 2152 | 4060 | 1212 | 4188 | 1588 | 3,154 | 2,243 |
| 673 | 3641 | 2149 | 4052 | 1208 | 4180 | 1585 | 3,162 | 2,241 |
| 683 | 3641 | 2143 | 4050 | 1202 | 4178 | 1580 | 3,177 | 2,257 |
| 693 | 3638 | 2138 | 4047 | 1196 | 4174 | 1574 | 3,193 | 2,270 |
| 723 | 3608 | 2122 | 4016 | 1181 | 4136 | 1559 | 3,227 | 2,270 |

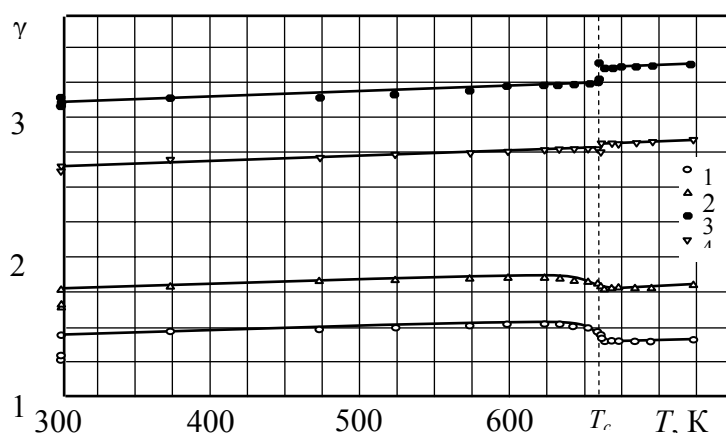


Рис. 4. Составляющие параметра Грюнайзена сплава Cu_3Au : 1) $\gamma_{[100]}$; 2) $\gamma_{[110]}$; 3) $\gamma_{2[110]}$; 4) $\gamma_{[111]}$

Заключение

На основе сведений по постоянным жесткости монокристаллического сплава Cu_3Au проведен расчет скоростей звука по трем особым направлениям. При этом установлено, что среди скоростей распространения продольных волн максимальное значение имеет $\nu_{L[111]}$, а скорость поперечных волн максимальна в направлении $[100]$ во всем интервале температур. Температурные зависимости упругих модулей (Юнга, сдвига, всестороннего сжатия) линейны (модули уменьшаются с ростом температуры, за исключением окрестности температур вблизи T_c). Температурные изменения коэффициентов Пуассона также линейны, однако σ с ростом температуры незначительно увеличивается. Аналогично коэффициенту Пуассона изменяются и составляющие параметра Грюнайзена (слабый рост γ с увеличением температуры).

Литература

1. Belomestnykh V.N., Tesleva E.P., Soboleva E.G. Maximum Grüneisen constants for polymorph transformations in crystals // *Technical Physics*. – 2009. – V. 54, № 2. – P. 320–322.
2. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. Аномально-термодеформационное поведение кубических фаз цианистых кристаллов. I. Цианид натрия // *Изв. Томского политехнического университета*. – 2013 – Т. 322, № 2. – С. 143–147.
3. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. Акустические, упругие и ангармонические свойства твердых растворов с промежуточной валентностью $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ // *Вестник Бурятского государственного университета*. – 2013. – №3. – С. 87–92.
4. Siegel S. The variation of the principal elastic moduli of Cu_3Au with temperature // *Phys. Rev.* – 1940. – V. 57. – P. 537–545.
5. Лейбфрид Г., Людвиг В. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. – М.: ИЛ, 1963. – 232 с.
6. Беломестных В.Н. Акустический параметр Грюнайзена твердых тел // *Письма в ЖТФ*. – 2004. – Т. 30, вып. 3. – С. 14–19.
7. Belomestnykh V., Tesleva E. Orientational anharmonicity of interatomic interaction in cubic monocrystals // *Materials, methods and technologies*. – 2010. – V. 4, p. 1. – P. 205–219.

Беломестных Владимир Николаевич, доктор физико-химических наук, профессор, кафедра естественно-научного образования, Юргинский технологический институт Национального исследовательского Томского политехнического университета, e-mail: bvnilat@yandex.ru.

Теслева Елена Павловна, кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра естественно-научного образования, Юргинский технологический институт Национального исследовательского Томского политехнического университета, e-mail: tesleva@mail.ru.

Belomestnykh Vladimir Nikolayevich, doctor of physical and mathematical science, professor, department natural science education, Yurga Institute of Technology National Research Tomsk Polytechnic University, e-mail: bvnilat@yandex.ru.

Tesleva Elena Pavlovna, candidate of physical and mathematical science, assistant professor, department natural science education, Yurga Institute of Technology National Research Tomsk Polytechnic University, e-mail: tesleva@mail.ru.

УДК 534.2:539

© В.Н. Беломестных, Э.Г. Соболева

**КОЭФФИЦИЕНТЫ ПУАССОНА КРИСТАЛЛА ОКСИДА МЕДИ
ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ**

На основе известных экспериментальных значений постоянных жесткости c_{ij} монокристалла Cu_2O в интервале температур 4,2...873 К и давлений до 3,3 кбар исследуются анизотропные и изотропные коэффициенты Пуассона данного оксида меди при изменении внешних условий в указанных пределах.

Ключевые слова: коэффициенты Пуассона, анизотропия, оксид меди.

V.N. Belomestnykh, E.G. Soboleva

**POISSON'S RATIO OF COPPER OXIDE CRYSTAL
AT THE TEMPERATURE AND PRESSURE CHANGES**

On the basis of existing experimental values of constant stiffness c_{ij} of Cu_2O monocrystal in the temperature range of 4.2...873 K and pressure range up to 3.3 kbar the anisotropic and the isotropic Poisson's ratios of the copper oxide under changing external conditions within the specified limits are studied.

Keywords: Poisson's ratio, anisotropy, copper oxide.

Оксид меди (Cu_2O , закись меди, куприт) демонстрирует ряд интересных свойств в части своего упругого поведения при внешних воздействиях. Обе сдвиговые постоянные кристалла в особых направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle - c_{44}$ и $(c_{11} - c_{12})/2$ имеют аномальные положительные производные по температуре [1, 2] и отрицательные по давлению [3]. В области низких температур ($T < 300$ К) постоянные жесткости c_{11} , c_{12} и c_{44} монокристалла Cu_2O определялись ультразвуковым эхо-импульсным методом на частотах 10 МГц и 30 МГц с погрешностью соответственно 4,3, 4,0 и 2,5% [1]. Прецизионные измерения трех скоростей распространения упругих волн в двух особых направлениях (продольной v_L и поперечной v_t волн в направлении $\langle 100 \rangle$, поперечной волны в направлении $\langle 110 \rangle$ с поляризацией в $\langle 1 \bar{1} 0 \rangle$) в контролируемых составах $Cu_{2-x}O$ ($10^{-6} < x < 10^{-3}$), актуальных для полупроводниковой техники, и естественном Cu_2O проведены при высоких температурах ($T > 300$ К) резонансным ультразвуковым методом на частотах 3 МГц и 10 МГц [2]. В [3] постоянные жесткости c_{11} , c_{12} , c_{44} монокристалла Cu_2O измерены до давлений $p = 3,3$ кбар (температура $T = 298$ К) ультразвуковым методом суперпозиции импульсов на частоте 20 МГц. Четыре скорости звука в двух кристаллографических направлениях при стандартных условиях в [2]: отмечается хорошее согласие между скоростями как продольных (для $v_{L\langle 100 \rangle}$ расхождения не превышают 1,6%, для $v_{L\langle 110 \rangle}$ 1,5 %) и еще лучше для поперечных волн (для $v_{t\langle 100,001 \rangle}$ расхождения укладываются в 0,2%, для $v_{t\langle 110,1\bar{1}0 \rangle}$ в 0,9 %). Таким образом, есть основания считать вполне достоверным ба-

зис в виде экспериментальных c_{ij} монокристалла Cu_2O для исследования коэффициентов Пуассона. Известна работа, в которой при комнатной температуре изучались упругие свойства поликристаллов оксида меди [4]. Для тонких пластинок Cu_2O правильной геометрической формы по методам прогиба и крутильных колебаний для разных образцов получены значения модуля Юнга в промежутке (32,2÷25,3) ГПа, модуля сдвига (11,8÷9,1) ГПа, коэффициента Пуассона (0,391±0,360).

В исследовании приводятся температурные и барические зависимости анизотропных и изотропных коэффициентов Пуассона кристаллов Cu_2O в температурном интервале от 4,2 до 873 К и давлении до 3,3 кбар.

Структура, некоторые свойства Cu_2O и расчетные соотношения

Элементарная ячейка Cu_2O представлена на рис. 1 [5]. Кристаллическая решетка кубическая (пр. гр. $Pn\bar{3}m = O_h^4$) с совершенно особым типом (куприт), в которой связи меди ковалентные, но одновременно эти связи имеют частично металлический характер: у атома меди всего лишь два соседних атома кислорода, которые расположены с ним на одной прямой. В табл. 1 показаны некоторые физико-химические свойства Cu_2O при стандартных условиях. Анизотропные коэффициенты Пуассона $\sigma_{\langle hkl \rangle}$ монокристалла Cu_2O находили по предложенным нами соотношениям через параметры a^2 и A (табл.2) [7]. Анизотропные упругие модули (Юнга $E_{\langle hkl \rangle}$ и сдвига $G_{\langle hkl \rangle}$) были рассчитаны через постоянные податливости s_{ij} [8].

Упругие характеристики изотропного Cu_2O (поликристалла) определяли через его модули всестороннего сжатия (B) и сдвига (G). Модуль Юнга (E) и коэффициент Пуассона (σ) выражаются через B и G :

$$\bar{A} = \frac{9 B G}{3 B + G}, \quad \sigma = \frac{3 B - 2 G}{2 (3 B + G)}$$

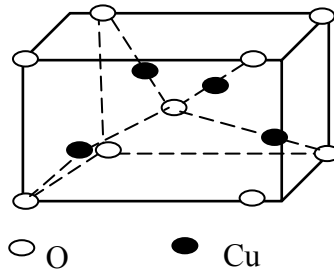


Рис. 1. Элементарная ячейка куприта [5]

При этом учитывали, что для кристаллов кубической симметрии модули всестороннего сжатия моно- и поликристаллов совпадают, таким образом, $B = 1/3(c_{11} + 2c_{12})$, а за модуль сдвига поликристалла для получения уверенных значений использовали среднее трех приближений – Фойгт-Ройс-Хилла (ФРХ, $G_{ФРХ}$), Peresada (G_{Per}) и Александрова ($G_{Ал}$) [8].

Таблица 1

Некоторые физико-химические свойства Cu_2O (300 К) [1–6]

| Свойство | Значение |
|--|---------------------|
| Постоянная решетки, Å | 4,269 |
| Плотность, кг/м ³ | 6100 |
| Температура плавления, К | 1509 |
| Теплоемкость, Дж/моль·К | 25,19 |
| Коэффициент термического расширения, К ⁻¹ | $0,9 \cdot 10^{-6}$ |
| Коэффициент теплопроводности, Дж/м·с·К | 3,52 |

Таблица 2

Соотношения для определения анизотропных коэффициентов Пуассона

| Параметры | $\sigma_{\langle 100,001 \rangle}$ | $\sigma_{\langle 110,001 \rangle}$ | $\sigma_{\langle 110,1\bar{1}0 \rangle}$ | $\sigma_{\langle 111,111 \rangle}$ |
|-----------|------------------------------------|--------------------------------------|--|---------------------------------------|
| a^2, A | $\frac{(a^2 - 2)}{2(a^2 - 1)}$ | $\frac{2A(a^2 - 2)}{(3 + A)a^2 - 4}$ | $\frac{(3 - A)a^2 - 4}{(3 + A)a^2 - 4}$ | $\frac{1,5a^2 - A - 2}{3a^2 + A - 4}$ |

Примечание: $a^2 = \frac{\hat{n}_{111}}{\hat{n}_s}$, $A = \frac{c_{44}}{c_s}$, $c_s = \frac{(c_{11} - c_{12})}{2}$.

Результаты и их обсуждение

Параметры a^2 и A для определения анизотропных коэффициентов Пуассона Cu_2O в зависимости от температуры и давления представлены на рис. 2 и 3, а сами коэффициенты $\sigma_{\langle hkl \rangle}$ на рис. 4 и 5. Если в зависимости от давления (рис. 5) все коэффициенты Пуассона линейны с незначительным положительным наклоном к оси P , то температурные изменения (рис. 4) для двух из них – $\sigma_{\langle 110,001 \rangle}$ и $\sigma_{\langle 110,1\bar{1}0 \rangle}$ – весьма существенны и противоположны: с повышением температуры $\sigma_{\langle 100,001 \rangle}$ увеличивается, $\sigma_{\langle 110,1\bar{1}0 \rangle}$ уменьшается. Можно предположить, что при дальнейшем повышении температуры (при $T \rightarrow T_{пл}$) коэффициент Пуассона $\sigma_{\langle 110,1\bar{1}0 \rangle}$ примет близкое к нулю значение.

Однако в этом предположении возможен и другой сценарий. Дело в том, что качественный вид функций $\sigma_{\langle hkl \rangle} = f(T)$ в Cu_2O (рис. 4) несколько неожиданно оказался почти идентичным «портрету» коэффициентов Пуассона кристалла $CuCl$ в фазе «низкого» давления ($p < p_c = 9,75$ ГПа, критическое давление перехода из решетки типа В3 в решетку типа В1 при комнатной температуре), полученного нами ранее [9]. В $CuCl$ при давлении перехода p_c все коэффициенты Пуассона изменяются резко (скачкообразно) и при $p > p_c$ диапазон их значений от максимального до минимального значительно сужается.

Таким образом, по результатам настоящих исследований невозможно представить вид функций $\sigma_{\langle hkl \rangle} = f(T)$ в промежутке температур $873 \div T_{пл}$ для кристалла Cu_2O , полиморфные свойства которого авторам неизвестны.

Выше уже отмечалось, что при линейной экстраполяции значений коэффициентов Пуассона при $T = 873$ К к температуре плавления $T_{пл}$ оксида меди $\sigma_{\min \langle 110,1\bar{1}0 \rangle}$ может принять минимальное (нулевое) значение. При подобных действиях в отношении другого коэффициента Пуассона в этом же кристаллографическом направлении его значение станет максимальным и ориентировочно равным $\sigma_{\max \langle 110,001 \rangle} \approx 0,78$. Данное значение хотя и превышает известный теоретический положительный предел коэффициента Пуассона изотропного твердого тела ($\sigma +0,5$), но оно правомочно, поскольку на возможные значения $\sigma_{\langle hkl \rangle}$ ограничений не существует.

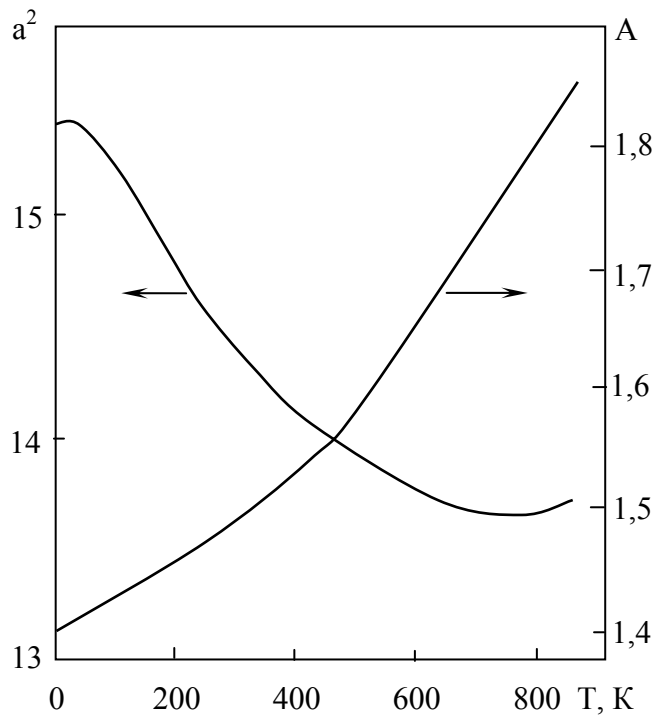


Рис. 2. Расчетные параметры для анизотропных коэффициентов Пуассона кристалла Cu_2O в интервале $4,2 \dots 873$ К

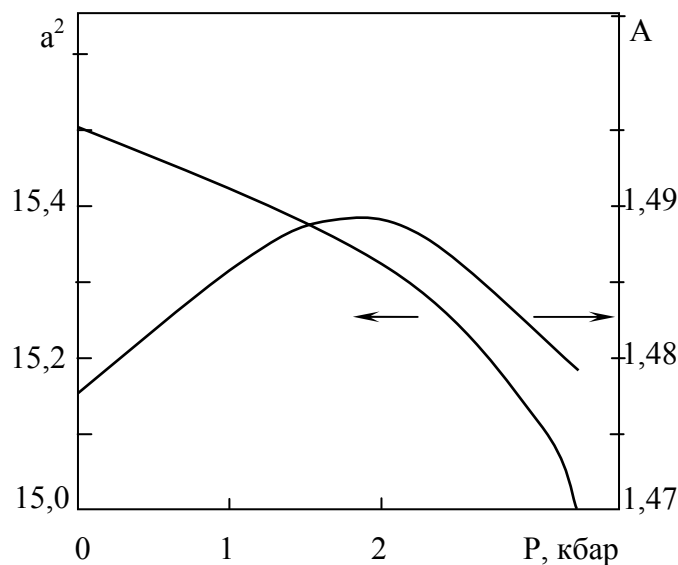


Рис. 3. Параметры для определения анизотропных коэффициентов Пуассона монокристалла Cu_2O в зависимости от давления

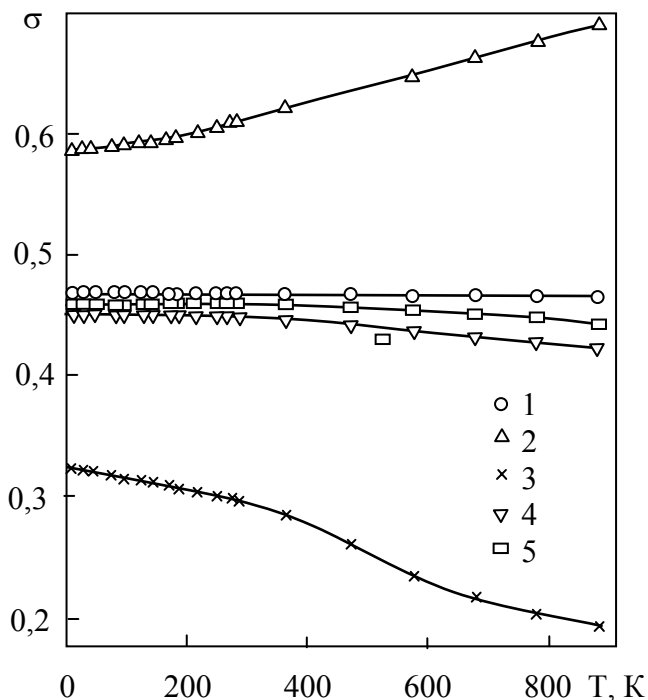


Рис. 4. Температурные изменения коэффициентов Пуассона моно- (1, 2, 3, 4) и поликристаллов (5) Cu_2O 1 - $\langle 100,001 \rangle$, 2 - $\langle 110,001 \rangle$, 3 - $\langle 110,1\bar{1}0 \rangle$, 4 - $\langle 111,111 \rangle$

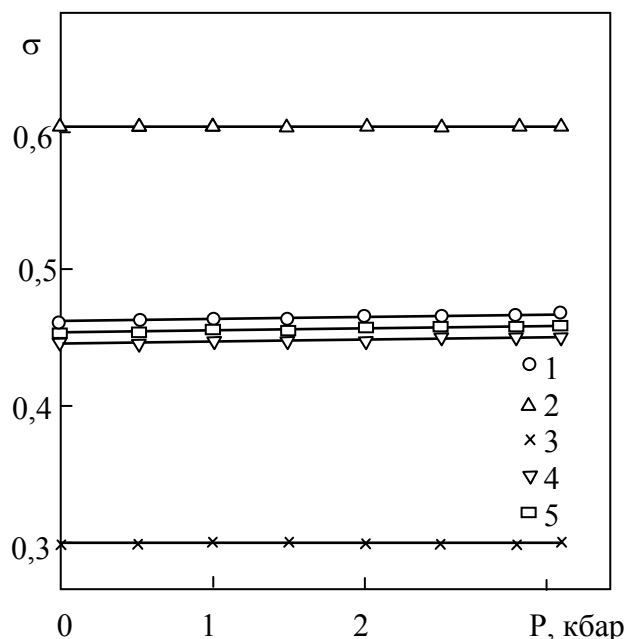


Рис. 5. Зависимость коэффициентов Пуассона моно- (1, 2, 3, 4) и поликристаллов (5) Cu_2O от давления 1 - $\langle 100,001 \rangle$, 2 - $\langle 110,001 \rangle$, 3 - $\langle 110,1\bar{1}0 \rangle$, 4 - $\langle 111,111 \rangle$

Литература

- Hallberg J., Hanson R.C. The elastic constants of cuprous oxide // *Phys. Status Solidi*. – 1970. – V. 42. – P. 305-310.
- Berger J. Comportement thermoelastique de monocristaux de Cu_2O // *Solid State Commun.* – 1978. – V. 26. – P. 403-405.
- Manghnani M.H., Brower W.S., Parker H.S. Anomalous elastic behavior in Cu_2O under pressure // *Phys. Status Solidi*. (a). – 1974. – V. 25. – P. 69-76.
- Андриевский А.И., Пидоря М.М. Вычисление температуры Дебая из упругих констант для закиси меди // *Изв. вузов. Физика*. – 1967. – Т. 5. – С. 123-124.
- Carabatos C., Prevot B. Rigid ion model lattice dynamics of cuprite (Cu_2O) // *Phys. Status Solidi*. (b). – 1971. – V. 44. – P.701-712.
- Андриевский А.И., Димарова Е.Н., Пидоря М.М. О теплопроводности монокристаллов и поликристаллов закиси меди // *ФТТ*. – 1962. – Т. 4, № 1. – С. 163-167.
- Беломестных В.Н., Соболева Э.Г. Коэффициенты поперечных деформаций кубических ионных кристаллов // *Письма о материалах*. – 2011. – Т. 1, вып. 2. – С. 84-87.
- Беломестных В.Н., Соболева Э.Г. Акустические, упругие и неупругие свойства кристаллов галогенатов натрия. – Томск: Изд-во Том. политехн. ун-та, 2009. – 276 с.
- Belomestnykh V., Soboleva E. Poisson's ratios of the cubic ion crystals // 8th Intern. Workshop on Auxetics and Related Systems. AUXETICS'11. Abstr. Book. Gdansk, Poland, 2011. – P. 97-99.

Беломестных Владимир Николаевич, доктор физико-математических наук, профессор, кафедра естественно-научного образования, Юргинский технологический институт (филиал) Томского политехнического университета, e-mail: bnilat@yandex.ru

Соболева Эльвира Гомеровна, кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра естественно-научного образования, Юргинский технологический институт (филиал) Томского политехнического университета, e-mail: sobolevaeno@mail.ru

Belomestnykh Vladimir Nikolaevich, doctor of physical and mathematical sciences, professor, department Science Education, Yurga Technological Institute (branch) of Tomsk Polytechnic University, e-mail: bnilat@yandex.ru

Soboleva Elvira Gomerovna, candidate of physical and mathematical sciences, lecturer, department Science Education, Yurga Technological Institute (branch) of Tomsk Polytechnic University, e-mail sobolevaeno@mail.ru

УДК 66. 621. 928. 13.

© В.Д. Анахин

ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЛНОВОЙ АСИММЕТРИИ

Рассмотрены физические механизмы и основные модели асимметрии динамической системы, обуславливающие возникновение эффекта распространения продольной бегущей регулярной волны (гармонической и бигармонической волны). Получены новые представления о физической сущности явлений, разработаны модели процессов, предложен ряд теоретических уравнений и формул скорости для расчета и выбора режимных параметров и определения технологических факторов для анализа разделительных процессов.

Ключевые слова: асимметрия колебаний, динамические параметры, эффективность разделительных процессов.

V.D. Anachin

DYNAMIC MODELING OF WAVE ANTISYMMETRY

Physical mechanisms and basic antisymmetry models of the dynamic system that cause spread effect of longitudinal travelling regular waves (harmonic and biharmonic wave) were considered. New ideas about the physical nature of phenomena were obtained; the process models were developed; a number of the theoretical equations and velocity formulas to calculate and chose regime parameters and to determine technological factors for the analysis of the separation processes.

Keywords: asymmetric fluctuations, dynamic parameters, effectiveness of separation processes.

Предлагается новое направление в теории колебаний на основе динамического моделирования явлений, возникающих при действии продольной бегущей продольной и продольно-поперечной бегущей регулярной волны или отдельных волн импульсного характера на нелинейные динамические системы. Предлагаемые системы с динамическим возбуждением волновой асимметрии могут быть использованы для достижения полезных целей в области обогащения полезных ископаемых, теплоэнергетике и в ряде современных технологий в различных отраслях промышленности (абразивной, химической, фармацевтической, порошковой металлургии и др.). Физические механизмы и основные виды асимметрии динамической системы обуславливают возникновение полезного эффекта – наличие сухого трения, характеризуемого коэффициентом трения f_1 , и наличие одного из ряда видов асимметрии: гармонических колебаний по прямолинейной траектории под углом к механической системе; продольных бигармонических асимметричных колебаний; продольных асимметричных колебаний с локально-постоянным колебательным ускорением [1]. В разделительных процессах используется различие в коэффициентах трения, крупности, форме минералов и частиц. Усредненные опытные данные зависимости величины f_1 выражены:

$$f_1 = 0,9 \cdot 10^{-0,001D} \tag{1}$$

$$F_a / (mg) = 7,46 \cdot D^{-0,24} - 1,68 \tag{2},$$

где D – размер зерен частиц, F_a – сила адгезии в долях силы тяжести mg .

В случае прямолинейных гармонических колебаний под некоторым углом β к динамической системе, отличным от нуля и от 90^0 , частицы испытывают действие сил тяжести, нормальной реакции, трения и инерции. При нормальной реакции, равной нулю, движение частицы происходит в режиме с полетом и описывается системой линейных дифференциальных уравнений. Решая систему уравнений путем определения фазовых углов, при которых происходит непрерывный полет частиц, ограничимся записью конечных формул для расчета режимных параметров и технологических факторов разделительных процессов. $W_0 = Aw^2 \sin \beta / (g \cos \alpha)$ – коэффициент режима работы аппарата, обеспечивающий непрерывный полет частицы, где A – амплитуда гармонических колебаний, ω – угловая частота, β – угол колебаний, g – ускорение гравитации, and α – продольный наклон механической системы. Режим с непрерывным и интенсивным подбрасыванием частиц обеспечивается при фазовых углах, при которых происходит отрыв $\cos \delta_0^* = \frac{\pi p 1 + R}{W_0 1 + R}$ and $\cos \delta_0^* = \frac{\pi p 1 + R}{W_0 1 + R} \cos \varepsilon$ для двух возможных типов аппаратов (с двухскатной и односкатной механической системой), где λ и R – коэффициенты мгновенного трения и восстановления соответственно; коэффициент p определяет режим непрерывного полета частицы, ε – поперечный наклон системы. Формулы скорости движения частиц в направлении продольного и поперечного осей x и z (ζ) для аппаратов первого (3), (4) и второго (5), (6) типов приведены ниже:

$$V_x = \frac{\pi p g}{\omega} \left(\frac{1 - R}{1 + R} \operatorname{ctg} \beta \cos \alpha - \frac{2 - \lambda}{\lambda} \sin \alpha \right) \tag{3}$$

$$V_\zeta = \frac{\pi p g}{\omega} \left(\frac{2 - \lambda}{\lambda} - \frac{1 - R}{1 + R} \right) \cos \alpha \sin \varepsilon \tag{4}$$

$$V_x = \frac{\pi p g}{\omega} \left(\frac{1-R}{1+R} \operatorname{ctg} \beta \cos \alpha \cos \varepsilon - \frac{2-\lambda}{\lambda} \sin \alpha \right) \quad (5)$$

$$V_z = \frac{\pi p g}{\omega} \frac{2-\lambda}{\lambda} \cos \alpha \sin \varepsilon \quad (6)$$

Критическое колебательное ускорение, при котором частица в состоянии полета будет:

$\cos \delta_0^* = \pm 1$, т.е. $p = \frac{W_0 1+R}{\pi 1-R}$ и $p = \frac{W_0 1+R}{\pi \cos \varepsilon 1-R}$. Преобразуя (3-6), имея $q = \frac{\lambda}{2-\lambda} \frac{1-R}{1+R}$, получим следующие формулы скорости для аппаратов первого (7), (8) и второго типов (9), (10):

$$V_x = A \omega \left(\cos \beta - \frac{\sin \beta}{q} \operatorname{tg} \alpha \right) \quad (7)$$

$$V_z = A \omega \sin \beta \sin \varepsilon \left(\frac{1}{q} - 1 \right) \quad (8)$$

$$V_x = A \omega \left(\cos \beta - \frac{\sin \beta}{q \cos \varepsilon} \operatorname{tg} \alpha \right) \quad (9)$$

$$V_z = A \omega \frac{\sin \beta}{q \cos \varepsilon} \quad (10)$$

Дифференциальные уравнения траектории движения частиц для аппарата первого типа (11) и второго типа (12) представляются в виде:

$$\frac{dz}{dx} = \frac{V_z}{V_x} = \frac{(1-q) \sin \varepsilon}{q \operatorname{ctg} \beta - \operatorname{tg} \alpha} \quad (11)$$

$$\frac{dz}{dx} = \frac{V_z}{V_x} = \frac{\sin \varepsilon}{q \operatorname{ctg} \beta \cos \varepsilon - \operatorname{tg} \alpha} \quad (12)$$

Механическая система характеризуется длиной l в продольном направлении и шириной b в поперечном направлении. Разделяющая способность аппаратов определяется изменением составляющих перемещения по продольным и поперечным осям аппаратов первого (13), (14) и второго (15), (16) типов в виде:

$$d_{x_I} = \frac{dx}{dq} \Big|_z = b = \frac{b}{\sin \varepsilon} \frac{\operatorname{ctg} \beta - \operatorname{tg} \alpha}{(1-q)^2} \quad (13)$$

$$d_{z_I} = \frac{dz}{dq} \Big|_x = \frac{l}{2} = \frac{l}{2} \sin \varepsilon \frac{\operatorname{ctg} \beta - \operatorname{tg} \alpha}{(q \operatorname{ctg} \beta - \operatorname{tg} \alpha)^2} \quad (14)$$

$$D_{x_{II}} = d \operatorname{ctg} \alpha \operatorname{tg} \beta \quad (15)$$

$$D_{z_{II}} = \frac{l}{4} \frac{\sin 2 \alpha \operatorname{ctg} \beta}{(q \cos \alpha \operatorname{ctg} \beta - \operatorname{tg} \alpha)^2} \quad (16)$$

Из полученных формул следует, что условия максимального разделительного процесса для обоих типов аппаратов реализуется при $q \operatorname{ctg} \beta / \operatorname{tg} \alpha$ и $q \cos \varepsilon \operatorname{ctg} \beta / \operatorname{tg} \alpha = 1$. Следовательно, угол, при котором достигается максимальное извлечение фракции, аппаратами первого (17) и второго типа (18) достигается для величин

$$\alpha_{0\lambda} = \operatorname{arctg}(q \operatorname{ctg} \beta) \quad (17)$$

$$\alpha_{0\lambda} = \operatorname{arctg}(q \cos \varepsilon \operatorname{ctg} \beta) \quad (18)$$

Параметр q – аналог коэффициента трения f и зависит от формы и крупности частиц.

Уравнения движения для продольной бигармонической волны имеет вид [2]:

$$S = -A \sin \omega t - \frac{B}{2} \sin(2\omega t + \varphi) \quad (19)$$

$$u = -A \omega [\cos \omega t + \gamma \cos(2\omega t + \varphi)] \quad (20)$$

$$W = A \omega^2 [\sin \omega t + 2\gamma \sin(2\omega t + \varphi)] \quad (21)$$

где S , u , W – соответственно, амплитуда, скорость и ускорение колебаний, φ – сдвиг фаз двух синхронных гармонических колебаний, γ – отношение амплитуды второй гармоники B к амплитуде первой A .

Асимметричность продольных бигармонических колебаний приводит к проявлению значительных инерционных сил, превышающих силы трения. В этом случае бегущая волна перемещает частицы в направлении своего распространения (эффект серфинга). Уравнение движения частиц запишем в виде $\ddot{x} = \pm fg$, а скорость перемещения частиц на всех этапах за период колебаний – $V = \omega \sum x_i / 2\pi$. Если на график безразмерной колебатель-

ной скорости $u/A\omega$ как функцию безразмерного времени ωt на отрезке 2π нанести прямые с наклоном $\delta = \pm \frac{fg}{A\omega^2}$, коррелируя с наклоном в плоскости $u/A\omega - \omega t$, получим:

$$V = \frac{A\omega}{2\pi} \cdot F(\delta, \gamma, \varphi) \tag{22}$$

Для расчета скорости по (22) продольного перемещения частицы бигармонической волной необходимо, чтобы сила ее инерции превзошла силу трения за счет критического ускорения

$$\delta = \frac{g}{A\omega^2} (\pm f \cos \alpha - \sin \alpha) \tag{23}$$

При наклоне системы α эффективность зависит только от коэффициента трения f :

$$a_0 = 16,2f + 0,6 \tag{24}$$

Результаты исследований приведены в таблице.

Таблица

Волновая асимметрия продольных бигармонических колебаний

| Параметр | Диапазон регулирования |
|--|--|
| Коэффициент трения система – частица f | 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 |
| Амплитуда колебаний A | 0,4 – 4,0 mm |
| Сдвиг фаз двух гармоник φ | 0 – 2π radians |
| Частота колебаний ν ($\omega = 2\pi\nu$) | 25 – 100 Hz |
| Отношение амплитуд колебаний γ | 0,1 – 2,0 |
| Продольный угол наклона системы α | 0; 4; 6; 8; 10; 12; 16 ° (a set of α for $\beta^0=0$) |
| Угол колебаний β | 0 – 50° (ряд 0 – 30°) |

Выводы

В соответствии с концепциями гармонических и негармонических асимметричных колебаний динамической системы предложен ряд формул скорости, на основе которых возможно определение качественно-количественных показателей разделительного процесса, так как перемещение массы частиц приобретает определенную закономерность. Каждая из формул отражает суть отдельных явлений сложного процесса и базируется на соответствующих гипотезах. Сравнение формул показывает, что по структуре они аналогичны, хотя в основу их положены различные предпосылки, следовательно, разносторонний подход к оценке процесса приводит к правильности выбора метода познания закономерностей и к аргументированным выводам: выполненная теоретическая работа в области использования волновой асимметрии показывает перспективность применения обоих методов в современных технологиях и в различных отраслях промышленности.

Литература

1. Анахин В.Д. Мониторинг динамических систем с трением и асимметрией колебаний // Вестник Бурятского госуниверситета. – 2013. – № 3. – С. 130-132.
2. Анахин В.Д. Графоаналитический метод моделирования динамики систем с асимметричными колебаниями // Вестник Бурятского госуниверситета. – 2012. – Спецвыпуск В. – С. 223-229.

Анахин Владимир Дмитриевич, доктор технических наук, профессор кафедры машиноведения Бурятского государственного университета, e-mail: anakhin@mail.ru

Anakhin Vladimir Dmitrievich, doctor of technical science, professor, department of engineering mechanics, Buryat State University, e-mail: anakhin@mail.ru

УДК: 537.9, 536.425

© **Л.А. Щербаченко, А.Б. Танаев, Ш.Б. Цыдыпов, Я.В. Безрукова, М.Ю. Бузунова, С.С. Барышников**

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДИСПЕРСИЯ В МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Методами диэлькометрии изучено влияние гранулометрического состава, влажности, температурного воздействия, постоянного электрического поля на значения действительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь ультратонких слоев промышленного месторождения Восточной Сибири в области низких частот. Представлены экспериментальные данные, которые показывают, что водные пленки способны значительно изменять электрофизические свойства диспергированных слоев. Изучение образцов мелкодисперсионной флогопитовой слюды позволило обнаружить эффект зависимости диэлектрической проницаемости от гранулометрического состава частиц слюды.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, адсорбция, диэлькометрия, слюда, дисперсия, уголь.

**L.A. Sherbachenko, A.B. Tanaev, Sh.B. Tsydyrov,
Ya.V. Bezrukova, M.Yu. Buzunova, D.S. Baryshnikov**

DIELECTRIC DISPERSION IN THE MECHANICALLY ACTIVATED FINE-DISPERSED HETEROGENEOUS SYSTEMS

With the help of the dielectric sensing methods we researched the influence of granulometric composition, moisture, temperature, constant electric field on the actual value of dielectric permittivity and loss-angle tangent for ultra-thin micas of industrial deposits of coal in Eastern Siberia in the area of low frequencies. Experimental data that show capability of the water films to significantly change electrophysical properties of dispersed micas are presented. The study of the fine-dispersed phlogopite micas samples allowed detecting the effect of the dielectric permeability dependence on the granulometric composition of micas particles.

Keywords: *dielectric permeability, adsorption, dielectric sensing, mica, dispersion, coal.*

Методами диэлькометрии изучено влияние гранулометрического состава, влажности, температурного воздействия, постоянного электрического поля на значения действительной диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла потерь $\operatorname{tg}\delta$ частей ультратонких слюд промышленного месторождения Восточной Сибири в области низких частот внешнего измерительного поля. Показано, что гидратация ультратонкой флогопитовой слюды ведет к резкому росту диэлектрической проницаемости до $10\text{-}10^5$ единиц. Анализ качественного состояния слюдяного сырья, полученного при измельчении в различных аппаратах, изучение структурных и текстурных свойств диспергированной слюды имеют большое значение, так как слюда является качественной электрической изоляцией, отличается высокой термостойкостью и надежностью, а также исходным сырьем для производства слюдопластов и оказывает наибольшее влияние на их выходные параметры. Электрофизические характеристики границы раздела слюда – жидкая фаза играют важную роль в процессах поляризации и электропереноса. При диспергировании мельчайшие частицы слюды имеют на поверхности электрические нескомпенсированные заряды, образующиеся в процессе механоактивации. Их поверхность становится адсорбционно активной особенно к полярным молекулам воды, которые образуют водные пленки вокруг минеральной частицы. Адсорбция молекул воды сопровождается изменением проводимости и поляризации образцов. Диспергированные слюды при комнатных температурах насыщены водой, концентрация которой растет как с уменьшением размеров частиц благодаря увеличению удельной активной поверхности, так и увеличением времени выдержки образцов во влажном воздухе.

Представлены результаты экспериментальных исследований электрических характеристик ультратонких слюд на примере слюды Слюдянского месторождения.

Исследование электрофизических свойств диспергированных слюд обоснованно стремлением улучшить качество электрической изоляции и связано с изучением взаимодействия электрически активной поверхности кристаллов слюды и полярных молекул воды. Диэлектрический метод исследования структуры и межмолекулярных взаимодействий основан на изучении процессов поляризации веществ под действием внешнего электрического поля [1, 2].

Проведено изучение значения действительной диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла потерь $\operatorname{tg}\delta$ образцов мелкозернистого флогопита в зависимости от гранулометрического состава, влажности, температурного воздействия и влияния постоянного электрического поля [1, 2]. Экспериментальные данные показывают, что водные пленки способны изменять электрофизические свойства диспергированных слюд. Исследование образцов мелкодисперсной флогопитовой слюды позволило обнаружить эффект зависимости диэлектрической проницаемости от гранулометрического состава частиц слюды.

На рис. 1 представлены графики частотной зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для трех значений крупности частиц мелкозернистого флогопита молоткового помола, преобладающая крупность которого составляет 40-65 мкм, шарового помола с преобладающей крупностью 20-45 мкм и более мелкого струйного измельчения с преобладающей крупностью 5-20 мкм. Экспериментально установлено, что гидратация диспергированных слюд приводит к изменениям их диэлектрических свойств. Образцы мелкодисперсной слюды различного измельчения имеют максимумы в частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}(\delta)=f(\nu)$. Обнаружено смещение максимума $\operatorname{tg}(\delta)$ в сторону более высоких частот для образцов, состоящих из частиц меньшего размера. Мелкие частицы характеризуются большей электрической активностью и способны адсорбировать водные пленки большей толщины по сравнению с более крупными образцами 1 и 2, что приводит к уменьшению их сопротивления и времени релаксации и максимум $\operatorname{tg}(\delta)$ перемещается в область высоких частот [3]. Диэлектрическая проницаемость мелкозернистого флогопита, полученного струйным помолом на частоте 100 Гц, составляет 89 единиц, что в среднем в два раза больше, чем для частиц молоткового измельчения. Этот факт свидетельствует о значительной электрической активности поверхности частиц слюды струйного помола за счет их большей удельной поверхности. Изучение образцов мелкодисперсной флогопитовой слюды позволило обнаружить эффект зависимости диэлектрической проницаемости от гранулометрического состава частиц.

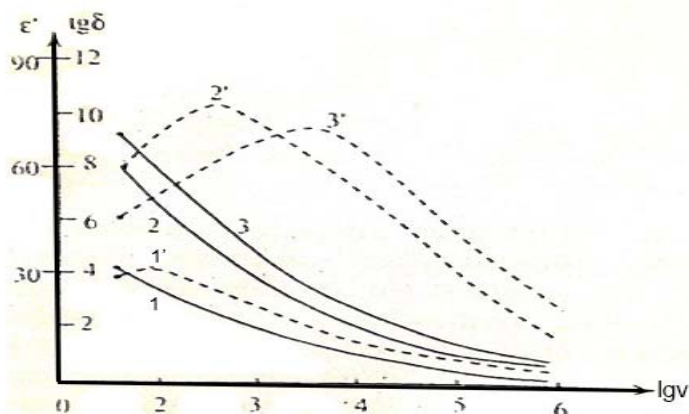


Рис. 1. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости (ϵ – сплошная линия) и тангенса угла диэлектрических потерь ($tg\delta$ – штриховая линия) мелкозернового флогопита в зависимости от вида помола. 1-1'- молотковый помол, 2-2'- шаровый помол, 3-3' – струйный помол

Адсорбированный слой воды на электрически активной поверхности частиц слюды представляет собой ориентированные диполи молекул воды, имеет ярко выраженную пространственную анизотропию. При длительном увлажнении идет процесс последовательного наслаивания молекул воды друг на друга и образования нескольких мономолекулярных слоев, состоящих из ориентированных диполей. Некоторые водные пленки могут быть настолько толстыми, что вода, формирующая их внешние слои, находится почти в свободном состоянии (объемная вода) [4]. В пленках воды, находящихся в равновесном состоянии, положительные и отрицательные ионы распределены равномерно и не создают результирующего макроскопического электрического поля.

Под действием внешнего электрического поля эти заряды перераспределяются, образуя макродиполи, поляризация которых приводит к аномально большому значению диэлектрической проницаемости в широком спектре частот. Поляризация макродиполя по сравнению с дебаевской является медленным процессом. Пленки воды, обволакивающие минеральные частицы, способны объединиться в протяженные поверхностные кластеры.

Так как диспергированные слюды являются сложной неуравновешенной системой, то на межфазной границе адсорбированных водных слоев и активной поверхности частиц слюды происходит накопление свободных зарядов под действием электрического поля поверхности частиц, приводящих к межслоевой поляризации, что приводит к появлению значительной абсорбционной емкости образцов. При суточном увлажнении образцов мелкодисперсного флогопита с преобладанием фракций 2-10 мкм их абсорбционная емкость достигает 10^5 пФ и аномально большим, до $\approx 10^4$ - 10^5 единиц, значением абсорбционной диэлектрической проницаемости. Гидратированные образцы, особенно в первые 3-4 ч, активно отдают "лишнюю воду", при этом происходит уменьшение действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' . Абсорбционная электрическая емкость и диэлектрическая проницаемость образцов диспергированного флогопита струйного помола уменьшаются незначительно, сохраняя большие значения ϵ' в течение 10-12 дней.

Для изучения влияния гидратации на электрические свойства диспергированного флогопита образцы подвергались нагреванию до 550 К сразу после прогрева, через сутки и четверо суток после этого проводились измерения частотной зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь исследуемых образцов. Результат представлен на графике рис. 2.

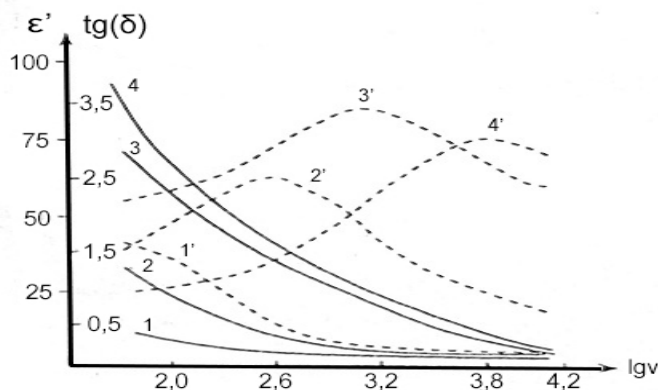


Рис. 2. Изменение диэлектрической проницаемости ϵ (сплошная линия) и тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ (пунктирная линия) мелкозернового флогопита после прогрева: 1 – 1' – прогрев при 550 К; 2 – 2' – через сутки после прогрева; 3 – 3' – через четверо суток после прогрева; 4 – 4' – исходный образец

Экспериментально выявлено, что максимум тангенса угла диэлектрических потерь с течением времени смещается в область высоких частот, что свидетельствует об увеличении толщины абсорбционных пленок воды на электрически активных минеральных частицах. По той же причине сразу после нагревания тангенс угла диэлектрических потерь в максимуме на частоте 80 Гц составляет $\operatorname{tg}\delta=1,5$, а через четверо суток $\operatorname{tg}\delta \approx 3,4$ на частоте 1000 Гц. Экспериментально выяснено, что с течением времени потери энергии в прогретом образце увеличились более чем в два раза.

Результаты проведенных исследований позволяют сделать следующие выводы:

- Выяснено, что мелкоразмерные слюды проявляют неоднородные физические свойства, зависящие от электрической активности частиц угля. Величина удельной поверхности частиц изучаемой мелкодисперсной системы является мерой влияния размерных эффектов на электрофизические свойства механоактивированных исследуемых образцов, позволяя изучать их электрофизические свойства.
- Гидратация образцов мелкоразмерной слюды струйного помола способствует значительному увеличению адсорбционной емкости и диэлектрической проницаемости, способной увеличиться до $\epsilon' \approx 10^4$ единиц.
- Выявлено, что наиболее электрически активные образцы механоактивированных мелкодисперсных природных углей способны изменять свойства свободной воды и структурировать молекулы воды вблизи активной твердой поверхности.

Литература

1. Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов. – М.: Энергоиздат, 1982. – 320 с.
2. Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А. Термоаквационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. – М.: Наука, 1991. – 248 с.
3. Сканави Г.И. Физика диэлектриков. – М.: Техничко-теоритическая литература, 1949. – 500 с.
4. Анализ структурного взаимодействия электрически активных гетерогенных мелкодисперсных систем на границах раздела твердой и жидкой фаз / Щербаченко Л.А. и др. // ФГТ. – 2011. – Т. 53, № 7. – С. 1417-1422.

Щербаченко Лия Авенировна, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой общей физики, Иркутский госуниверситет, e-mail: irk.sherbachenko@mail.ru

Танаев Андрей Борисович, кандидат физико-математических наук, зам. директора научно-исследовательского института прикладной физики Иркутского госуниверситета, e-mail: tanaev.ab@yandex.ru

Цыдыпов Шулун Балдоржиевич, доктор технических наук, зав. кафедрой общей физики, Бурятский госуниверситет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail: shulun@bsu.ru

Безрукова Яна Владимировна, кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра общей физики, Иркутский госуниверситет, e-mail: yana.bezrukova@mail.ru

Бузунова Марина Юрьевна, кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра общей физики, Иркутский госуниверситет, e-mail: buzunova@mail.ru

Барышников Дмитрий Сергеевич, студент, физический факультет, Иркутский госуниверситет, e-mail: Barishnikov.d@mail.ru

Shcherbachenko Leya Avenirovna, doctor of technical sciences, professor, head of Department of General Physics, Irkutsk State University, e-mail: irk.sherbachenko@mail.ru

Tanaev Andrey Borisovich, candidate of physical-mathematical sciences, Deputy Director of Applied Physics Institute of Irkutsk State University, e-mail: tanaev.ab@yandex.ru

Tsydyпов Shulun Baldorzhievich, doctor of technical sciences, head of Department of General Physics, Buryat State University, e-mail: shulun@bsu.ru

Bezrukova Yana Vladimirovna, candidate of physical-mathematical science, associate professor, Department of General Physics, candidate of physical-mathematical sciences, Irkutsk State University, e-mail: yana.bezrukova@mail.ru

Buzunova Marina Yurievna, candidate of physical-mathematical sciences, associate professor, Department of General Physics, Irkutsk State University, e-mail: buzunova@mail.ru

Baryshnikov Dmitry Sergeevich, student, physics faculty, Irkutsk State University, e-mail: Barishnikov.ss@mail.ru

УДК: 537.9, 536.425

© А.Б. Танаев, Л.А. Щербаченко, Ш.Б. Цыдыпов, Я.В. Безрукова,
М.Ю. Бузунова, Д.С. Барышников, Л.И.Ежова, С.В. Афанасов

НИЗКОЧАСТОТНЫЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУРАХ

Исследованы диэлектрические свойства диспергированных углей, связанные с взаимодействием электрически активной поверхности твердой фазы углей и полярных молекул воды. Установлено, что наличие и количество воды в межслоевом пространстве природного угля не влияют на структуру кристаллической решетки углей. Сложность строения дисперсных систем, а также наличие локальных неоднородностей определяют причину отсутствия сложившегося представления о механизмах переноса носителей заряда и о структуре энергетического спектра таких систем. Представлены результаты экспериментальных исследований электрофизических характеристик увлажненных механоактивированных мелкодисперсных природных углей Черемховского бассейна.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, адсорбция, диэлькометрия, слюда, дисперсия, уголь.

**A.B. Tanaev, L.A. Sherbachenko, Sh.B. Tsydypov, Ya.V. Bezrukova,
M.Yu. Buzunova, D.S. Baryshnikov, L.I. Ezhova, S.V. Afanasov**

LOW-FREQUENCY RELAXATION PROCESSES IN DISORDERED STRUCTURES

The dielectric properties of dispersed coals, connected with the interaction of electrically active surface of the coal solid phase and water polar molecules were studied. It is established that the presence and quantity of water in the interlayer space of natural coal does not affect the structure of the crystal lattice of coal. The complexity of the structure of disperse systems, as well as the availability of local inhomogeneities determines the cause of the lack of current understanding of the mechanisms of the charge carrier's transfer and the structure of the energy spectrum of such systems. The results of the experimental research of electrophysical characteristics of the moist mechanically activated fine-dispersed natural coals of Cheremkhovo basin are presented.

Keywords: dielectric permeability, adsorption, dielectric sensing, mica, dispersion, coal.

Исследование диэлектрических свойств диспергированных углей связано с взаимодействием электрически активной поверхности твердой фазы углей и полярных молекул воды. Для воды в таких веществах характерно адсорбированное состояние. Установлено, что наличие и количество воды в межслоевом пространстве природного угля не влияют на структуру кристаллической решетки углей [1]. В то же время состояние молекул воды в межслоевом пространстве по характеру взаимодействия с ближайшим окружением может быть различным. Сложность строения дисперсных систем, а также наличие локальных неоднородностей определяют причину отсутствия сложившегося представления о механизмах переноса носителей заряда и о структуре энергетического спектра таких систем.

Представлены результаты экспериментальных исследований электрофизических характеристик увлажненных механоактивированных мелкодисперсных природных углей Черемховского бассейна. Измерения действительной компоненты диэлектрической проницаемости, удельной электропроводности и тангенса угла диэлектрических потерь исследуемой дисперсной системы производились в частотном диапазоне 25-10⁶ Гц с помощью цифрового измерителя иммитанса E7-20 (погрешность измерения емкости 0,2 пф и электропроводности 1 Смс). Полученные экспериментальные данные поступали в персональный компьютер посредством аналого-цифрового преобразователя и анализировались с помощью статистических методов.

Измерения диэлектрических характеристик в зависимости от температуры производилось в режиме непрерывного квазистационарного нагревания изучаемых образцов (скорость нагрева составляла $\beta = 0.5$ град/мин), температура образца измерялась термопарой хромель – алюмель, температурные исследования производились в интервале 273-570 К.

На рис. 1 и 2 представлены низкочастотные зависимости ϵ' и $\text{tg}\delta$ для шести образцов мелкозернистых природных углей дисперсностью 82-105 мкм при различном увлажнении. Образцы механоактивированных мелкодисперсных минеральных частиц угля выдерживались во влажной среде эксикатора с насыщенным раствором кальцинированной соды Na_2CO_3 в течение заданных интервалов времени. Из результатов следует, что гидратированные угли обладают большой способностью к поляризации в электрических полях [2]. При этом с ростом величины адсорбции водяных паров наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. Характер поведения частотной зависимости ϵ' и $\text{tg}\delta$ свидетельствуют о наличии в структурах релаксационных процессов [3]. Ионно-релаксационная структурная поляризация основана на наличии в кристаллах слабо связанных ионов, способных перемещаться на макроскопические расстояния, создавая тем самым некоторое пространственное распределение заряда, в результате которого в кристалле вещества возникают области создающие вокруг себя электрическое поле.

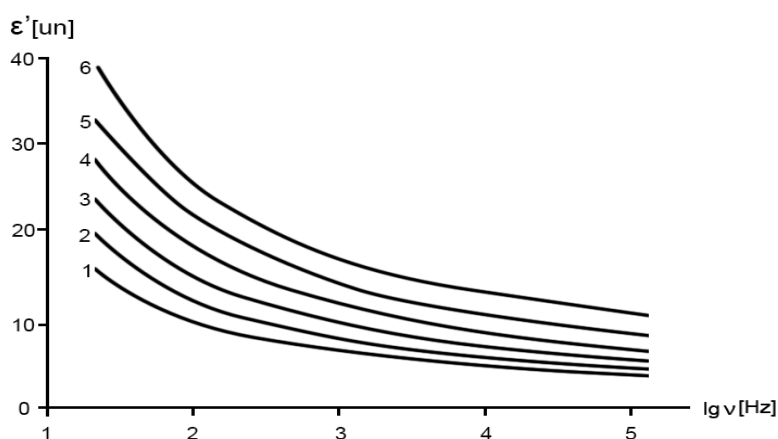


Рис. 1. Частотная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' образцов механоактивированного мелкодисперсного природного угля от величины адсорбции водяных паров (комнатная температура): образец 1 – $\beta_1=0,4\%$; образец 2 – $\beta_2=1,5\%$; образец 3 – $\beta_3=2,7\%$; образец 4 – $\beta_4=3,6\%$; образец 5 – $\beta_5=4,8\%$; образец 6 – $\beta_6=6,3\%$

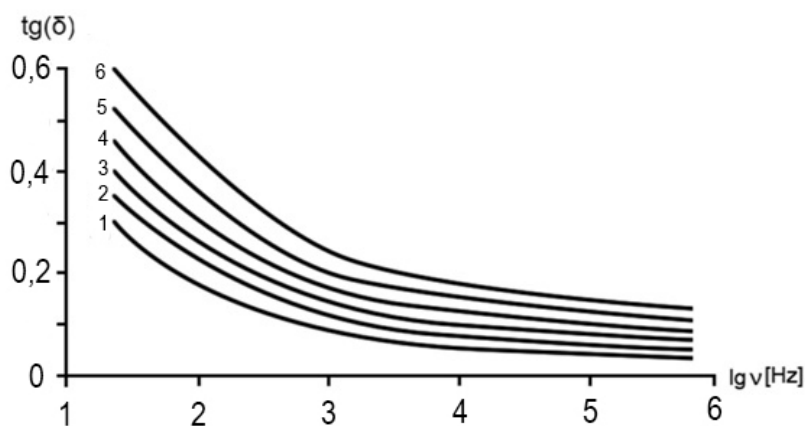


Рис. 2. Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ образцов механоактивированного мелкодисперсного угля от величины адсорбции водных паров: образец 1 – $\beta_1=0,4\%$; образец 2 – $\beta_2=1,5\%$; образец 3 – $\beta_3=2,7\%$; образец 4 – $\beta_4=3,6\%$; образец 5 – $\beta_5=4,8\%$; образец 6 – $\beta_6=6,3\%$

Поляризованные области значительно ослабляют внешнее электрическое поле, а объекты обладают большей диэлектрической проницаемостью. Процесс установления поляризации, связанный с перемещением ионов на макроскопические расстояния, протекает достаточно долго и неизбежно связан с потерей электрической энергии, поэтому диэлектрические потери в такого рода веществах значительны. Выявлено, что при гидратации исследуемые образцы мелкодисперсных углей дисперсностью 82-105 мкм интенсивно адсорбируют влагу, что сопровождается значительным усилением диэлектрической поляризации образцов гидратированных природных углей. Низкочастотная диэлектрическая проницаемость при комнатных температурах $\epsilon' = 16$ единиц ($\beta = 0,4\%$), а при увлажнении до величины адсорбции $\beta = 6,3\%$ увеличилась до $\epsilon' = 39$ единиц ($\nu = 25$ Гц), что свидетельствует о значительной адсорбционной способности исследуемых образцов. Величина тангенса угла диэлектрических потерь, измеренная на частоте 25 Гц, при увлажнении также возрастает и составляет $\text{tg } \delta_1 = 0,6$ единиц при влажности 6,3% [4].

Результаты экспериментов показывают, что исследуемые структуры мелких частиц механоактивированных природных углей дисперсностью 82-105 мкм после суточного увлажнения в эксикаторе характеризуются огромными значениями диэлектрической проницаемости $\epsilon' \approx 10^3$ единиц. Десорбция молекул воды у таких образцов при комнатных условиях происходит достаточно медленно. Стабилизация диэлектрической проницаемости ϵ' достигается не менее чем через 1,5 суток.

Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют о том, что низкоразмерные угли обладают большой способностью к поляризации в электрических полях [5]. Особенно резкий рост адсорбционной емкости происходит на образцах более мелкого диспергированного природного угля, частички которого обладают наиболее активной поверхностью. В гидратированных мелкодисперсных углей формируются приповерхностные водные слои на границах механоактивированных зерен угля и водной фазы. Наличие таких слоев может приводить к низкочастотной дисперсии межслоевой максвелл – вагнеровской поляризации, что может явиться до-

полнительным источником информации о характере распределения и релаксации зарядов в исследуемых образцах. Экспериментально установлено, что рост толщины водных пленок, обволакивающих мелкие зерна минеральных углей, значительно оказывает влияние на диэлектрическую поляризацию ϵ' и потери тепловой энергии $\text{tg}\delta$. Источником потерь в мелкодисперсных механоактивированных образцах углей являются полости – расслоения различных размеров, имеющих заметную поверхностную проводимость в присутствии пленочной воды [6]. Выявлено увеличение тангенса угла диэлектрических потерь для образцов, характеризующихся значительной электрической активностью и большей концентрацией водных пленок, способствующих увеличению диэлектрических потерь. В изучаемых системах на межфазных границах между поверхностными зарядами мелкокоразмерных природных углей и адсорбированной водной прослойкой происходят кластеризация структуры полярной жидкой матрицы и образование в ней мезоскопической неоднородности, сопровождающееся жесткой фиксацией молекул воды зарядами твердой активной компоненты. Вне этого слоя жидкая водная компонента характеризуется объемными свойствами [7].

Слой структурированной связанной воды приобретает функции потенциального барьера как для свободных молекул, так и для молекул, ориентированных электрическим полем активной поверхности диспергированных углей. Поскольку молекулы структурированного слоя полярной воды ориентированы и жестко удерживаются зарядами поверхности частиц угля, то их переход в область, где находятся свободные молекулы воды, характеризующиеся объемными свойствами, практически невозможен, и в связи с этим является запрещенным переходом. Вне структурированного слоя в свободном объеме полярной воды напряженность внутреннего электрического поля равна нулю и молекулы находятся только под действием хаотического теплового движения. В процессе теплового движения возможен случайный переход свободной молекулы в область структурированного слоя полярной воды. Однако в этом случае она будет жестко ориентирована собственным внутренним полем системы и объединена с молекулами структурированного слоя жидкости в линейные кластеры. Следует учесть, что плотная упаковка молекул в упорядоченном слое водной компоненты служит препятствием включению в ее структуру дополнительных молекул. Это обстоятельство является запрещающим фактором проникновения свободных молекул жидкости в область действия внутреннего электрического поля, где слой воды характеризуется кластеризованной структурой. Основопологающим фактором в понимании механизма протекающих процессов в исследуемых мелкодисперсных структурах является межфазное электроконтактное взаимодействие, приводящее к возникновению новых свойств таких систем.

Адсорбционные процессы в рассматриваемых механоактивированных зернах углей определяются слоистой макроскопической неоднородностью кристаллов, наличием в них моно- и бимолекулярных слоев воды, минеральных и газовых линзовидных включений. Эти виды неоднородностей приводят к появлению межслоевой поляризации благодаря наличию открытых и закрытых пленочных электропроводящих расслоений, что способствует значительной свободе движений ионов в межслоевом пространстве, а также наличию расслоений, параллельных спайности, заполненных адсорбционными слоями и пленками воды.

На поверхности частиц угля адсорбированный слой воды благодаря водородным связям представляет собой ориентированные диполи молекул, имеет ярко выраженную пространственную анизотропию. При длительном увлажнении идет процесс последовательного наслаивания молекул воды друг на друга и образования нескольких мономолекулярных слоев, состоящих из ориентированных диполей. Некоторые водные пленки могут быть настолько толстыми, что вода, формирующая их внешние слои, находится почти в свободном состоянии и характеризуется объемными свойствами. Адсорбция молекул воды сопровождается изменением проводимости и поляризации структур. Диспергированные природные угли при комнатных температурах насыщены водой, концентрация которой растет как с уменьшением размеров частиц благодаря увеличению их удельной активной поверхности, так и с увеличением времени выдержки образцов во влажном воздухе.

В пленках воды, находящихся в равновесном состоянии, положительные и отрицательные ионы примесей распределены равномерно и не создают результирующего макроскопического электрического поля. Под действием внешнего электрического поля заряды перераспределяются, образуя макродиполи, и релаксационная поляризация приводит к завышенному значению диэлектрической проницаемости в широком диапазоне частот. Поляризация макродиполя по сравнению с дебаевской является медленным процессом.

Таким образом, выполненные эксперименты влияния гидратации на механоактивированные мелкодисперсные природные слюды показали, что адсорбция молекул воды сопровождается изменением диэлектрических характеристик. Исследуемые структуры быстро насыщаются водой, концентрация которой растет как с уменьшением размеров минеральных зерен углей, благодаря увеличению удельной активной поверхности, так и с увеличением времени выдержки образцов во влажном воздухе.

Для выяснения влияния температурного воздействия на электрофизические параметры механоактивированных мелкодисперсных углей изучаемые образцы нагревались от 294 до 570 К. Повышение температуры в мелкодисперсных углях приводит к увеличению поляризуемости зарядов в связи с ослаблением упругих связей между ионами в кристаллической решетке. Релаксационная поляризация в большей степени происходит за счет слабо закрепленных ионов примеси при неплотной упаковке кристаллической решетки и нарушения закономерного роста кристалла при его образовании.

Исследовалась дисперсия диэлектрической проницаемости мелкодисперсных механоактивированных углей при нагревании. С ростом температуры исследуемой системы мелкодисперсных углей центры локализации приобретают дополнительную степень свободы движения, способствующую более эффективной ионизации дипольных образований точечных дефектов и увеличению концентрации свободных носителей заряда. Под действием тепловых потоков при определенной температуре возникает разупорядоченность поляризации в микрообластях неравновесных гетерогенных мелкодисперсных систем. В таких условиях внешнее электрическое поле способствует созданию единой преобладающей однородной поляризации в системе, совпадающей с направлением поляризации внешнего электрического поля. Энергетически более выгодно, чтобы поляризация во всем рассматриваемом образце имела одно направление. В этот момент в исследуемых структурах проявляется фазовый переход. Проявление фазового перехода во всем объеме исследуемого образца в состояние однонаправленной поляризации, совпадающей с направлением внешнего электрического поля, связано с изменением структуры рассматриваемых систем.

На рис. 3 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' для трех образцов механоактивированных углей различной дисперсности на частоте внешнего измерительного электрического поля 25 Гц. При нагревании графики $\epsilon' = f(T)$ ведут себя немонотонно и их значения зависят от размеров механоактивированных природных частиц углей. Диэлектрическая поляризация с ростом температуры увеличивается, а в области температур 368-378 К обнаружены фазовые переходы диэлектрической проницаемости. Сравнительный анализ температурной зависимости диэлектрической поляризации механоактивированных мелкозернистых углей позволил выделить наиболее электрически активный образец 1 с дисперсностью 31-42 мкм. Диэлектрическая проницаемость этого образца при температуре 368 К характеризуется максимальным значением $\epsilon' = 68$ единиц на частоте 25 Гц, что почти на 25 единиц превышает диэлектрическую поляризацию для менее активного образца 3 дисперсностью 82-105 мкм. Увеличение $\epsilon' = f(T)$ обусловлено наличием значительной концентрации ионных носителей в электрически более активном образце 1. Из графика температурной зависимости следует, что образец 1 дисперсностью 31-42 мкм характеризуется большей диэлектрической проницаемостью ϵ'_1 во всем температурном интервале 270-570 К.

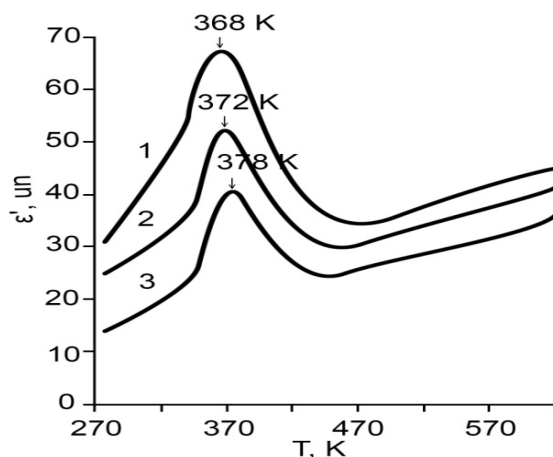


Рис. 3. Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' образцов механоактивированных мелкодисперсных природных углей Черемховского бассейна на частоте внешнего электрического поля 25 Гц: образец 1 – дисперсность 31-42 мкм; образец 2 – дисперсность 54-69 мкм; образец 3 – дисперсность 82-105 мкм

Нарастание и спад диэлектрической проницаемости до и после фазового перехода свидетельствуют о наличии в системе процессов различной концентрации и ионизации локальных центров, а также их релаксации при нагревании.

При нагревании образцов мелкодисперсных углей обнаружено смещение максимума ϵ' более электрически активного образца 1 механоактивированных мелкодисперсных углей в область низких температур (рис. 3). Это можно объяснить тем, что энергия активации заряженных дефектов, находящихся на активной поверхности и в объеме механоактивированных минеральных частиц углей, является в данном случае результирующей функцией от вкладов энергий электрического и теплового полей. В связи с этим можно полагать, что энергия электрического поля, создаваемого активной поверхностью более мелких зерен механоактивированных углей, вносит больший вклад в энергию активации заряженных дефектов по сравнению с электрической энергией более крупных зерен углей. И, как следствие, облегченная электрическим полем ионизация заряженных комплексов, приводящая к увеличению концентрации свободных зарядов и их релаксации, осуществляется при более низкой температуре. В связи с вышеизложенным высокотемпературный максимум ϵ' для более мелкого механоак-

тивированного образца изучаемых углей дисперсностью 31–42 мкм проявляется при более низкой температуре $T_1 = 368$ К, а максимум ϵ' для более крупного образца размерами частиц 82–105 мкм проявляется при более высокой температуре $T_3 = 378$ К.

Выводы

- Экспериментально установлено влияние структурного разупорядочения исследуемых систем приводит к значительному изменению протекающих в них температурно-влажностных процессов, а также при изменении частоты внешнего измерительного электрического поля. Наблюдаемые особенности таких структур обусловлены неоднородностью исследуемой системы.

- Установлено, что в релаксационные процессы исследуемых структур вносят свой значительный вклад не только структурные элементы рассматриваемой гетерогенной системы, но и водные пленки, способствующие увеличению релаксационных характеристик исследуемых материалов, внося существенный вклад в значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь.

- Электрическое поле активной поверхности механоактивированных мелкоразмерных углей формирует новую фазу структурообразования воды между слоем свободной воды и активной поверхностью механоактивированных зерен угля. Структурированный слой является потенциальным барьером для свободных молекул воды и для молекул, ориентированных электрическим полем активной поверхности диспергированных углей. Можно заключить, что межфазная область является наиболее прочным непроницаемым слоем, способным увеличивать электрические и механические характеристики рассматриваемых структур.

Литература

1. Гинзбург А.И. Минералогические исследования в практике геологоразведочных работ. – М.: Недра, 1981. – 237 с.
2. Тонконогов М.П. Диэлектрическая спектроскопия кристаллов с водородными связями. Протонная релаксация // УФН. – 1998. – Т. 168, № 1. – С. 29-54.
3. Frenkel J.I. The theory of electric breakdown in dielectrics and n-type semiconductors // J. Theor. Phys. – 1938. – V. 8. – P. 1292-1296.
4. Moro R., Rabinovich R., Xia Ch., Kresin V.V. Electric Dipole Moments of Water Clusters from a Beam Deflection Measurement // Physical Review Letters. – 2006. – Т. 97. – P. 123401.
5. Электрические процессы в неупорядоченных системах на основе жидкодисперсных сред / Л.А. Щербаченко и др. // ЖТФ. – 2012. – Т. 82, № 10. – С. 96-103.
6. Зенин С.В., Тяглов Б.В. Гидрофобная модель структуры ассоциатов молекул воды // Журн. физической химии. – 1994. – Т. 68, № 4. – С. 636-643.
7. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. – М.: Мир, 1967. – 551 с.

Танаев Андрей Борисович, кандидат физико-математических наук, зам. директора научно-исследовательского института прикладной физики Иркутского государственного университета, e-mail: tanaev.ab@yandex.ru

Щербаченко Лия Авенировна, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой общей физики, Иркутский госуниверситет, e-mail: irk.sherbachenko@mail.ru

Цыдыпов Шулун Балдоржиевич, доктор технических наук, зав. кафедрой общей физики, Бурятский госуниверситет, e-mail: shulun@bsu.ru

Безрукова Яна Владимировна, кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра общей физики, Иркутский госуниверситет, e-mail: yana.bezrukova@mail.ru

Бузунова Марина Юрьевна, кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра общей физики, Иркутский госуниверситет, e-mail: buzunova@mail.ru

Барышников Дмитрий Сергеевич, студент, физический факультет, Иркутский госуниверситет, e-mail: Barishnikov.d@mail.ru

Ежова Лилия Игоревна, студент, физический факультет, Иркутский госуниверситет, e-mail: lizoreliz@mail.ru

Афанасов Станислав Витальевич, студент, физический факультет, Иркутский госуниверситет, e-mail: afanazstas@mail.ru

Tanaev Andrey Borisovich, candidate of physical-mathematical sciences, Deputy Director of Applied Physics Institute of Irkutsk State University, e-mail: tanaev.ab@yandex.ru

Shcherbachenko Leya Avenirovna, doctor of technical sciences, professor, head of Department of General Physics, Irkutsk State University, e-mail: irk.sherbachenko@mail.ru

Tsydyпов Shulun Baldorzhievich, doctor of technical sciences, head of Department of General Physics, Buryat State University, e-mail: shulun@bsu.ru

Bezrukova Yana Vladimirovna, candidate of physical-mathematical science, associate professor, Department of General Physics, candidate of physical-mathematical sciences, Irkutsk State University, e-mail: yana.bezrukova@mail.ru

Buzunova Marina Yurievna, candidate of physical-mathematical sciences, associate professor, Department of General Physics, Irkutsk State University, e-mail: buzunova@mail.ru

Barishnikov Dmitry Sergeevich, student, physics faculty, Irkutsk State University, e-mail: Barishnikov.ss@mail.ru

Ezhova Lilia Igorevna, student, physics faculty, Irkutsk State University, e-mail: lizoreliz@mail.ru

Afanosov Stanislav Vitalievich, student, physics faculty, Irkutsk State University, e-mail: afanazstas@mail.ru

УДК 539.4

© А.Д. Насонов, Е.А. Языкова, Л.Н. Тупикова
П.Д. Голубь, Т.В. Терещенко, Ф.М. Бетеньков

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ СРЕДЫ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Методом динамического механического анализа было проведено исследование влияния кислотной среды на физико-механическое поведение полимерных материалов медицинского назначения. В качестве объектов исследования были выбраны следующие типы базисных акриловых пластмасс: «Бесцветная пластмасса», «СтомАкрил», «Фторакс».

Ключевые слова: динамический модуль сдвига, температура стеклования, метод динамического механического анализа

A.D. Nasonov, E.A. Yazykova, L.N. Tupikova,
T.V. Tereschenko, P.D. Golub, F.M. Betenkov

THE INFLUENCE OF ACIDIC MEDIUM ON THE PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF MEDICAL POLYMERIC MATERIAL

The influence of the acidic medium on the physical-mechanical properties of the medical polymeric material was studied with the help of the dynamic mechanical analysis method. The objects of study were types of basic acrylic plastics: "Colorless plastic", "StomAkriL", "Ftoraks".

Keywords: dynamic shear modulus, glass transition temperature, method of dynamic mechanical analysis.

Рациональное и своевременное ортопедическое лечение, в том числе и съёмными пластиночными зубными протезами, – это одна из основ индивидуальной профилактики патологии челюстно-лицевой области, и без него пациентов с отсутствием зубов невозможно считать здоровыми [1-3]. Данные социальной и медицинской статистики свидетельствуют о неблагоприятной тенденции в состоянии здоровья населения. Стоматологическая заболеваемость имеет устойчивую тенденцию к росту, что позволяет отнести ее к социальным болезням. Современные экологические проблемы в совокупности с техногенными загрязнениями характеризуют Алтайский край как территорию с высокой экологической нагрузкой, следовательно, в ближайшее время состояние здоровья жителей региона, в том числе и стоматологическое, не улучшится. Уровень потребности в ортопедическом лечении съёмными пластиночными протезами не будет снижаться, так как они являются быстрым, простым, недорогим и эффективным методом восстановления морфологии, эстетики и функции челюстно-лицевой области [3]. Актуальным и открытым остается вопрос изучения факторов, оказывающих влияние на свойства полимерных материалов, и, следовательно, на качество протезирования.

Для изготовления полных и частичных съёмных пластиночных протезов в ортопедической стоматологии предлагается множество современных базисных материалов. Несмотря на это, первенство удерживают пластмассы на основе производных акриловой и метакриловой кислот. Однако многолетний опыт применения данных материалов, современная литература не дают сведений на вопрос о влиянии факторов внешней среды на физико-механические свойства базисных акриловых материалов. Особый интерес представляют изменения механических свойств материалов при эксплуатации в кислотной среде.

Экспериментальная часть

Для исследования выбраны широко применяемые в ортопедической стоматологии базисные пластмассы на акриловой основе: «СтомАкрил», «Пластмасса бесцветная» и «Фторакс». Проведен сравнительный анализ вязкоупругих характеристик образцов, изменения механических свойств различных пластмасс в зависимости от режима пользования. Все изучаемые материалы относятся к стоматологическим пластмассам типа 1 (горячей обработки) класса 1 (порошок + жидкость) по стандарту ISO 1567.

Для испытаний использовали пластинчатые образцы, которые прошли все технологические стадии изготовления, что и базисы съёмных пластиночных протезов прямоугольного сечения (60×10×1,5мм). Изготовление образцов проводилось в строгом соответствии с инструкциями фирм-производителей по технологическому режиму – прессование в кювете под давлением в водной среде. Все образцы высушивали в суховоздушном термостате при температуре 37±1°C в течение 23±1 ч, увлажняли путем погружения в кислотную среду с температурой 37±1°C на 168±2 ч. Исследовались образцы при температуре окружающей среды 23±1°C и относительной влажности воздуха не менее 30% (ГОСТ Р 51889 – 2002).

Использование динамических механических методов (ДМА) не приводит к разрушению образцов или изменению структуры исследуемых материалов, поскольку измерения выполняются при малых напряжениях и деформациях в области линейной вязкоупругости. Так как в процессе измерения образец не разрушается, то воз-

можно проведение измерений на одном и том же образце в широком интервале температур. Метод позволяет проводить исследования динамического модуля сдвига и тангенса угла механических потерь в широком интервале температур, включая не только стеклообразное и высокоэластическое состояния, но и область перехода из одного состояния в другое.

Экспериментальное исследование образцов базисных акриловых пластмасс «СтомАкрил», «Пластмасса бесцветная», «Паладон 65» методом ДМА реализовалось на обратном крутильном маятнике. Полуавтоматическая установка позволяет измерить с высокой точностью динамические вязкоупругие параметры полимеров в интервале температур от 77 до 600 К на частотах 0,1-2 Гц [4, 6]. На основе экспериментальных данных рассчитывались динамический модуль сдвига G' и тангенс угла механических потерь $tg\delta$ в широком интервале температур. Погрешность определения этих величин была следующей: для полимерных материалов с $G' \geq 10^8$ Па относительная погрешность $\delta G'/G'$ составляет около 0,035 (~ 3,5%). В случае, когда $G' = 10^5$ - 10^6 Па, относительная погрешность возрастает до ~ 5%.

Погрешность измерения $tg\delta$ для полимеров с $G' \geq 10^8$ Па не превышала 5%. Точность поддержания температуры в термोकюветке была около 0,5°C. Определение температуры стеклования производилось при помощи метода аппроксимации зависимости G' от температуры и последующего нахождения первой и второй производных от функции, выражающей данную зависимость [2].

Результаты и обсуждения

Экспериментальные результаты сведены в таблицу. Анализ полученных данных для образцов состаренных в воздушной и кислотной среде (аналог человеческой слюны) показал, что кислотная среда оказывает определенное влияние на вязкоупругие свойства полимеров. Можно отметить следующие закономерности: у всех трех полимеров, состаренных в воздушной среде, наблюдается четкий интервал области стеклования, приблизительно равный 9°C, что свидетельствует об одинаковой структуре базисных пластмасс на акриловой основе; температура стеклования для этих полимеров мало изменяется. Очевидно, что чем выше температура стеклования, тем больше теплостойкость. Следовательно, при температуре стеклования, равной 112°C, «Бесцветная пластмасса» более теплостойка, чем «СтомАкрил» и тем более чем «Фторакс».

Из таблицы видно, что «Бесцветная пластмасса», состаренная в кислотной среде, является более термостойкой относительно других представленных образцов. Однако, сравнив образцы «Бесцветной пластмассы», состаренных в разных средах, можно сделать вывод: образец, состаренный в кислотной среде, подвергся большому изменению структуры – температура стеклования изменилась на 12°C. Данный показатель характеризует изменение и прочности образца.

Таблица

| № п/п | Наименование исследуемого образца | Температура стеклования T_g , °C | Область стеклования | | | Динамический модуль сдвига G' , ГПа, при комнатной температуре | Динамический модуль сдвига G' ГПа, при $T > T_g$, °C |
|-------|---|------------------------------------|---------------------|------------|-----------------|--|---|
| | | | T_n , °C | T_k , °C | ΔT , °C | | |
| 1 | «Бесцветный пластмасс» (старение в воздушной среде при комнатной температуре) | 112 | 105 | 114 | 9 | 1,2 | 0,02 |
| 2 | «Бесцветный пластмасс» (старение в кислотной среде при комнатной температуре) | 90 | 85 | 96 | 11 | 1,1 | 0,06 |
| 3 | «СтомАкрил» (старение в воздушной среде при комнатной температуре) | 100 | 97 | 105 | 8 | 1,3 | 0,04 |
| 4 | «СтомАкрил» (старение в кислотной среде при комнатной температуре) | 82 | 81 | 83 | 2 | 1,1 | 0,02 |
| 5 | «Фторакс» (старение в воздушной среде при комнатной температуре) | 95 | 90 | 100 | 10 | 1,4 | 0,38 |
| 6 | «Фторакс» (старение в кислотной среде при комнатной температуре) | 88 | 82 | 94 | 12 | 1,1 | 0,08 |

Заключение

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что различные виды сред по-разному влияют на структуру образцов и на основные вязкоупругие свойства. Это характерно для всех типов образцов. При этом можно отметить, что «Бесцветная пластмасса» более устойчива к таким воздействиям, чем «СтомАкрил» и «Фторакс», на основании чего можно составить практические рекомендации по использованию съемными пластиночными зубными протезами для внедрения в практическое здравоохранение.

Литература

1. Воронов А.П., Лебедеенко И.Ю., Воронов И.А. Ортопедическое лечение больных с полным отсутствием зубов. – М.: Медпрессинформ, 2006. – 316 с.
2. Исупов В.В., Старцев О.В. Численные методы в динамической механической спектроскопии полимеров // Математические модели и численные методы механики сплошных сред: междунар. конф., 27 мая – 2 июня 1996. – Новосибирск: СО РАН, 1996. – С. 292-293.
3. Колядо В.Б., Пуховец И.А. Состояние здоровья населения Алтайского края // Мед. труда и промышл. Экология. – 2006. – № 6. – С. 23-27.
4. Исследование вязкоупругих свойств акриловых базисных пластмасс под влиянием факторов внешней среды // А.Д. Насонов и др. // Вестник Бурятского государственного университета. – 2013. – № 3. – С. 70-73.
5. Натрусов В.И., Викулов В.Ф., Кондратьева Э.Л. Влияние поверхностной обработки на прочность стеклопластиков при низких температурах // Механика композитных материалов. – 1988. – № 2. – С. 201-205.
6. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. – М.: Химия, 1973. – 295 с.

Насонов Алексей Дмитриевич, кандидат физико-математических наук, профессор, кафедра физики и методики обучения физике, Алтайская государственная педагогическая академия, 656031, Барнаул, ул. Ядринцева, 130.

Языкова Елена Александровна, кандидат медицинских наук, ассистент, кафедра ортопедической стоматологии, Алтайский государственный медицинский университет, 656907, Барнаул, ул. Школьная, 16.

Тупикова Людмила Николаевна, доктор медицинских наук, профессор, зав. кафедрой ортопедической стоматологии, Алтайский государственный медицинский университет, 656031, Барнаул, ул. Молодежная, 33.

Терещенко Татьяна Васильевна, магистрант, Алтайская государственная педагогическая академия, 656050, Барнаул, ул. Гущина, 153а.

Голуб Павел Дмитриевич, кандидат физико-математических наук, профессор, кафедра физики и методики обучения физике, Алтайская государственная педагогическая академия, 656056, Барнаул, ул. Чернышевского, 28.

Бетеньков Федор Михайлович, кандидат технических наук, доцент, кафедра технологических дисциплин, Алтайская государственная педагогическая академия, e-mail: bfm1982@yandex.ru

Nasonov Alexey Dmitrievich, candidate of physical and mathematical sciences, professor, Department of Physics and Methodology of Teaching Physics, Altay State Pedagogical Academy, 656031, Barnaul, Yadrintseva Str., 130.

Yazykova Elena Alexandrovna, candidate of medical sciences, assistant, Department of Prosthodontics, Altai State Medical University, 656907, Barnaul, Shkolnaya Str., 16.

Tupikova Ludmila Nikolaevna, doctor of medical sciences, professor, Head of the Department of Prosthodontics, Altai State Medical University, 656031, Barnaul, Molodezhnaya Str., 33.

Tereschenko Tatyana Vasilevna, postgraduate student, Altai State Pedagogical Academy, 656050, Barnaul, Guschina Str., 153a.

Golub Pavel Dmitrievich, candidate of physical and mathematical sciences, professor, Department of Physics and Methodology of Teaching Physics, Altay State Pedagogical Academy, 656056, Barnaul, Chernyshevsky Str., 28.

Betenkov Fyodor Mikhailovich, candidate of technical sciences, associate professor, Department of Technological Disciplines, Altay State Pedagogical Academy, e-mail: bfm1982@yandex.ru

УДК 624

© И.А. Иванов, В.О. Ербахаяев, О.А. Иванова

РАБОТА ГАБИОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ В УСЛОВИЯХ СЕВЕРА

Приведены рекомендации по использованию габрионных конструкций в условиях Севера.

Ключевые слова: габрионы, север, низкие температуры, берегоукрепительные работы.

I.A. Ivanov, V.O. Erbahayev, O.A. Ivanova

GABION CONSTRUCTIONS FUNCTIONING UNDER THE CONDITIONS OF THE NORTH

Recommendations to use gabion constructions under the conditions of the North are given.

Keywords: gabion, north, low temperatures, shore protection.

Ледовые нагрузки на берегоукрепительные сооружения из габионов имеют свою специфику. Чаще всего они расположены на вечной мерзлоте (в поясе вечной мерзлоты), толщина льда составляет 1-1,5 м, на реках возможны заторы, которые поднимаются на 2-5 м выше уровня меженных вод и льдины выталкиваются на берег, что нарушает прочность берегоукрепительных сооружений – их целостность и конфигурацию. Чем выше скорость течения во время ледохода, тем большую нагрузку испытывает берегоукрепительное сооружение. Но если образовался затор, то лед наслаивается один на другой, повышается уровень воды и берегоукрепительные сооружения испытывают нагрузку не только вдоль сооружения, но и поперек. Когда затор ликвидируется взрывом или естественным путем, то берегоукрепительные сооружения опять испытывают нагрузку от скользящих вниз по сооружению льдин.

Освоение северных территорий идет все более интенсивно и возникает необходимость в берегоукрепительных сооружениях из габионов, ибо другие технологии уже опробованы и результат как по цене, так и по надежности неудовлетворительный (рис. 1).

При расчетах скорости движения ледяных полей и воздействия их на берегоукрепительные сооружения исходят из эмпирической формулы:

$$V_{расч} = 1,25 V_{ср},$$

где $V_{ср}$ – средняя скорость течения воды, а для водохранилищ скорость движения ледяных полей зависит прежде всего от скорости ветра.

$$V_{max} = 0,03 V_{w max},$$

где $V_{w max}$ – скорость ветра при однопроцентной обеспеченности.



Рис. 1. Крепление подмостового перехода габионами. Дорога Иркутск-Чита, 426 км. Толщина снежного покрова – 0,5 м, толщина льда – 0,4 м. В холодные зимы образуется наледь

По строительным нормам расчетная скорость льдины для водохранилищ принимается равным 3% от значения скорости ветра, но не более 1 м/с. Выделяют динамические и статистические режимы воздействия льда на ГТС. К динамическим относят прямые или внецентренные удары льдин о сооружения, время воздействия которых мало, и основное воздействие от них – от силы инерции. К статическим относят наползание льда на откосы берегоукрепительных сооружений.

Сила внедрения льда в сооружения равна: $F = \sigma A$, где A – площадь контакта при разрушении льда, σ – прочность льда на разрушения. Здесь следует отметить, что наибольшая величина потерь кинетической энергии тел при соударении происходит при неупругом ударе, когда энергия после удара не восстанавливается, а расходуется на деформацию или на нагревание тела. При соприкосновении ледяного поля толщиной h м с откосом гидротехнического сооружения происходит частичное смятие кромки льда с откосом и возрастание силы N , направленной по нормали к наклонной плоскости с углом β . Со стороны потока на льдину действует сила трения T , направленная вдоль наклонной плоскости. Силы N и T связаны между собой зависимостью $T=Nf$, где f – коэффициент трения между льдиной и ГТС, равный, примерно, 0,07:0,14. Кроме сил N и T на льдину действуют G – вертикальная сила, равная разнице веса льдины и выталкивающей силы, P – сила, оказывающая давление со стороны потока на льдину (рис. 2-3).

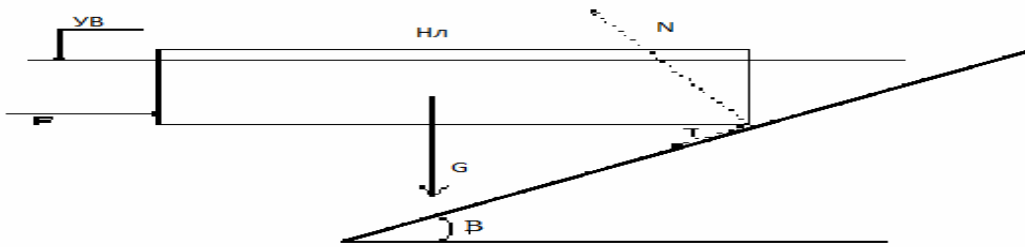


Рис. 2. Схема взаимодействия льдины и откоса сооружения



Рис. 3. Навалы льда на откосы дамбы г. Томск, 2006 г.

Устойчивость габионной конструкции на откосе при взаимодействии со льдом можно подсчитать по формуле (рис. 4-5):

$$F_{удг} = [(2Q_{г} + Q_{лед}) \times \cos \pi \times \beta / (180) + f \times 2Q_{г} \times \sin \pi \times \beta / (180)],$$

где $Q_{г}$ – вес габионов (камень + сетка), f – коэффициент внутреннего трения $f = \tan \pi \times \theta / (180)$, $\theta = 30$ градусов (угол внутреннего трения), габион связан с другими габионами, поэтому его вес увеличивается вдвое.

$$Q_{лед} = h^2 \times m \times \gamma_{лед} / 2,$$

где $\gamma_{лед}$ – удельный вес льда = 0,9, m – крутизна откосов, h – толщина льда, м.

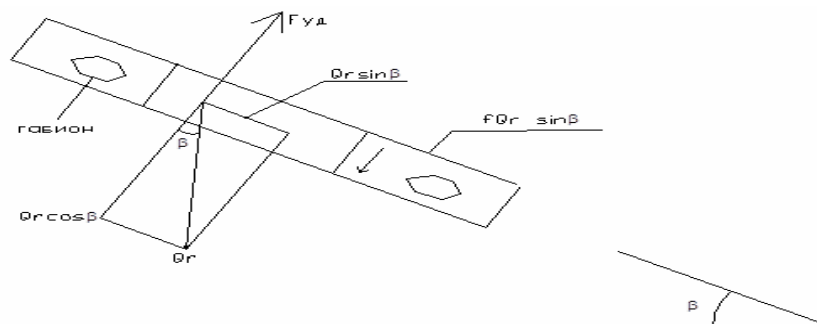


Рис. 4. Схема к расчету устойчивости габионов на откосе

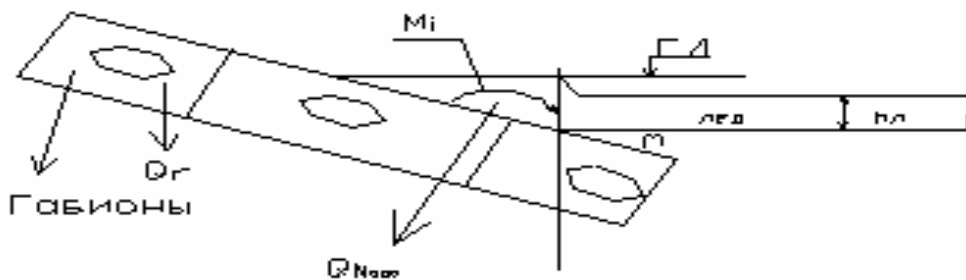


Рис. 5. Схема взаимодействия ледяного покрова и габрионной конструкции при изменении уровня воды

Кроме сил трения габрионов о грунт, трения габрионов о лед, вмержания сетки в лед и т.д. еще действует вырывающая сила льда. Осенью, когда уровень воды еще достаточно высок, образуется лед, а с течением времени (1-2 месяца) уровень воды понижается и в этот момент вмержшие в лед габрионы испытывают вырывающую силу (рис. 6).

Удерживающую силу с учетом защиты откоса габрионной конструкции при изменении уровня воды рассчитывают по формуле:

$$M_{уд} = Q_{г}/2 \times \left[\frac{1\gamma * \cos\left(\frac{\pi * \beta}{180}\right)}{z} \right] + (Q_{лед}/3) \times (m \times h)$$

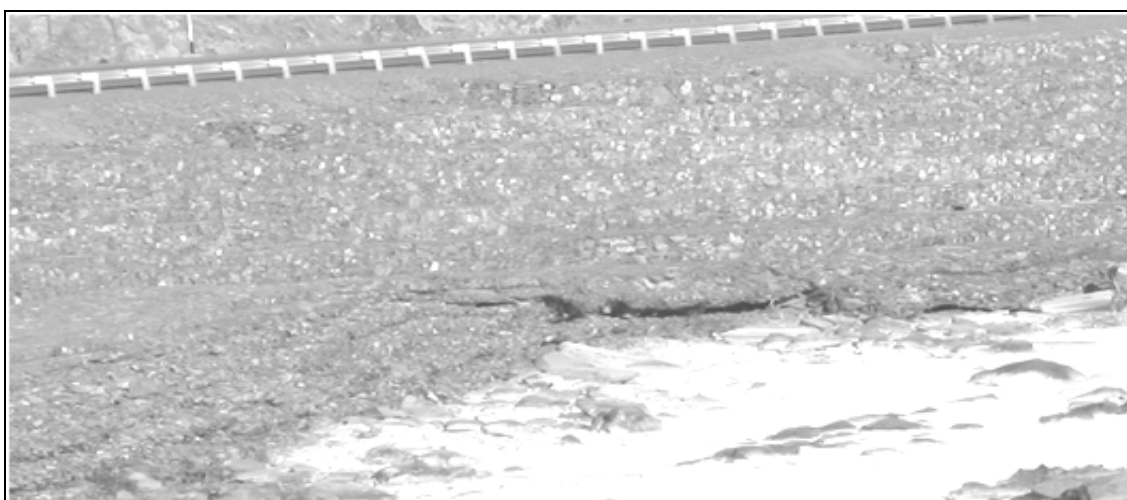


Рис. 6. Бурятия, р. Джида, видна деформация габрионов при понижении уровня воды в зимний период

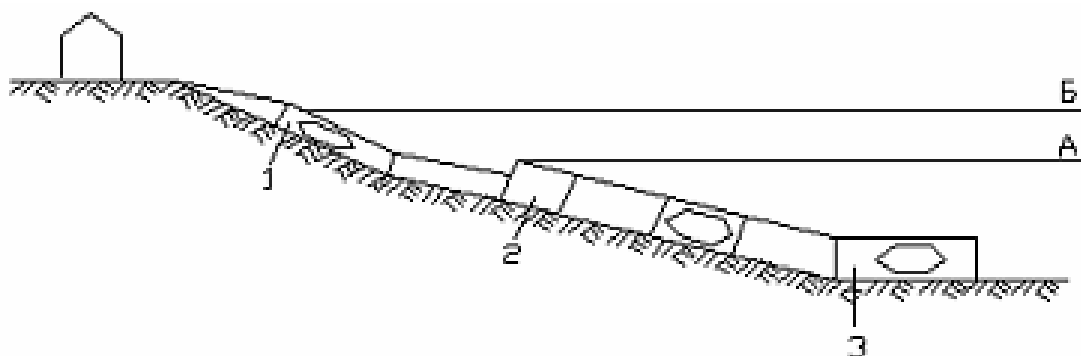


Рис. 7. Матрасы Рено в берегоукрепительных сооружениях в районах с низкими температурами. 1 – матрасы Рено толщиной 0,2-0,3 м; 2 – матрасы Рено толщиной 0,5 м; 3 – матрасы на пляжном откосе, предохраняющий сооружение от подмыва; А- уровень воды (льда) не реже одного раза в 25 лет; Б – уровень воды (льда) не реже одного раза в 50 лет

Исходя из опыта строительство габионных берегоукрепительных сооружений в районах с низкими температурами предложено два варианта береговой защиты от ледохода весной и размыва береговой линии летом. Это матрасы Рено, уложенные в один слой различной толщины (рис. 7), и матрасы Рено в сочетании с гравитационной подпорной стенкой (рис. 8). Следует обратить внимание на анкера, связывающие габионное сооружение с грунтом. Их применение резко повышает устойчивость конструкции к сдвигу и подмыву, хотя и приводит к удорожанию на 5-10%.

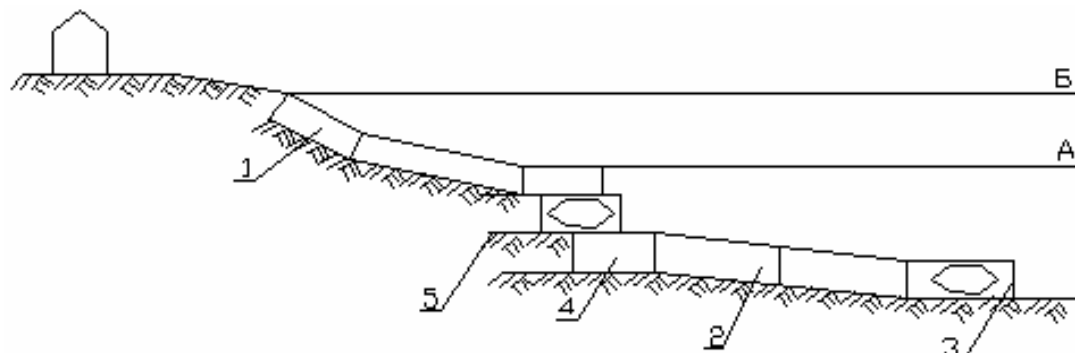


Рис. 8. Берегоукрепительные сооружения из матрасов Рено различной толщины в сочетании с гравитационной стенкой. 1 – матрасы Рено толщиной 0,2-0,3 м; 2 – матрасы Рено толщиной 0,5 м; 3 – матрасы на пляжном откосе, предохраняющие сооружение от подмыва; 4 – подпорная стенка высотой 1,5 м; 5 – анкера

На рис. 9 показаны последствия не применения анкеров на реке Джиде в Республике Бурятия. Без таких дополнительных креплений (анкеров) габионная конструкция выдержала всего 3 года и пришлось заменить ее новой, уже учитывая предыдущий опыт. При выборе одной из этих схем следует руководствоваться конфигурацией береговой линии, сроками строительства, ценой и товарным видом сооружения.

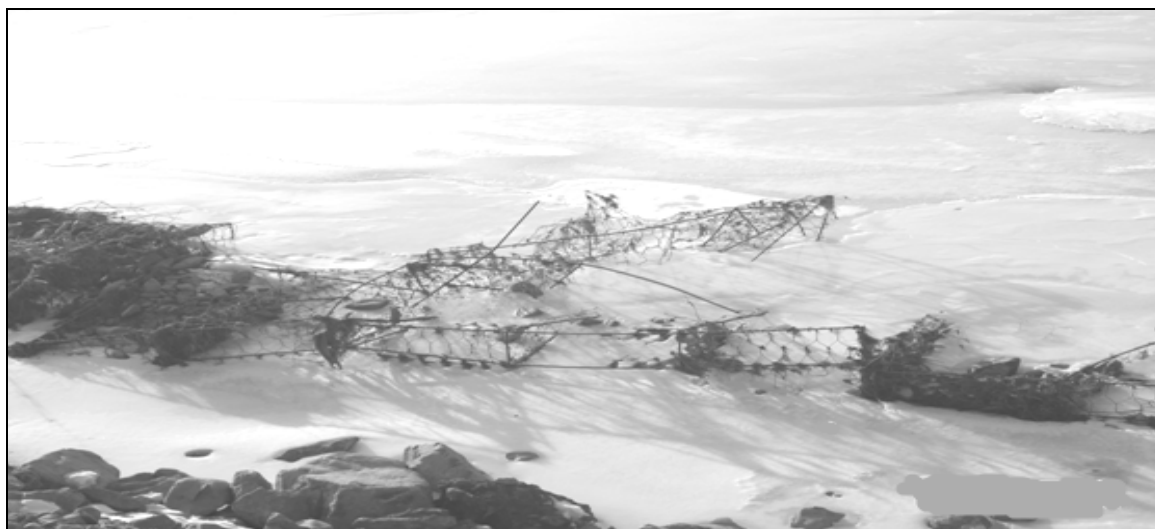


Рис. 9. Последствия разрушения габионной конструкции без применения анкеров, река Джиде, Республика Бурятия

Почему ограничиваемся берегоукрепительными сооружениями с двухпроцентной водообеспеченностью, а не однопроцентной. Во-первых, на Севере страны столетние гидрологические наблюдения осуществлялись всего в нескольких районах. Во-вторых, при строительстве габионного сооружения, рассчитанного на однопроцентную водообеспеченность, резко возрастают стоимость и сроки строительства. В-третьих, при высоких уровнях воды и подъема льда следует строить берегоукрепительные сооружения по другой технологии и из других материалов (дамба, шпунт, и др.), но защищать прилегающие территории от грунтовых вод проблематично. Схемы габионных сооружений, приведенные на рис. 3-4, следует дополнить следующими уточнениями.

1. Сетка должна быть изготовлена из проволоки 3 мм с гальваническим покрытием и желательно, чтобы поверх его была защита из ПВХ.

2. Береговые откосы, подготовленные к укладке матрасов, должны быть не круче, чем 1:1,5, но желательно 1:2.

3. Если толщина льда 1-1,5 м, то места матрасов, соприкасающихся со льдом, следует дополнительно укрепить кольчужной сеткой или сеткой с шестигранной ячейкой, но меньшей размерной группы. Она должна быть уложена под сетку, изготовленную из проволоки 3 мм.

4. Наружная часть матрасов и подпорных стенок должна быть уложена таким образом, чтобы сохранялась ровная поверхность с наименьшим количеством пустот, тогда трение льда о сооружение минимальное.

5. Если в обычных габионных сооружениях (место сухое, нагрузка минимальная и т.д.) допускается внутрь сооружения засыпать любой камень, то здесь желательнее его укладывать вручную, уменьшая пустоты и увеличивая его прочность и массу. Камень, как и ранее указывалось в справочниках, должен выдерживать не менее 50 циклов замораживания – оттаивания и быть на 10-15% больше по размеру, чем размер ячейки сетки. Как указывалось в пункте «1» проволока в сетке должна быть 3 мм, значит, сетка – с ячейкой 120 мм. Таким образом, камень должен быть размером 140-200 мм.

6. Под матрасы Рено рекомендуется укладывать фильтрующую ткань (геотекстиль) высокого качества, плотностью 250 г/м². Здесь следует напомнить, что когда не было геотекстиля, то использовали солому с толщиной слоя 5-7 см, а в Украине в 1970-е гг. укладывали ветки тальника такой же толщины. Пшеничная солома гниет до 4 лет, а рисовая до 5 лет, ветки тальника прорастают, еще более укрепляя сооружение. Хорошо себя зарекомендовала облепиха, высаженная прямо на матрасы, но это приемливо в южных районах страны. В Забайкалье были проведены опыты по укреплению матрасов кольями тальника, из которых прижилось 20-30%. Колья длиной 50 см забивались сквозь матрас высотой 30 см и через 20 лет матрасы настолько заросли и закоматировались, что обнаружить их требовалось немало времени (опыт проводился на территории равной 20 м² на одной из проток р. Селенги).

7. Чтобы на габионных конструкциях быстрее появлялась растительность рекомендуется их части, выступающие из воды, засыпать гумусом или под верхнюю сетку подлаживать солому, которая создает микроклимат и растительность появляется быстрее. Но при приемке сооружения приемной комиссией не видно размеров камня, качества укладки и т.д., что нужно отражать в актах скрытых работ.

8. Следует вести периодический осмотр габионных сооружений не реже двух раз в год – после ледохода и резкого подъема воды, результаты осмотра заносить в журнал осмотра габионных сооружений. В случае разрушения и деформации сооружения производить его ремонт.

Литература

1. СНиП 2.06.04–87/95 «Нагрузки и воздействия на гидротехнические сооружения».
2. ГОСТ Р 52132–2003 «Изделия из сетки проволочной крученной с шестигранными ячейками для габионных конструкций».
3. СНиП 2.05.03–84 «Мосты и трубы».
4. Багин А.В. Совершенствование методов оценки взаимодействия ледовых образований и сооружений из габионов: автореферат дис. ... канд. техн. наук. – М., 2012. – 23 с.
5. Иванов И.А., Медведев С.С. Габионы в мелиорации и дорожном строительстве. – Улан-Удэ, 2005. – 121 с.
6. Иванов И.А., Никифоров И.К., Гордеева А.А. Проектирование водопропускных искусственных сооружений. – Улан-Удэ, 2009. – 76 с.

Иванов Игорь Алексеевич, доктор технических наук, кафедра промышленного и гражданского строительства, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, e-mail: ivanova-2006@mail.ru

Ербахеев Владислав Олегович, аспирант, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, Иркутск, ул. Радищева, 12.

Иванова Анна Олеговна, инженер фирмы «Мостовик», Омск, ул. Посельская, 1.

Ivanov Igor Alekseevich, doctor of technical sciences, East-Siberian State University of Technologies and Management, e-mail: ivanova-2006@mail.ru

Erbachaev Vladislav Olegovich, postgraduate, East-Siberian State University of Technologies and Management, Irkutsk, Radisheva str., 12.

Ivanova Anna Olegovna, engineer, «Mostovick» company, Omsk, Poselskay str., 12.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ И ПАРАМЕТРОВ УРАВНЕНИЯ ВИЛЬЯМСА – ЛАНДЕЛА – ФЕРРИ

На основе релаксационной теории стеклования установлена определенная связь температуры стеклования с параметрами уравнения Вильямса – Ландела – Ферри для времени релаксации в области перехода жидкость – стекло.

Ключевые слова: вязкость, релаксация, стеклование, скорость охлаждения.

S.Sh. Sangadiev, B.S. Sydykov, D.S. Sanditov

INTERRELATION BETWEEN GLASS TRANSITION TEMPERATURE AND PARAMETERS OF WILLIAMS – LANDEL – FERRY EQUATION

On the basis of relaxation theory of glass transition certain relationship between the glass transition temperature and the parameters of Williams – Landel – Ferry equation for relaxation time in the sphere of the liquid-glass transition was established.

Keywords: viscosity, relaxation, glass transition, cooling rate.

В физике аморфных органических полимеров [1], неорганических стекол [2], металлических аморфных сплавов (металлических стекол) [3] широкое распространение получило уравнение Вильямса – Ландела – Ферри (ВЛФ), успешно описывающее температурную зависимость времени релаксации $\tau(T)$ и вязкости $\eta(T)$ в области стеклования [4]

$$\ln a_T = -C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2}, \quad (1)$$

где C_1 и C_2 – эмпирические параметры, T_g – температура стеклования, a_T – относительное время релаксации (относительная вязкость)

$$a_T = \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} = \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)}.$$

Это соотношение фактически эквивалентно известному уравнению Фогеля – Фульчера – Таммана (ФФТ) для вязкости [2, 4]

$$\eta(T) = \eta_0 \exp \left(\frac{B}{T - T_0} \right).$$

Параметры уравнений ВЛФ и ФФТ связаны следующим образом [2] $B = C_1 C_2$, $T_0 = T_g - C_2$.

Уравнение ВЛФ используется при прогнозировании механических и тепловых свойств аморфных полимеров и стекол [1, 5].

Задача работы – установить количественную связь постоянных уравнения ВЛФ с температурой стеклования аморфных веществ.

Теоретическая часть

Среди различных подходов к переходу аморфного вещества из жидкого в твердое стеклообразное состояние важное место занимают релаксационные теории [6-11], согласно которым в процессе стеклования важную роль играет соотношение между временем релаксации τ и скоростью охлаждения расплава $q = dT/dt$. Релаксационная теория Волькенштейна – Птицына [7] приводит к следующей связи между этими величинами:

$$\left(\frac{d\tau}{dT} \right)_{T=T_g} = - \frac{1}{|q|}. \quad (2)$$

Подстановка $\tau(T)$ из уравнения ВЛФ (1) в условие стеклования (2) позволяет получить взаимосвязь скорости охлаждения q и времени релаксации $\tau(T_g) = \tau_g$ при температуре стеклования

$$q\tau_g = C, \quad (3)$$

где величина C определяется отношением параметров уравнения ВЛФ

$$C = C_2/C_1. \quad (4)$$

Соотношение (3) было предложено ранее Бартевым [6] из общих соображений. Чем больше q , тем меньше τ_g и, следовательно, тем выше T_g . Уравнение Бартева (3) используется при установлении зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения $T_g = T_g(q)$ и в других случаях [5, 6, 11].

Авторы [7] ограничились простейшим случаем, когда в уравнении времени релаксации [12]

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{U}{kT} \right) \quad (5)$$

энергия активации перехода молекулы из основного в возбужденное состояние U не зависит от температуры: $U = \text{const}$ (τ_0 – период колебания молекулы). Подстановка зависимости (5) в соотношение (2) при этих условиях приводит к результату [7]

$$q \tau_g = \left(\frac{kT_g}{U} \right)^2. \tag{6}$$

При данном подходе параметр уравнения Бартенева C приобретает следующий физический смысл:

$$C = \left(\frac{kT_g}{U} \right) T_g. \tag{7}$$

Сравнение с экспериментом. Обсуждение результатов

В табл. 1-4 приводятся значения параметра C , вычисленные по формуле (4) по данным об эмпирических постоянных уравнения ВЛФ C_1 и C_2 . Как видно, у аморфных веществ одного класса величина C является практически постоянной. У аморфных органических полимеров она равна $C \approx (1-2)K$ (табл. 1), а у силикатных стекол $C \approx (7-10)K$ (табл. 2). Металлические стекла по значениям $C \approx (2-4)K$ (табл. 3) занимают промежуточное положение между аморфными полимерами и силикатными стеклами [13]. Величина $C \approx 1.8K$ у стеклообразного селена (табл. 1), принадлежащего к классу неорганических стекол, совпадает с данными для органических линейных аморфных полимеров. Этот факт согласуется с представлением о том, что стеклообразный селен является линейным неорганическим полимером с цепочечной структурой $-Se-Se-Se-$. Калиевооборотные стекла, у которых $C \approx (3-4)K$ (табл. 4), можно рассматривать как неорганические полимеры с линейно-разветвленной структурой [2].

Таблица 1

Параметры уравнения ВЛФ и постоянные C , C^* и C_0 для селена, аморфных полимеров и ряда органических стеклюющихся жидкостей

| № | Стекло | T_g, K | C_1 | C_2, K | C, K^{-1} | $C^* \cdot 10^3$ | C_0 | Литература |
|---|--|----------|-------|----------|-------------|------------------|-------|------------|
| 1 | Поливинилацетат | 305 | 36 | 47 | 1.3 | 4.3 | 0.85 | [1] |
| 2 | Натуральный каучук | 300 | 38 | 54 | 1.4 | 4.7 | 0.82 | [1] |
| 3 | Метакрилат этиловый | 335 | 40 | 65 | 1.6 | 4.9 | 0.81 | [1] |
| | Трибутират целлюлозы в диметилфталате (мас. %) | | | | | | | |
| 4 | 21 | 188 | 48 | 43 | 0.9 | 4.8 | 0.77 | [1] |
| 5 | 43 | 193 | 54 | 39 | 0.7 | 3.7 | 0.80 | [1] |
| 6 | Селен | 303 | 32 | 58 | 1.8 | 6.0 | 0.81 | [2] |
| 7 | Пропанол | 98 | 41 | 25 | 0.6 | 6.2 | 0.74 | [16] |
| 8 | Протиленгликоль | 160 | 44 | 40 | 0.9 | 5.7 | 0.75 | [16] |
| 9 | Глицерин | 185 | 42 | 53 | 1.3 | 6.8 | 0.71 | [16] |

Известно, что подавляющее большинство стеклюющихся жидкостей (расплавов неорганических стекол, аморфных органических полимеров, аморфных металлов) переходит в твердое стеклообразное состояние при достижении одной и той же «универсальной» вязкости: $\eta(T_g) \approx \text{const} \approx 10^{12}$ Па·с. Этому высокому значению «вязкости стеклования» соответствует время релаксации при температуре стеклования [2]

$$\tau(T_g) \approx \tau_g \approx \text{const} \approx 10^2 \text{ с.}$$

Период колебания частицы около равновесного состояния составляет $\tau_0 \approx \text{const} \approx 10^{-12}$ с.

Принимая во внимание эти значения τ_g и τ_0 в уравнении времени релаксации (5), при $T = T_g$ имеем [14, 15]

$$\frac{kT_g}{U} = - \ln \left(\frac{\tau_0}{\tau_g} \right) \approx - \ln \left(\frac{10^{-12} \text{ с}}{10^2 \text{ с}} \right) \approx \text{const} \approx 0.031. \tag{8}$$

С учетом «универсального» равенства (8) параметр уравнения Бартенева (7) должен быть пропорционален температуре стеклования: $C \sim T_g$. Отсюда, согласно соотношению (4), следует ожидать линейной корреляции между отношением постоянных уравнения ВЛФ (C_2/C_1) и температурой стеклования T_g . В самом деле, зависимость C_2/C_1 от T_g у щелочносиликатных и ряда других стекол оказывается линейной (рис. 1-3)

$$\frac{C_2}{C_1} \sim T_g. \tag{9}$$

Поскольку $C_1 \approx \text{const}$ у стекол одного структурного типа (табл. 1-4), между C_2 и T_g наблюдается линейная корреляция: $C_2 \sim T_g$ (рис. 4). В связи с этим уравнение ВЛФ (1) можно представить в виде

$$\ln a_T = -C_1 \frac{T - T_g}{T - C_0 T_g}, \tag{10}$$

где безразмерная величина C_0

$$C_0 = \left(1 - \frac{C_2}{T_g} \right) \quad (11)$$

слабо зависит от природы стекол: $C_0 \approx \text{const}$ (табл. 1–4). Можно разделить обе части соотношения (3) на температуру стеклования и ввести обозначение:

$$C^* = \frac{C}{T_g}, \quad (12)$$

Таблица 2

Параметры уравнения ВЛФ и постоянные C , C^* и C_0 для щелочносиликатных и ряда многокомпонентных силикатных стекол R_2O-SiO_2 [17]

| № | Содержание R_2O (мол. %) в стекле | T_g, K | C_1 | C_2, K | C, K^{-1} | $C^* \cdot 10^3$ | C_0 |
|------------------|---|-------------------|----------------|-------------------|-------------------|--------------------|----------------------|
| 1 2 3 | Li_2O 30.0 35.9 41.3 | 668 | 37 | 249 | 6.7 | 10.1 | 0.63 |
| | | 680 | 35 | 267 | 7.6 | 11.2 | 0.61 |
| | | 675 | 34 | 220 | 6.5 | 9.6 | 0.67 |
| 1 2 3 4 | Na_2O 19.6 30.1 32.9 36.2 | 744 | 34 | 337 | 9.9 | 13.3 | 0.55 |
| | | 713 | 35 | 238 | 6.8 | 9.5 | 0.67 |
| | | 704 | 36 | 275 | 7.6 | 10.9 | 0.61 |
| | | 694 | 34 | 246 | 7.2 | 10.4 | 0.65 |
| 1 2 3 4 | K_2O 16.7 21.4 26.9 31.2 | 766 | 33 | 356 | 10.8 | 14.1 | 0.54 |
| | | 745 | 34 | 356 | 10.5 | 14.1 | 0.52 |
| | | 733 | 36 | 392 | 10.9 | 14.9 | 0.47 |
| | | 720 | 35 | 350 | 10.0 | 13.9 | 0.51 |
| 1 2 3 | БФ–12 БК–9 Листовое | 759 851 807 | 34 32 36 | 196 192 305 | 5.8 6.0 8.5 | 7.6 7.1 10.5 | 0.74 0.77 0.62 |

Таблица 3

Параметры уравнения ВЛФ и постоянные C , C^* и C_0 для металлических стекол [18]

| № | Металлические стекла | T_g, K | C_1 | C_2, K | C, K^{-1} | $C^* \cdot 10^3$ | C_0 |
|----|----------------------------|----------|-------|----------|-------------|------------------|-------|
| 1 | $Ni_{62.4}Nb_{37.6}$ | 945 | 40 | 135 | 3.4 | 3.6 | 0.86 |
| 2 | $Ni_{75}Si_8B_{17}$ | 782 | 38 | 112 | 2.9 | 3.8 | 0.86 |
| 3 | $Fe_{91}B_9$ | 600 | 53 | 87 | 1.6 | 2.7 | 0.86 |
| 4 | $Fe_{89}B_{11}$ | 640 | 37 | 125 | 3.4 | 5.3 | 0.80 |
| 5 | $Fe_{83}B_{17}$ | 760 | 38 | 122 | 3.2 | 4.2 | 0.84 |
| 6 | $Fe_{41.5}Ni_{41.5}B_{17}$ | 720 | 38 | 119 | 3.1 | 4.3 | 0.83 |
| 7 | $Fe_{79}Si_{10}B_{11}$ | 818 | 38 | 117 | 3.1 | 3.8 | 0.86 |
| 8 | $Fe_{80}P_{13}C_7$ | 736 | 38 | 120 | 3.2 | 4.3 | 0.84 |
| 9 | $Pd_{82}Si_{18}$ | 657 | 37 | 100 | 2.7 | 4.1 | 0.85 |
| 10 | $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$ | 653 | 38 | 100 | 2.6 | 4.0 | 0.85 |
| 11 | $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ | 602 | 39 | 93 | 2.4 | 4.0 | 0.85 |
| 12 | $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$ | 500 | 37 | 95 | 2.6 | 5.1 | 0.81 |
| 13 | $Co_{75}Si_{15}B_{10}$ | 785 | 38 | 110 | 2.9 | 3.7 | 0.86 |

Таблица 4

Параметры уравнения ВЛФ и постоянные C , C^* и C_0 для калиевооборатных стекол $K_2O-B_2O_3$ [17]

| № | Содержание K_2O (мол. %) в стекле | T_g, K | C_1 | C_2, K | C, K^{-1} | $C^* \cdot 10^3$ | C_0 |
|---|-------------------------------------|----------|-------|----------|-------------|------------------|-------|
| 1 | 0 | 578 | 30 | 121 | 4.0 | 7.0 | 0.79 |
| 2 | 1.1 | 582 | 30 | 98 | 3.3 | 5.6 | 0.83 |
| 3 | 2.1 | 586 | 30 | 89 | 3.0 | 5.1 | 0.85 |
| 4 | 3.9 | 597 | 31 | 100 | 3.2 | 5.4 | 0.83 |
| 5 | 8.5 | 623 | 33 | 117 | 3.5 | 5.7 | 0.81 |
| 6 | 11.6 | 647 | 34 | 131 | 3.9 | 6.0 | 0.80 |
| 7 | 23.5 | 712 | 36 | 140 | 3.9 | 5.5 | 0.80 |
| 8 | 31.5 | 710 | 38 | 153 | 4.0 | 5.7 | 0.78 |
| 9 | 34.4 | 701 | 38 | 142 | 3.7 | 5.3 | 0.80 |

с учетом которого уравнение (3) принимает вид

$$\frac{q \tau_g}{T_g} = C^* \tag{13}$$

В таком варианте обе части равенства являются безразмерными величинами и новая постоянная C^* слабо зависит от природы стекол (табл. 1-4).

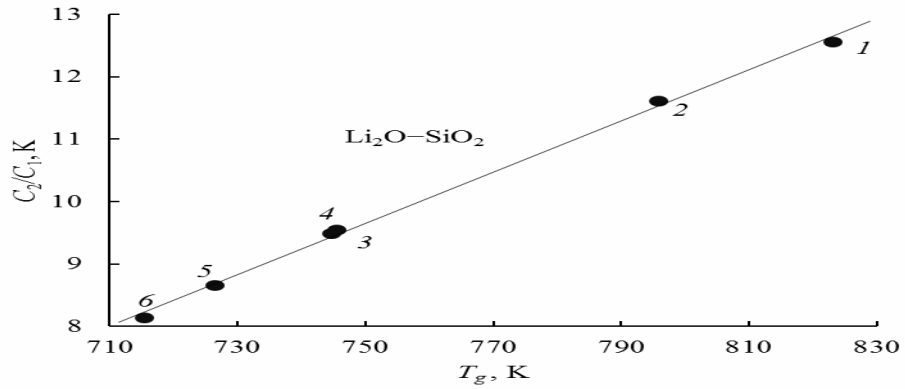


Рис. 1. Линейная корреляция между отношением параметров уравнения ВЛФ C_2/C_1 и температурой стеклования T_g для литиевосиликатных стекол. Содержание Li_2O , мол. %: 1 – 10, 2 – 14, 3 – 25, 4 – 25, 5 – 30, 6 – 33.3

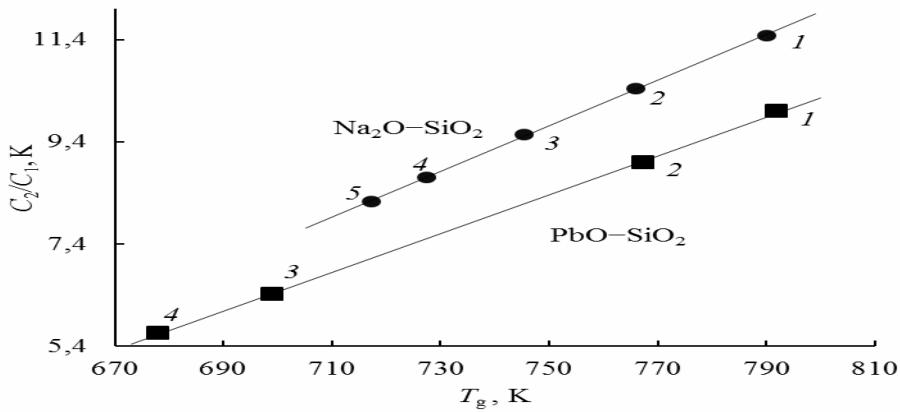


Рис. 2. Линейная корреляция между отношением параметров уравнения ВЛФ C_2/C_1 и температурой стеклования T_g для натриевосиликатных и свинцовосиликатных стекол. Содержание Na_2O , мол. %: 1 – 15, 2 – 20, 3 – 25, 4 – 30, 5 – 33. Содержание PbO , мол. %: 1 – 24.6, 2 – 30, 3 – 45, 4 – 50

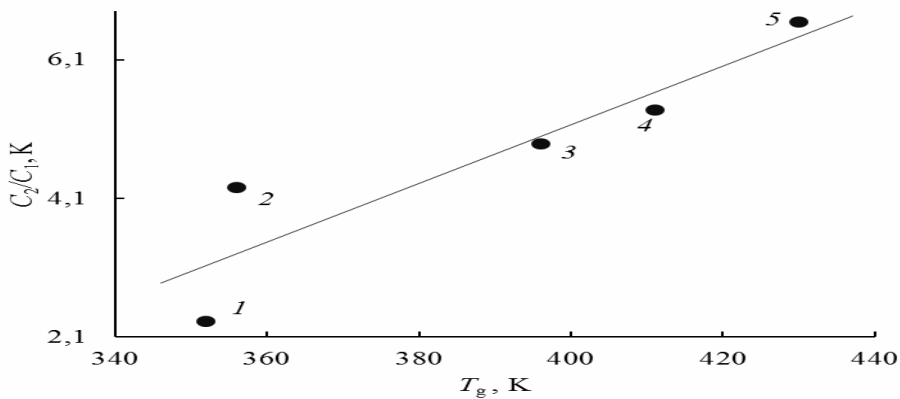


Рис. 3. Линейная корреляция между отношением параметров уравнения ВЛФ C_2/C_1 и температурой стеклования T_g для халькогенидных стекол Ge-Se. Содержание Ge, мол. %: 1 – 7.4, 2 – 9.27, 3 – 13.96, 4 – 15.85, 5 – 18.69

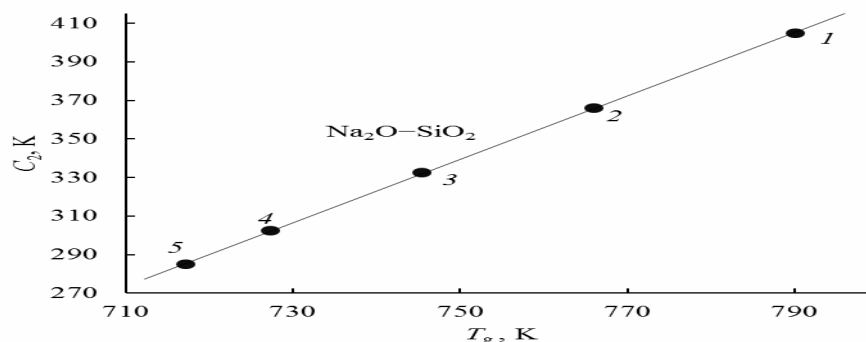


Рис. 4. Линейная корреляция между отношением параметров уравнения ВЛФ C_2 и температурой стеклования T_g для натриевосиликатных стекол $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Содержание Na_2O , мол. %: 1 – 15, 2 – 20, 3 – 25, 4 – 30, 5 – 33

Заключение

Таким образом, между отношением параметров уравнения ВЛФ C_2/C_1 и температурой стеклования T_g у ряда стекол наблюдается линейная корреляция. Это позволяет записать уравнение ВЛФ в модифицированной форме, где фигурируют две безразмерные практически «универсальные» постоянные C_1 и C_0 .

Литература

1. Ferry J.D. Viscoelastic Properties of Polymers. – NY: Wiley, 1961. – 122 p.
2. Сандитов Д.С., Бартепов Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. – Новосибирск: Наука, 1982. – 269 с.
3. Сандитов Д.С., Сангадиев С.Ш., Сандитов Б.Д. Флуктуационный свободный объем металлических стекол // Физика и химия стекла. – 2000. – Т. 26, № 1. – С. 84–90.
4. Williams M.L., Landel R.F., Ferry J.D. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids // J. Amer. Chem. Soc. – 1955. – V. 77, № 14. – P. 3701-3707.
5. Бартепов Г.М., Бартепова А.Г. Релаксационные свойства полимеров. – М.: Химия, 1992. – 394 с.
6. Бартепов Г.М. О зависимости температуры стеклования силикатного стекла от скорости охлаждения // ДАН СССР. – 1951. – Т. 76, № 2. – С. 227–230.
7. Волькенштейн М.В., Птицын О.Б. Релаксационная теория стеклования // ДАН СССР. – 1955. – Т. 103, № 4. – С. 795–798.
8. Narayanaswamy O.S. Model of structural relaxation in glass // J. Phys. Chem. – 1971. – V. 54, № 10. – P. 491–498.
9. Moynihan C.T., Eastale A.J., Wilder J., Ticker J. Dependence of the glass transition temperature on heating and cooling // J. Phys. Chem. – 1974. – V. 78, № 26. – P. 2673–2677.
10. Мазурин О.В. Стеклование. – Л.: Наука, 1986. – 160 с.
11. Бартепов Г.М., Лукьянов И.А. Зависимость температуры стеклования аморфных веществ от скорости нагревания и связь температуры стеклования с энергией активации // Журн. физ. химии. – 1955. – Т. 29, № 8. – С. 1486–1498.
12. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – М.-Л.: Наука, 1975. – 424 с.
13. Сандитов Б.Д., Сангадиев С.Ш., Сандитов Д.С. Время релаксации и скорость охлаждения жидкости в области стеклования // Физ. и хим. стекла. – 2007. – Т. 33, № 5. – С. 620–631.
14. Бартепов Г.М., Сандитов Д.С. Об энергии активации процесса стеклования кварцевого стекла и силикатных стекол // ДАН СССР. – 1989. – Т. 304, № 6. – С. 1378–1384.
15. Сандитов Д.С., Бартепов Г.М. Энергия активации и температура стеклования // Высокомолек. соед. Б. – 1989. – Т. 30, № 10. – С. 748–751.
16. Дуров В.А., Шахпаронов М.И. Теория коллективных реакций в жидкой фазе. VI. Уравнение Вильямса–Ландела–Ферри // Журн. физ. химии. – 1979. – Т. 53, № 10. – С. 2456–2459.
17. SciGlass: Database and information system. Version 7.0. Premium edition ITC. Inc. – 2008. – URL: www.sciglass.info.
18. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.

Сангадиев Сергей Шойжинимиевич, кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, e-mail: sanser@mail.ru.

Сыдыков Булат Сергеевич, аспирант, физико-технический факультет, Бурятский государственный университет, e-mail: sbulats@gmail.com.

Сандитов Дамба Сангадиевич, доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, e-mail: sanditov@bsu.ru.

Sangadiev Sergey Shoizhinimaevich, candidate of physical and mathematical sciences, associate professor, department of general physics, Buryat state university, e-mail: sanser@mail.ru.

Sydykov Bulat Sergeevich, postgraduate student, department of general physics, Buryat state university, e-mail: sbulats@gmail.com.

Sanditov Damba Sangadievich, doctor of physical and mathematical sciences, professor, department of general physics, Buryat state university, e-mail: sanditov@bsu.ru.

УДК 541.64: 539.199: 539.213

© М.В. Дармаев, В.В. Мантатов, Д.С. Сандитов

КРИТИЧЕСКОЕ РАСТЯЖЕНИЕ МЕЖАТОМНОЙ СВЯЗИ В АМОРФНЫХ ВЕЩЕСТВАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕПЛОВОГО ДАВЛЕНИЯ И МЕХАНИЧЕСКОГО НАПРЯЖЕНИЯ

С использованием коэффициента Пуассона для аморфных полимеров и стекол проведен расчет относительной предельной деформации межатомной связи, соответствующей перегибу кривой потенциала $U(r)$. У стеклообразных твердых тел одного структурного типа эта деформация оказывается в первом приближении константой. Она реализуется под действием теплового давления при температуре размягчения этих материалов и может служить критерием перехода стекло – жидкость. Ее можно оценить также по отношению микротвердости к модулю упругости.

Ключевые слова: коэффициент Пуассона, деформация межатомной связи, критерий размягчения стекла, микротвердость, модуль упругости.

© M.V. Darmaev, V.V. Mantatov, D.S. Sanditov

CRITICAL TENSILE OF INTERATOMIC BOND IN AMORPHOUS MATERIALS UNDER THE ACTION OF THERMAL PRESSURE AND MECHANICAL STRESS

Interatomic bonds relative maximum deformation, corresponding to the inflection potential $U(r)$, were calculated according to Poisson's ratio of amorphous polymers and glasses. In the first approximation this deformation is the constant for vitreous solids of one structural type. It is realized under the action of thermal pressure at the temperature of the thermal softening point of these materials. It can be used as a criterion of the glass-liquid transition. It can also be estimated as the ratio of the microhardness to elastic modulus.

Keywords: Poisson's ratio, deformation of interatomic bonding, criterion of glass softening, microhardness, modulus of elasticity.

Во многих тепловых и механических свойствах аморфных веществ важную роль играет предельная упругая деформация межатомной связи Δr_m , которая обусловлена критическим смещением связанного атома из равновесного положения Δr_m , соответствующим максимуму силы межатомного притяжения (иначе, точке перегиба кривой потенциала $U(r)$) (рис. 1) [1, 2].

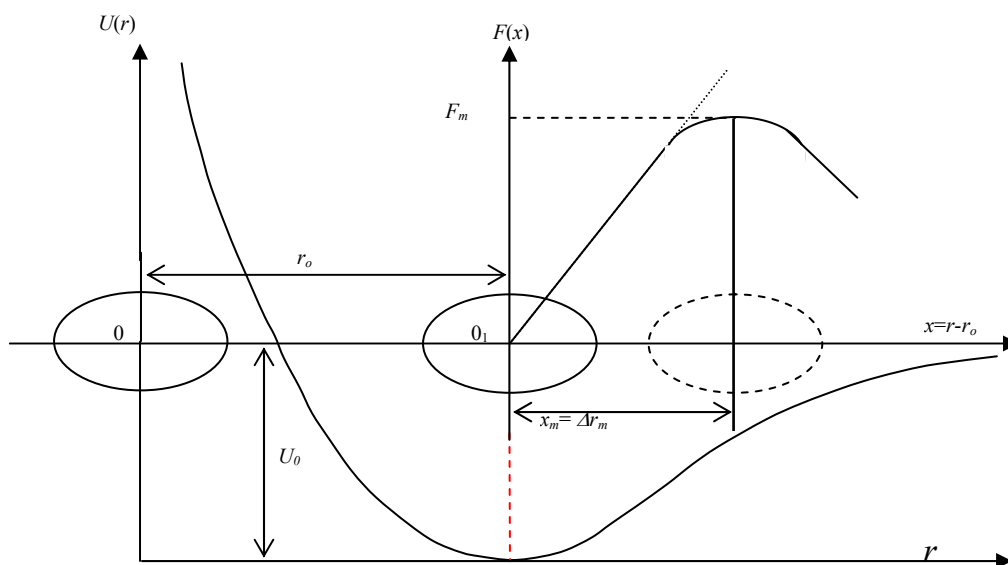


Рис. 1. Схема возбуждения атома. Δr_m – критическое смещение атома, соответствующее максимуму силы межатомного притяжения F_m , r_0 – среднее межатомное притяжение

Работа посвящена количественной оценке и анализу данной деформации применительно к неорганическим стеклам и аморфным органическим полимерам. В рамках одномерной модели твердого тела рассмотрим разложение потенциальной энергии межатомного взаимодействия $U(r)$ в ряд по степеням смещения атома относительно положения равновесия $x=(r-r_0)$ и ограничимся первыми четырьмя членами ряда

$$U = U_0 + \left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_0} x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r_0} x^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3U}{dr^3}\right)_{r_0} x^3,$$

где r_0 – равновесное расстояние между атомами. Примем во внимание, что в точке минимума функции $U(r)$ (рис. 1) первая производная равна нулю $(dU/dr)_{r=r_0} = 0$. Далее, вводя обозначения

$$a = \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_0}, \quad b = -\left(\frac{d^3U}{dr^3}\right)_{r=r_0},$$

приходим к следующему соотношению для потенциала $U(x)$ двух смежных частиц [3]

$$U = \frac{ax^2}{2} - \frac{bx^3}{6},$$

где a – гармонический, а b – ангармонический коэффициенты.

Сила межатомного взаимодействия $f = -(dU/dx)$ выражается формулой

$$f = -ax + \frac{b}{2}x^2. \quad (1)$$

В точке перегиба кривой $U(r)$ величина силы взаимодействия атомов проходит через максимум (рис. 1). Отсюда критическое удлинение межатомной связи $x_m = (r_m - r_0)$, соответствующее максимуму силы межатомного притяжения F_m , определяется из условия $(df/dx)_{x=x_m} = 0$. Используя зависимость (1), находим предельное удлинение связи между атомами: $x_m = a/b$, откуда относительная предельная деформация межатомной связи равна ($x_m = \Delta r_m$)

$$\frac{\Delta r_m}{r_0} = \frac{a}{br_0}. \quad (2)$$

Френкель [3] для коэффициента объемного теплового расширения β твердого тела предложил выражение

$$\beta = \frac{bk}{2ar_0^2B},$$

где k – постоянная Больцмана, B – упругий модуль объемного сжатия. Умножив правую часть данного равенства на отношение $(3N_A r_0^3 / 3N_A r_0)$, можно представить его в виде

$$\beta \cong \left(\frac{br_0}{6a}\right) \frac{C_V}{BV}. \quad (3)$$

Здесь $C_V = 3N_A kT = 3R$ – молярная теплоемкость, $V = N_A r_0^3$ – молярный объем, N_A – число Авогадро, R – газовая постоянная.

Из сравнения соотношения (3) с известным термодинамическим уравнением Грюнайзена

$$\beta = \gamma_D \frac{C_V}{BV} \quad (4)$$

приходим к следующей микроскопической интерпретации параметра Грюнайзена γ_D :

$$\gamma_D = \frac{br_0}{6a}. \quad (5)$$

Эту формулу (5) можно получить более строго с привлечением квантовой механики [4, 5].

Использование выражения (5) в равенстве (2) приводит к выводу о том, что предельная деформация межатомной связи определяется величиной γ_D

$$\frac{\Delta r_m}{r_0} = \frac{1}{6\gamma_D}. \quad (6)$$

Параметр Грюнайзена γ_D характеризует нелинейность силы межатомного взаимодействия (отклонение от линейной зависимости $f(x)$ (рис. 1), и он пропорционален ангармоническому коэффициенту: $\gamma_D \sim b$ ((5)). Предельная деформация связи ($\Delta r_m/r_0$) также связана с отклонением силы межатомного взаимодействия $f(x)$ от линейной зависимости (рис. 1). Из формулы (2) видно, что чем больше коэффициент ангармоничности b , тем при меньшей деформации связи ($\Delta r_m/r_0$) происходит переход от линейной упругой к нелинейной неупругой деформации. Поэтому понятно, почему величины γ_D и $\Delta r_m/r_0$ оказываются взаимосвязанными.

Для уравнения (4) предложены другие способы расчета параметра Грюнайзена γ_D . Заслуживает внимания соотношение Беломестных – Теслевой, позволяющее оценку γ_D из данных о коэффициенте Пуассона μ [6],

$$\gamma_D = \frac{3}{2} \left(\frac{1 + \mu}{2 - 3\mu} \right). \quad (7)$$

Примечательно то, что эта зависимость $\gamma_D(\mu)$ находится в согласии с уравнением Грюнайзена (4) [6, 7].

Из равенств (6) и (7) следует, что относительная предельная деформация межатомной связи является однозначной функцией коэффициента Пуассона μ

$$\frac{\Delta r_m}{r_0} = \frac{(2 - 3\mu)}{9(1 + \mu)} \tag{8}$$

Коэффициент Пуассона у неорганических стекол и аморфных полимеров (табл. 1-4) меняется в узких пределах [8]. У стеклообразных систем одного класса $\mu \approx const$. Поэтому у различных стекол и полимеров относительная предельная деформация межатомной связи оказывается в первом приближении «универсальной постоянной, равной около 0.1 (табл. 1-4),

$$\left(\frac{\Delta r_m}{r_0} \right) \approx const \approx 0.07 - 0.10 \tag{9}$$

Критическое смещение связанного атома (рис. 1) называется его делокализацией [2]. В неорганических стеклах и их расплавах в качестве кинетической единицы, подвергающейся делокализации, выступает мостиковый атом типа атома кислорода в мостике Si-O-Si [1, 2], ответственный за вязкое течение.

Таблица 1

Калиево-боратные стекла [8]

| Стекло | μ | $\Delta r_m/r_0$ |
|--|-------|------------------|
| K ₂ O-B ₂ O ₃ | | |
| K ₂ O, мол.% | | |
| 1.1 | 0.292 | 0.097 |
| 2.5 | 0.293 | 0.096 |
| 3.9 | 0.293 | 0.096 |
| 8.5 | 0.293 | 0.096 |
| 13.0 | 0.295 | 0.096 |
| 18.0 | 0.301 | 0.094 |
| 22.8 | 0.295 | 0.096 |
| 28.2 | 0.288 | 0.098 |
| 33.5 | 0.303 | 0.093 |

Постоянство относительной предельной деформации межатомной связи (9) можно рассматривать как полуэмпирический критерий элементарного акта процесса размягчения стекол, который (по аналогии с известным правилом плавления Линдемана) можно сформулировать следующим образом: когда амплитуда тепловых колебаний мостикового атома Δr_m достигает определенной доли среднего межатомного расстояния r_0 , возбужденный делокализованный мостиковый атом теряет устойчивость и начинается переход стекло-жидкость. Предполагается, что критическое смещение атома реализуется при температуре размягчения под действием теплового давления при тепловых флуктуациях [1, 9, 10]. С этой точки зрения размягчение стекол обусловлено возникновением колебательной неустойчивости атомов в узлах решетки, как и в случае плавления кристаллов [11].

Таблица 2

Сульфатно-фосфатные стекла [8]

| Стекло | μ | $\Delta r_m/r_0$ |
|--|-------|------------------|
| NaPO ₃ | 0.294 | 0.096 |
| NaPO ₃ -Na ₂ SO ₄ | | |
| Na ₂ SO ₄ , мол.% | | |
| 10 | 0.299 | 0.094 |
| 20 | 0.292 | 0.097 |
| 30 | 0.288 | 0.098 |
| NaPO ₃ -K ₂ SO ₄ | | |
| K ₂ SO ₄ , мол.% | | |
| 10 | 0.316 | 0.089 |
| 20 | 0.316 | 0.089 |
| 30 | 0.313 | 0.090 |
| 0.4NaPO ₃ ·0.6Na ₂ SO ₄ | 0.320 | 0.088 |

Полагая в первом приближении выполнение закона Гука вплоть до предельной деформации, воспользуемся соотношением [12]

$$\sigma_y \cong E \left(\frac{\Delta r_m}{r_0} \right), \quad (10)$$

где E – модуль упругости при одноосной деформации, σ_y – предел текучести, выше которого наблюдается неупругая деформация стекол.

У силикатных, германатных и ряда других неорганических стекол предел текучести совпадает с их микротвердостью по Виккерсу $H_V \approx \sigma_y$ [12, 13]. При микровдавливании алмазной пирамидки Виккерса на неорганических стеклах образуются пластические микроотпечатки – лунки [13]. При этом микротвердость H_V , равную отношению нагрузки на пирамидку к площади отпечатка, можно рассматривать как предел текучести.

Таблица 3

Аморфные органические полимеры [15]

| Стекло | μ | $\Delta r_m/r_0$ |
|-----------------|-------|------------------|
| Полиакрилат | 0.40 | 0.063 |
| Поливинилацетат | 0.39 | 0.066 |
| Поливинилхлорид | 0.38 | 0.069 |
| Полистирол | 0.37 | 0.072 |
| Полибутадиен | 0.32 | 0.088 |
| Полиизопрен | 0.31 | 0.091 |

Таким образом, при $\sigma_y \approx H_V$ с помощью равенства (10) можем определить предельную деформацию межатомной связи ($\Delta r_m/r_0$) как отношение микротвердости к модулю упругости при 20 °С (табл. 4):

$$\frac{\Delta r_m}{r_0} \cong \frac{H_V}{E} \approx const \approx 0.07 - 0.09, \quad (11)$$

что у силикатных и германатных стекол в первом приближении согласуется с оценкой, следующей из данных о коэффициенте Пуассона (8): ($\Delta r_m/r_0 \approx 0.1$ (табл. 4)). Ранее из других исходных посылок был предложен несколько иной вариант расчета ($\Delta r_m/r_0$) из данных о коэффициенте Пуассона [13, 14]:

$$\frac{\Delta r_m}{r_0} = \frac{(1 - 2\mu)}{6(1 + \mu)} \quad (12)$$

Интересно отметить, что оценка по этой формуле лучше согласуется с отношением H_V/E (табл. 4), чем по соотношению (8), хотя при выводе (12) использованы более грубые приближения, чем в случае (8).

Таблица 4

Упругие постоянные, микротвердость и предел текучести неорганических стекол

| Стекло | μ | E | H_V | H_V/E | $\frac{(1 - 2\mu)}{6(1 + \mu)}$ | $\frac{(2 - 3\mu)}{9(1 + \mu)}$ | σ_y , кгс/мм ² |
|--|-------------|---------------------|-------|---------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| | | кгс/мм ² | | | Расчет | | |
| | Эксперимент | | | | (12) | (8) | (10) и (12) |
| SiO ₂ | 0.170 | 7450 | 692 | 0.093 | 0.094 | 0.142 | 700 |
| К-8 | 0.225 | 7920 | 578 | 0.073 | 0.075 | 0.120 | 586 |
| БК-10 | 0.250 | 7516 | 553 | 0.074 | 0.067 | 0.111 | 505 |
| ТФ-3 | 0.219 | 5469 | 424 | 0.078 | 0.077 | 0.122 | 420 |
| ТФ-1 | 0.225 | 5355 | 392 | 0.073 | 0.075 | 0.120 | 395 |
| Na ₂ O-SiO ₂ Na ₂ O, мол. %: | | | | | | | |
| 16 | 0.218 | 6144 | 442 | 0.072 | 0.077 | 0.123 | 473 |
| 20 | 0.235 | 5756 | 405 | 0.070 | 0.072 | 0.117 | 409 |
| 33,3 | 0.255 | 5993 | 364 | 0.061 | 0.065 | 0.109 | 376 |
| Na ₂ O-GeO ₂ Na ₂ O, мол. %: | | | | | | | |
| 5 | 0.226 | 5042 | 370 | 0.073 | 0.074 | 0.120 | 383 |
| 20 | 0.250 | 6722 | 450 | 0.067 | 0.067 | 0.111 | 456 |
| 30 | 0.265 | 5529 | 350 | 0.063 | 0.062 | 0.106 | 349 |
| GeO ₂ | 0.197 | 4333 | 360 | 0.083 | 0.084 | 0.131 | 373 |

Таким образом, межатомную связь в стеклах можно растянуть до предельного значения как под действием механического напряжения, равного пределу текучести (11), при комнатной температуре 20 °С, так и под действием теплового давления (8) при температуре размягчения. При этом относительная предельная деформация связи ($\Delta r_m/r_0$) у стекол одного класса оказывается практически постоянной величиной, составляющей около (7-10)% от среднего расстояния между атомами. Делокализация мостикового атома (рис. 1) служит молекулярным механизмом пластической деформации стеклообразных твердых тел и процесса их размягчения [10, 12].

Литература

1. Температура плавления и ангармонизм колебаний решетки твердых тел / Д.С. Сандитов, М.В. Дармаев, Б.Д. Сандитов, В.В. Мантатов // Журн. физической химии. – 2008. – Т. 82, № 7. – С. 812-815.
2. Сандитов Д.С. Модель делокализованных атомов в физике стеклообразного состояния // ЖЭТФ. – 2012. – Т. 142, вып. 1. – С. 123-124.
3. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. – Л.-М.: ОГИЗ, 1948. – 291 с.
4. Бурштейн А.И. Молекулярная физика. – Новосибирск: Наука, 1986. – 288 с.
5. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. – М.-Л.: Физматгиз, 1963. – 312 с.
6. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. Взаимосвязь ангармонизма и поперечной деформации квазиизотропных поликристаллических тел // ЖТФ. – 2004. – Т. 74, вып. 8. – С. 140-145.
7. Сандитов Д.С., Беломестных В.Н. Взаимосвязь параметров теории упругости и усредненный модуль объемного сжатия твердых тел // ЖТФ. – 2011. – Т. 81, вып. 11. – С. 77-81.
8. SciGlass: Database and information System. Version 7.0. Premium Edition. ITC. Inc. – 2008. URL: www.sciglass.info.
9. Сандитов Д.С., Мункуева С.Б., Булыгина Е.А. О роли делокализации атомов в процессах плавления кристаллов и размягчения стекол // ЖТФ. – 2011. – Т. 81, вып. 10. – С. 40-46.
10. Сандитов Д.С. Модель возбужденного состояния и элементарный акт размягчения стеклообразных твердых тел // ЖЭТФ. – 2009. – Т. 135, вып. 1. – С. 108-113.
11. Sanditov D.S. Liquid-glass transition and the cooling rate of glass melts // J. Non-Cryst. Solids. – 2014. – V. 385. – S. 148-152.
12. Сандитов Д.С., Сангадиев С.Ш. Условие стеклования в теории флуктуационного свободного объема и критерий плавления Линдемана // Физика и химия стекла. – 1998. – Т. 24, № 6. – С. 741-745.
13. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. – Новосибирск: Наука, 1982. – 269 с.
14. Сандитов Д.С., Ринчинов Е.Ж. Внутреннее давление и некоторые свойства неорганических стекол // Физика и химия стекла. – 1980. – Т. 6, № 5. – С. 562-566.
15. Coenen M. Sprung im Ausdehnungskoeffizienten und Leerstellenkonzentration bei Tg von glasigen systemen // Glastechn. Ber. – 1977. – Bd. 50, № 4. – S. 74-78.

Дармаев Мигмар Владимирович, кандидат технических наук, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, e-mail: darmaev@bsu.ru

Мантатов Владимир Владимирович, доктор физико-математических наук, доцент, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, e-mail: sanditov@bsu.ru.

Сандитов Дамба Сангадиевич, доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, e-mail: sanditov@bsu.ru.

Darmaev Migmar Vladimirovich, candidate of technical sciences, department of general physics, Buryat state university, e-mail: darmaev@bsu.ru.

Mantatov Vladimir Vladimirovich, doctor of physical and mathematical sciences, associate professor, department of general physics, Buryat state university, 24a, e-mail: sanditov@bsu.ru.

Sanditov Damba Sangadievich, doctor of physical and mathematical sciences, professor, department of general physics, Buryat state university, e-mail: sanditov@bsu.ru.

УДК 541.64: 539.199: 539.213

© Б.С. Сыдыков, Д.С. Сандитов

КРИТЕРИЙ ПЛАВЛЕНИЯ ЛИНДЕМАНА И ПЕРЕХОД СТЕКЛО – ЖИДКОСТЬ

Предлагается условие перехода стекло – жидкость, аналогичное критерию плавления Линдемана.

Ключевые слова: *переход стекло – жидкость, делокализация атома.*

© B.S. Sydykov, D.S. Sanditov

LINDEMANN MELTING CRITERION AND GLASS-LIQUID TRANSITION

The condition of glass – liquid transition is proposed, that is analogous to Lindemann criterion of melting.

Keywords: *glass – liquid transition, atom delocalization.*

Природе размягчения стекла – процесса, обратного стеклованию жидкости, посвящено довольно много работ. Тем не менее данная задача не решена до конца [1-4]. В сообщении рассмотрено условие перехода стекло – жидкость, основанное на концепции, заложенной в критерии плавления Линдемана. Согласно этому критерию, при температуре плавления кристалла T_f среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний атомов достигает некоторой критической величины $\langle \Delta r_m^2 \rangle^{1/2}$, составляющей определенную постоянную долю δ_L характерного межатомного расстояния r_c у различных кристаллов

$$\delta_L = \left(\frac{\langle \Delta r_m^2 \rangle}{r_c^2} \right)_{T=T_f}^{1/2} \approx \text{const} \quad , \quad (1)$$

где δ_L – параметр Линдемана, значение которого колеблется в небольших пределах у разных кристаллов $\sigma_L \approx \text{const} \approx 0.15 - 0.20$ (2)

Постоянство δ_L выполняется лучше у кристаллов одного класса.

Поскольку в стеклах ближний порядок примерно такой же, как и в соответствующих кристаллах, естественно предположить, что нечто подобное критерию Линдемана должно иметь место и в случае стеклообразных твердых тел. Будем полагать, что как при температуре плавления кристалла [6, 7], так и при температуре размягчения стекла [8, 9] происходит делокализация группы возбужденных атомов решетки, приводящая к ее неустойчивости [7]. Под делокализацией атома в стеклах подразумевается его критическое смещение из равновесного положения Δr_m , соответствующее перегибу кривой потенциала $U(r)$ (рис. 1) [10]. В качестве кинетической единицы, подвергающейся делокализации, выступает мостиковый атом типа атома кислорода в мостике Si-O-Si у силикатных стекол [10, 11], ответственный за переключение валентной мостиковой связи — элементарного акта процесса вязкого течения стеклообразующих расплавов и стекол [12].

В приближении модели гармонического осциллятора при температуре размягчения $T = T_g$ энергия теплового движения возбужденного атома $(1/2)kT_g$ становится равной работе его критического смещения Δr_m , которая запасается в виде потенциальной энергии предельной упругой деформации межатомной связи $(1/2)a\langle \Delta r_m^2 \rangle$,

$$\frac{1}{2} a \langle \Delta r_m^2 \rangle = \frac{1}{2} kT_g \quad , \quad (3)$$

где k – постоянная Больцмана, a – коэффициент упругости (коэффициент жесткости связи). Отсюда квадрат среднеквадратичного смещения возбужденного атома выражается формулой

$$\langle \Delta r_m^2 \rangle = \frac{kT_g}{a} \quad . \quad (4)$$

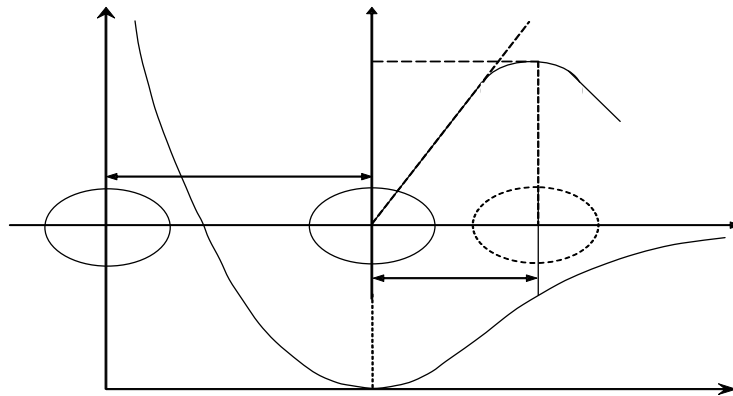


Рис. 1. Схема делокализации атома. Δr_m – критическое смещение (делокализация) атома, соответствующее перегибу кривой потенциала $U(r)$, иначе, максимуму силы межатомного взаимодействия F_m

Если принять во внимание связь a с модулем упругости при одноосной деформации $E = a/r_0$, равенство (4) записывается в виде (r_0 – среднее межатомное расстояние)

$$\langle \Delta r_m^2 \rangle = \frac{kT_g}{Er_0} \quad . \quad (5)$$

В модели делокализованных атомов аморфных веществ [10] вводится элементарный флуктуационный объем $\Delta v_e = \pi d^2 \Delta r_m$, необходимый для делокализации атома,

$$\Delta v_e = \frac{3(1 - 2\mu)kT_g}{f_g E} \quad , \quad (6)$$

где μ – коэффициент Пуассона, $f_g = (\Delta v_e/V)_{T=T_g}$ – доля флуктуационного объема системы, замороженная при температуре стеклования, $\Delta V_e = N_e \Delta v_e$, N_e – число делокализованных атомов.

Разделив обе части равенства (5) на r_0^2 и подставив в него kT_g/E из соотношения (6), приходим к следующей формуле

$$\left(\frac{\langle \Delta r_m^2 \rangle}{r_0^2} \right)_{T=T_g} = \frac{f_g}{3(1-2\mu)} \left(\frac{\Delta v_e}{r_0^3} \right). \tag{7}$$

Объем делокализации атома Δv_e должен быть близок к атомному объему $v \sim r_0^3 (v = V/N)$, ибо его можно рассматривать как «объем флуктуационной дырки» v_h , куда смещается возбужденный атом [11]. Можно показать [13], что Δv_e составляет около 80% от r_0^3

$$\Delta v_e \approx 0.8 r_0^3. \tag{8}$$

Равенство (7) с учетом (8) принимает вид

$$\left(\frac{\langle \Delta r_m^2 \rangle}{r_0^2} \right) \cong 0.27 \left(\frac{f_g}{(1-2\mu)} \right). \tag{9}$$

По аналогии с параметром плавления Линдемана δ_L введем «параметр размягчения» δ

$$\delta = \left(\frac{\langle \Delta r_m^2 \rangle}{r_0^2} \right)^{1/2} \cong \left(\frac{0.27 f_g}{(1-2\mu)} \right)^{1/2}. \tag{10}$$

Сравнение с экспериментом и обсуждение результатов

Величина f_g в соотношении (10) определяется по экспериментальным данным об «универсальной» постоянной C_1 уравнения Вильямса – Ландела – Ферри, описывающего температурную зависимость вязкости (времени релаксации) в области стеклования [10],

$$f_g \approx \frac{1}{C_1} \approx \text{const} \approx 0.020 - 0.030. \tag{11}$$

Коэффициент Пуассона меняется в узких пределах, у стекол одного класса $\mu \sim \text{const}$. Поэтому следует ожидать, что параметр стеклования (10) будет фактически универсальным у различных стекол. В самом деле, как видно из табл. 1-3, у ряда неорганических стекол он в первом приближении оказывается универсальной константой

$$\delta = \left(\frac{\langle \Delta r_m^2 \rangle}{r_0^2} \right)^{1/2} \approx \text{const} \approx 0.11 - 0.14 \tag{12}$$

Постоянство δ лучше выполняется у стекол одного структурного типа. Например, у калиево-боратных стекол имеем $\delta = 0.14$ (табл. 1), а у сульфатно-фосфатных стекол – $\delta = 0.10$ (табл. 2). У щелочно-силикатных стекол наблюдается слабый рост δ с увеличением размеров ионов щелочных металлов: $\delta \sim 0.13-0.14$ (табл. 3).

Таблица 1

Калиево-боратные стекла

| Стекло | μ | f_g | δ | $\Delta r_m/r_0$ |
|--|-------|-------|----------|------------------|
| K ₂ O-B ₂ O ₃ | | | | |
| K ₂ O, mol. % | | | | |
| 1.1 | 0.292 | 0.034 | 0.15 | 0.10 |
| 2.5 | 0.293 | 0.033 | 0.14 | 0.10 |
| 3.9 | 0.293 | 0.032 | 0.14 | 0.10 |
| 8.5 | 0.293 | 0.030 | 0.14 | 0.10 |
| 13.0 | 0.295 | 0.030 | 0.14 | 0.10 |
| 18.0 | 0.301 | 0.029 | 0.14 | 0.09 |
| 22.8 | 0.295 | 0.028 | 0.14 | 0.10 |
| 28.2 | 0.288 | 0.027 | 0.14 | 0.10 |
| 33.5 | 0.303 | 0.026 | 0.14 | 0.09 |

Необходимые экспериментальные данные взяты из справочника [14] и других источников [10, 11].

Соотношение (12) – это полуэмпирический критерий элементарного акта процесса размягчения стекол, который по аналогии с правилом Линдемана можно сформулировать следующим образом: когда среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний атома $\langle \Delta r_m^2 \rangle^{1/2}$ достигает определенной доли среднего межатомного расстояния r_0 (около 10-15% от r_0), атом возбуждается, теряет устойчивость и начинается переход стекло–жидкость. С этой точки зрения размягчение стекла обусловлено, так же как и в случае плавления кристаллов, возникновением колебательной неустойчивости атомов в узлах решетки. По-видимому, элементарные акты переходов кристалл–жидкость и стекло–жидкость в первом приближении имеют общую природу. Критическое

смещение атома из равновесного положения сопровождается перегруппировкой соседних частиц и носит энтропийный характер [8].

В связи с изложенным выше представляет интерес формула для относительного критического смещения атома из равновесного положения, следующая из динамики решетки [4, с. 24;15, с. 206], что находится в согласии с результатами расчета γ_D по известному уравнению Грюнайзена [16, 17].

$$\frac{\Delta r_m}{r_0} = \frac{1}{6\gamma_D}, \quad (13)$$

где параметр Грюнайзена γ_D , характеризующий ангармонизм колебаний решетки, можно рассчитать по данным о коэффициенте Пуассона μ [16]

Таблица 2

Сульфатно-фосфатные стекла

| Стекло | μ | f_g | δ | $\Delta r_m/r_0$ |
|--|-------|-------|----------|------------------|
| NaPO ₃ | 0.294 | 0.016 | 0.10 | 0.10 |
| NaPO ₃ -Na ₂ SO ₄ | | | | |
| Na ₂ SO ₄ , mol. % | | | | |
| 10 | 0.299 | 0.016 | 0.11 | 0.09 |
| 20 | 0.292 | 0.016 | 0.10 | 0.10 |
| 30 | 0.288 | 0.015 | 0.10 | 0.10 |
| NaPO ₃ -K ₂ SO ₄ | | | | |
| K ₂ SO ₄ , mol. % | | | | |
| 10 | 0.316 | 0.013 | 0.10 | 0.09 |
| 20 | 0.316 | 0.014 | 0.10 | 0.09 |
| 30 | 0.313 | 0.014 | 0.10 | 0.09 |
| 0.4NaPO ₃ -0.6Na ₂ SO ₄ | 0.320 | 0.011 | 0.09 | 0.10 |

$$\gamma_D = \frac{3}{2} \left(\frac{1 + \mu}{2 - 3\mu} \right), \quad (14)$$

Легко убедиться, что у рассмотренных выше стекол отношение критического смещения атома Δr_m к среднему межатомному расстоянию r_0 , так же как и параметры δ_L и δ , является приблизительно универсальной константой (табл. 1-3),

$$\frac{\Delta r_m}{r_0} \approx \text{const } t \approx 0.09 - 0.11, \quad (15)$$

по порядку величины, близкой к параметру Линдемана (2), и параметру стеклования (12).

Таблица 3

Щелочно-силикатные стекла

| Стекло | μ | f_g | δ | $\Delta r_m/r_0$ |
|------------------------------------|-------|-------|----------|------------------|
| Na ₂ O-SiO ₂ | | | | |
| Na ₂ O, mol. % | | | | |
| 19.6 | 0.234 | 0.029 | 0.12 | 0.12 |
| 29.45 | 0.254 | 0.028 | 0.13 | 0.11 |
| 30.1 | 0.255 | 0.028 | 0.13 | 0.11 |
| 32.9 | 0.255 | 0.028 | 0.13 | 0.11 |
| 36.3 | 0.255 | 0.029 | 0.13 | 0.11 |
| K ₂ O-SiO ₂ | | | | |
| K ₂ O, mol. % | | | | |
| 16.7 | 0.236 | 0.030 | 0.13 | 0.12 |
| 18.8 | 0.244 | 0.029 | 0.13 | 0.11 |
| 21.4 | 0.254 | 0.029 | 0.13 | 0.11 |
| 26.9 | 0.275 | 0.028 | 0.13 | 0.10 |
| 28.7 | 0.281 | 0.028 | 0.14 | 0.10 |
| 33.0 | 0.295 | 0.027 | 0.14 | 0.10 |

Заключение

При температуре размягчения отношение среднеквадратичной амплитуды тепловых колебаний атомов к среднему межатомному расстоянию является практически универсальной постоянной, которая по порядку ве-

личины совпадает с параметром Линдемана. Предполагается, что переход стекло–жидкость обусловлен делокализацией возбужденных атомов, приводящей к колебательной неустойчивости решетки.

Литература

1. Ojovan M.I. Viscosity and Glass Transition in Amorphous Oxides // *Adv. Cond. Matter Phys.* – 2008. – Article ID 817829. – 23 p.
2. Stanzione J.F., Strawhecker K.E., Wool R.P. Observing the twinkling fractal nature of the glass transition // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2011. – V. 357. – P. 311–319.
3. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. – Л.: Наука, 1986. – 158 с.
4. Сандитов Д.С., Баргенов Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. – Новосибирск: Наука, 1986. – 259 с.
5. Lindemann F.A. The calculation of molecular vibration frequencies // *Phys. Z.* – 1911. – V. 11. – P. 609–619.
6. Магомедов М.Н. Об изменении коэффициента самодиффузии при фазовом переходе кристалл – жидкость // *Письма в ЖТФ.* – 2009. – Т. 35, вып. 14. – С. 67-72.
7. Магомедов М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. – М.: Физматлит, 2010. – 544 с.
8. Сандитов Д.С., Мункуева С.Б., Булыгина Е.А. О роли делокализации атомов в процессах плавления кристаллов и размягчения стекол // *ЖТФ.* – 2011. – Т. 81, Вып. 10. – С. 40–45.
9. Температура плавления и ангармонизм колебаний решетки твердых тел / Б.Д. Сандитов, М.В. Дармаев, Д.С. Сандитов, В.В. Мантатов // *ЖФХ.* – 2008. – Т. 82, № 7. – С. 812–813.
10. Сандитов Д.С. Модель делокализованных атомов в физике стеклообразного состояния // *ЖЭТФ.* – 2012. – Т. 142, вып. 1. – С. 123–137.
11. Сандитов Д.С. Модель возбужденного состояния и элементарный акт размягчения стеклообразных твердых тел // *ЖЭТФ.* – 2009. – Т. 135, вып. 1. – С. 108–121.
12. Nemilov S.V. Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State. – Boca Raton; Ann Arbor; London; Tokyo: CRC Press, 1995. – 213 p.
13. Сандитов Д.С., Баргенов Г.М. Молекулярная интерпретация взаимосвязи между механическими и тепловыми характеристиками стекол и их температурой стеклования // *ЖФХ.* – 1973. – Т. 47, № 9. – С. 2231–2235.
14. Glass property information system SciGlass-6.6. – 2006. Institute of Theoretical Chemistry, Strensbury MA. – URL: www.sciglass.info
15. Бурштейн А.И. Молекулярная физика. – Новосибирск: Наука, 1986. – 288 с.
16. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. Взаимосвязь ангармонизма и поперечной деформации квазиизотропных поликристаллических тел // *ЖТФ.* – 2004. – Т. 74, вып. 8. – С. 140–142.
17. Сандитов Д.С., Беломестных В.Н. Взаимосвязь параметров теории упругости и усредненный модуль объемного сжатия твердых тел // *ЖТФ.* – 2011. – Т. 81, вып. 11. – С. 77–83.

Сыдыков Булат Сергеевич, аспирант, физико-технический факультет, Бурятский государственный университет, e-mail: sbulats@gmail.com.

Сандитов Дамба Сангадиевич, доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, e-mail: sanditov@bsu.ru.

Sydykov Bulat Sergeevich, postgraduate student, department of general physics, Buryat state university, e-mail: sbulats@gmail.com.

Sanditov Damba Sangadievich, doctor of physical and mathematical sciences, professor, department of general physics, Buryat state university, e-mail: sanditov@bsu.ru.

УДК 532.2

© С.С. Бадмаев, С.Б. Мункуева, Д.С. Сандитов

О МЕХАНИЗМЕ СМЕЩЕНИЯ МОСТИКОВОГО АТОМА В ПРОЦЕССЕ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВОВ И СТЕКОЛ

В известной схеме переключения валентной связи Si-O-Si в процессе вязкого течения силикатных стекол (по Немиллову – Мюллеру) смещение мостикового атома кислорода в мостике Si-O-Si предлагается разбить на два этапа.

Ключевые слова: делокализация атома, вязкое течение, линейная корреляция, переключение валентной связи.

S.S. Badmaev, S.B. Munkueva, D.S. Sanditov

MECHANISM OF BRIDGE ATOM DISPLACEMENT IN THE PROCESS OF VISCOUS FLOW OF GLASS-FORMING MELTS AND GLASSES

In the known scheme of Si-O-Si valence bond switching in the process of viscous flow of silicate glasses (by Nemilov-Muller) the displacement of oxygen bridge atom in the Si-O-Si bridge is suggested to be divided into two steps.

Keywords: atom delocalization, viscous flow, linear correlation, valence bond switching.

В модели делокализованных атомов аморфных веществ [1] возникает вопрос о природе кинетической единицы, участвующей в процессе «делокализации атома». На наш взгляд, под делокализацией атома в неорганических стеклах и их расплавах следует понимать критическое смещение мостикового атома типа атома кислорода в мостике Si-O-Si (рис. 1). Он соединен с соседними атомами валентными связями и его делокализация приводит к локальной низкоактивационной деформации сетки валентных связей.

Принимая это во внимание, перемещение мостикового («шарнирного») атома кислорода в мостике Si-O-Si в процессе вязкого течения силикатных стекол (рис. 1) [2] предлагаем разбить на два этапа. Первый этап представляет собой его критическое смещение до перегиба кривой потенциала $U(r)$, приводящее к локальному растяжению сетки валентных связей (переход А → В). Второй этап связан с подъемом мостикового атома кислорода на вершину барьера, что соответствует переключению валентной мостиковой связи Si-O-Si (рис. 1, переход В → С). При этом первый этап служит необходимым условием реализации второго этапа.

Первый этап, связанный с локальной деформацией сетки валентных связей, характеризуется низкой энергией активации, около $\Delta \varepsilon_e \approx 20$ кДж/моль у силикатных стекол, а второй этап – активированный перескок мостикового атома на вершину барьера (переключение валентной связи) – реализуется с достаточно высокой энергией активации $\Delta F_\infty \approx 100-135$ кДж/моль [1].

С этих позиций как в делокализации атома (первый этап), так и в переключении связи (второй этап) в качестве кинетической единицы выступает один и тот же мостиковый атом, поэтому следует ожидать определенной взаимосвязи между микрообъемом Δv_e , необходимым для делокализации атома [1],

$$\Delta v_e = \frac{kT_g}{f_g B}, \quad (1)$$

и объемом частицы, преодолевающей потенциальный барьер при вязком течении [2],

$$v_\eta = \frac{\Delta F_\eta}{G}, \quad (2)$$

где B – мгновенный модуль объемного сжатия, G – мгновенный модуль сдвига, ΔF_η – свободная энергия активации текучести при T_g , k – постоянная Больцмана, $f_g = (\Delta V_e/V)_{T=T_g}$ – доля флуктуационного объема, замороженная при температуре стеклования.

Привлекая известную формулу теории упругости, связывающую отношение упругих модулей G/B с коэффициентом Пуассона μ ,

$$\frac{G}{B} = \frac{3}{2} \left(\frac{1 - 2\mu}{1 + \mu} \right)$$

с помощью равенств (1) и (2) для отношения объемов $\Delta v_e/v_\eta$ получаем следующее выражение

$$\frac{\Delta v_e}{v_\eta} = \frac{3}{2} \left(\frac{kT_g}{f_g \Delta F_\eta} \right) \left(\frac{1 - 2\mu}{1 + \mu} \right). \quad (3)$$

Обратимся к приближенному равенству, устанавливающему связь свободной энергии активации вязкого течения $\Delta F_\eta(T_g)$ с долей флуктуационного объема f_g [1]

$$\frac{\Delta F_\eta}{kT_g} \cong \frac{1}{f_g}, \quad (4)$$

с учетом которого формула (3) принимает вид

$$\frac{\Delta v_e}{v_\eta} \approx \frac{3}{2} \left(\frac{1 - 2\mu}{1 + \mu} \right), \quad (5)$$

откуда следует, что отношение объемов $\Delta v_e/v_\eta$ практически является функцией только коэффициента Пуассона.

Значения коэффициента Пуассона у большинства твердых тел меняются в узких пределах ($\mu \approx 0.20 - 0.30$). У стекол одного структурного типа фактически $\mu \approx const$, поэтому у них между объемами Δv_e и v_η в первом приближении наблюдается линейная корреляция, например, у калиевосиликатных стекол (табл. 1)

$$\frac{\Delta v_e}{v_\eta} \approx const \approx 0.55 - 0.65.$$

Оценка отношения $\Delta v_e/v_\eta$ по формуле (5) из данных о коэффициенте Пуассона μ удовлетворительно согласуется с непосредственным расчетом $\Delta v_e/v_\eta$ по соотношениям (1) и (2) (табл. 1). Наряду с этим обнаруживается линейная корреляция между энергией делокализации атома $\Delta \varepsilon_e$

$$\Delta \varepsilon_e = RT_g \ln(1/f_g) \quad (6)$$

и свободной энергией активации вязкого течения $\Delta F_\eta(T_g)$ (табл. 1)

$$\frac{\Delta \varepsilon_e}{\Delta F_\eta} \approx const \approx 0.09. \quad (7)$$

Из выражений (4) и (6) следует, что отношение энергий (7) является однозначной функцией доли флуктуационного объема f_g и при среднем «универсальном» значении $f_g \approx 0.025$ равно

$$\frac{\Delta \epsilon_e}{\Delta F_\eta} = \frac{RT_g \ln(1/f_g)}{RT_g / f_g} = \frac{\ln(1/f_g)}{1/f_g} = 0.09, \tag{8}$$

что находится в согласии с непосредственной оценкой отношения этих энергий с помощью формул (4) и (6).

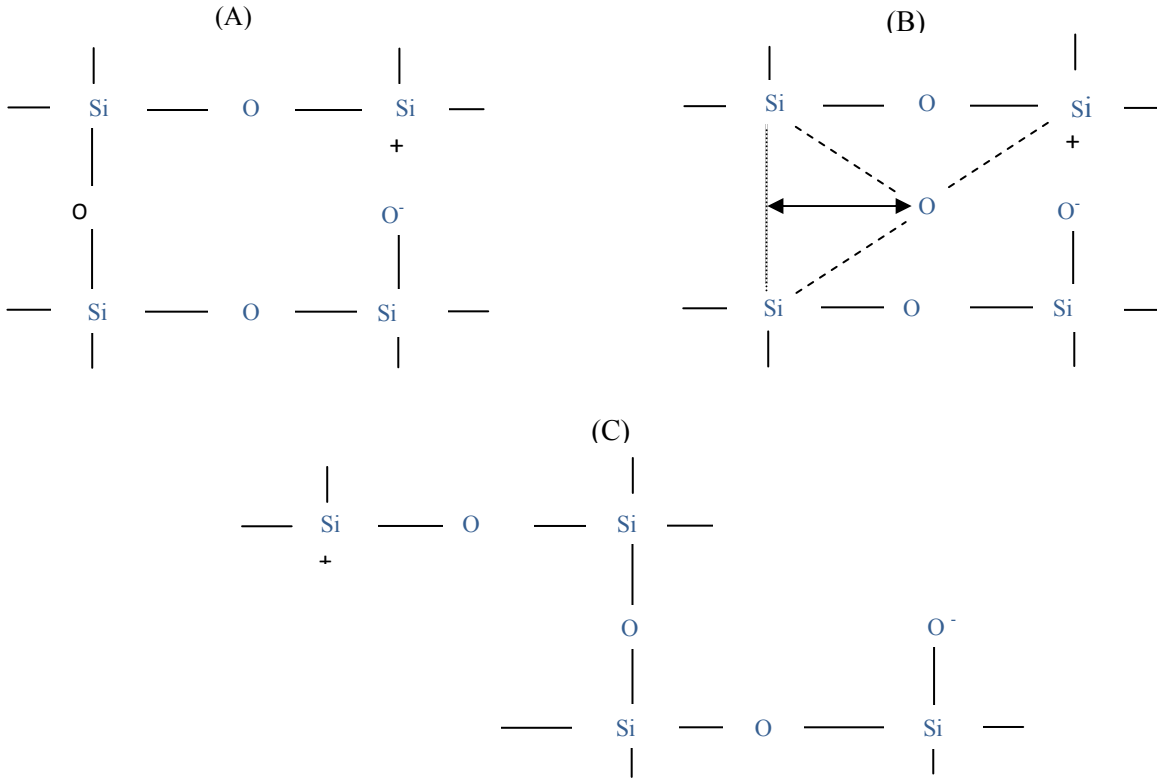


Рис. 1. Схема переключения мостиковой связи Si-O-Si в силикатных стеклах [2].
Переход А – В соответствует делокализации мостикового атома кислорода, а переход В – С связан с подъемом мостикового атома кислорода на вершину потенциального барьера – с переключением связи

Таблица 1

Параметры модели делокализованных атомов [1] и валентно-конфигурационной теории вязкого течения [2] калиево-силикатных стекол K_2O-SiO_2

| K_2O , mol. % | E , GPa | μ | T_g , K | f_g | Δv_{e_0} , Å^3 | v_{η_0} , Å^3 | $\frac{\Delta v_e}{v_\eta}$ | $\frac{\Delta v_e}{v_\eta (5)}$ | $\Delta \epsilon_e$, kJ/mol | ΔF_η , kJ/mol | $\frac{\Delta \epsilon_e}{\Delta F_\eta}$ | $\frac{RT_g}{f_g \Delta F_\eta}$ |
|-----------------|-----------|-------|-----------|-------|---------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|------------------------------|--------------------------|---|----------------------------------|
| 13 | 53.1 | 0.230 | 786 | 0.030 | 11 | 19 | 0.57 | 0.57 | 22.8 | 251 | 0.09 | 0.9 |
| 15 | 52.2 | 0.225 | 775 | 0.030 | 11 | 19 | 0.59 | 0.59 | 22.5 | 246 | 0.09 | 0.9 |
| 16 | 52.4 | 0.226 | 769 | 0.030 | 11 | 19 | 0.59 | 0.58 | 22.3 | 246 | 0.09 | 0.9 |
| 20 | 48.5 | 0.250 | 754 | 0.029 | 11 | 20 | 0.54 | 0.54 | 21.9 | 242 | 0.09 | 0.9 |
| 25 | 47.3 | 0.270 | 735 | 0.030 | 10 | 21 | 0.47 | 0.46 | 21.3 | 238 | 0.09 | 0.9 |
| 32 | 38.8 | 0.250 | 713 | 0.023 | 16 | 26 | 0.63 | 0.64 | 22.3 | 242 | 0.09 | 1.1 |

ΔF_η – свободная энергия активации текучести при $T = T_g$.

Таким образом, как следует из приведенных выше представлений, между объемом делокализации атома Δv_e и объемом кинетической единицы v_η , преодолевающей барьер при вязком течении, наблюдается вполне определенная взаимосвязь. Также наблюдается линейная корреляция между энергией делокализации атома $\Delta \epsilon_e$ и свободной энергией активации текучести при температуре стеклования $\Delta F_\eta(T_g)$.

Литература

1. Сандитов Д.С. Модель делокализованных атомов в физике стеклообразного состояния // ЖЭТФ. – 2012. – Т. 142, Вып. 1 (7). – С. 123-137.
2. Немилев С.В. Природа вязкого течения стекол с замороженной структурой и некоторые следствия валентно-конфигурационной теории текучести // Физика и химия стекла. – 1978. – Т. 4, №6. – С. 662-674.

Бадмаев Саян Санжиевич, кандидат технических наук, доцент, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, e-mail: sayan75@mail.ru

Мункуева Светлана Бадмаевна, аспирант, лаборатория физики молекулярных структур, Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8.

Сандитов Дамба Сангадиевич, доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, e-mail: sanditov@bsu.ru

Badmaev Sayan Sanzhievich, candidate of engineering, associate professor, department of general physics, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina, 24a

Munkueva Svenlana Badmaevna, postgraduate student, laboratory of physics of molecular structures, Institute of physical materials science of SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoy, 8

Sanditov Damba Sangadievich, doctor of physics and mathematics, professor, department of general physics, Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina, 24a

УДК 539.213: 534.22: 541.64

© Б.С. Сыдыков, А.А. Машанов, Д.С. Сандитов

ПРИМЕНЕНИЕ ПРАВИЛА БАРКЕРА К НЕОРГАНИЧЕСКИМ СТЕКЛАМ

Для неорганических стекол установлено постоянство произведения квадрата коэффициента теплового расширения α^2 и модуля упругости при одноосной деформации E . Наблюдается линейная корреляция между E и $1/\alpha^2$ для большинства исследованных стекол. Обсуждается природа связи между гармоническими и ангармоническими свойствами твердых тел.

Ключевые слова: *стекла, модуль упругости, коэффициент теплового расширения, гармонические и ангармонические величины.*

© B.S. Sydykov, A.A. Mashanov, D.S. Sanditov

APPLICATION OF BARKER RULE TO INORGANIC GLASSES

Constancy of the product of the square of the thermal expansion coefficient α^2 and elastic modulus in uniaxial strain E is determined for inorganic glasses. Linear correlation between E and $1/\alpha^2$ is observed for most of the studied glasses. The nature of the relationship between harmonic and anharmonic properties of solids is discussed.

Keywords: *glass, elastic modulus, thermal expansion coefficient, harmonic and anharmonic values.*

Баркер [1] для 68 различных твердых тел (в основном для металлов и аморфных полимеров) установил, что произведение модуля упругости при одноосной деформации E на квадрат коэффициента теплового линейного расширения (КТР) α^2 есть величина постоянная

$$\alpha^2 E = 150 (\text{дин}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{К}^{-2}). \quad (1)$$

Данное сообщение посвящено применению этого правила к двухкомпонентным силикатным, германатным, боратным, фосфатным и халькогенидным стеклам. Необходимые экспериментальные данные взяты из базы данных SciGlass [2] и справочника [3].

Результаты обработки экспериментальных данных

У большинства исследованных нами стеклообразных систем данное правило выполняется вполне удовлетворительно. Например, у бескислородных халькогенидных стекол P–Se в достаточно широком интервале содержания P (от 2 до 21 мол. %) указанное произведение постоянно (табл. 1) $\alpha^2 E = 150 (\text{дин}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{К}^{-2})$, и между E и $1/\alpha^2$ наблюдается линейная корреляция (рис. 1). Вместе с тем у ряда стекол произведение $\alpha^2 E$ постоянно, однако численное значение существенно отличается от правила Баркера (1), в частности, у свинцовоборатных стекол (табл. 1, рис. 2).

Обсуждение полученных результатов

Особенность правила Баркера заключается в том, что равенство (1) однозначно связывает линейную (гармоническую) E и нелинейную (ангармоническую) α величины. Встречаются другие подобные корреляции [4–9], например, соотношение Беломестных – Теслевой [7], выражающее связь параметра Грюнайзена γ с функцией коэффициента Пуассона μ ,

$$\gamma = \frac{3}{2} \left(\frac{1 + \mu}{2 - 3\mu} \right), \tag{2}$$

где μ – гармоническая, γ – ангармоническая величины.

Таблица 1

Коэффициент теплового линейного расширения α и модуль упругости при одноосной деформации E для ряда стекол

| № | Состав стекла, мол. % | | $E \cdot 10^{-9},$ дин·см ⁻² | $\alpha \cdot 10^7,$ К ⁻¹ | $\alpha^2 E,$ дин·см ⁻² ·К ⁻² |
|----|-----------------------|-------------------------------|--|---|--|
| | P | Se | | | |
| 1 | 2.02 | 97.98 | 101 | 400 | 162 |
| 2 | 4.18 | 95.82 | 104 | 392 | 161 |
| 3 | 8.93 | 91.07 | 120 | 370 | 164 |
| 4 | 8.93 | 91.07 | 116 | 375 | 164 |
| 5 | 13.58 | 86.42 | 115 | 370 | 158 |
| 6 | 20.73 | 79.27 | 113 | 383 | 166 |
| 7 | PbO | B ₂ O ₃ | | | |
| 7 | 12.8 | 87.2 | 311 | 94 | 28 |
| 8 | 15.2 | 84.8 | 364 | 83 | 25 |
| 9 | 16.2 | 83.8 | 407 | 79 | 25 |
| 10 | 17.7 | 82.3 | 449 | 74 | 24 |
| 11 | 18.5 | 81.5 | 497 | 71 | 25 |

Вместе с тем в настоящее время природа этого явления остается во многом неясной. Часто встречается представление о том, что гармонические и ангармонические характеристики являются независимыми друг от друга свойствами твердых тел. Представляет интерес работа [4], где на основе приближенного подхода сделана попытка качественно объяснить данный факт.

В рамках одномерной модели твердого тела потенциальная энергия межатомного взаимодействия двух смежных частиц записывается в виде

$$U \cong \frac{ax^2}{2} - \frac{bx^3}{6}, \tag{1}$$

где $a = (d^2U/dr^2)_{r=r_0}$ – гармонический, $b = -(1/2)(d^3U/dr^3)_{r=r_0}$ – ангармонический коэффициенты в разложении $U(x)$ в ряд по смещениям частиц из равновесного положения $x = (r-r_0)$.

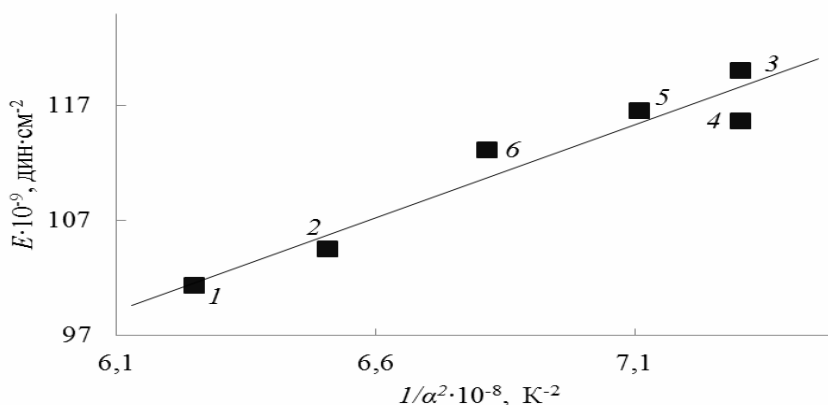


Рис. 1. Линейная корреляция между модулем упругости E и обратной величиной квадрата коэффициента теплового расширения α стекол P–Se. Номера точек соответствуют номерам стекол в таблице

Используя в указанных производных уравнение Ми

$$U = -Ar^{-m} + Br^{-n} \quad (3)$$

Конторова [4] получает следующую связь между гармоническим и ангармоническим коэффициентами:

$$b = \left(\frac{m + n + 3}{2r_0} \right) a. \quad (4)$$

Она установила функциональную зависимость коэффициента теплового расширения и модуля упругости (и других подобных свойств) от этих коэффициентов a и b . Отсюда объясняет обсуждаемое явление наличием связи между a и b типа (4) и зависимостью от них линейных и нелинейных свойств твердых тел.

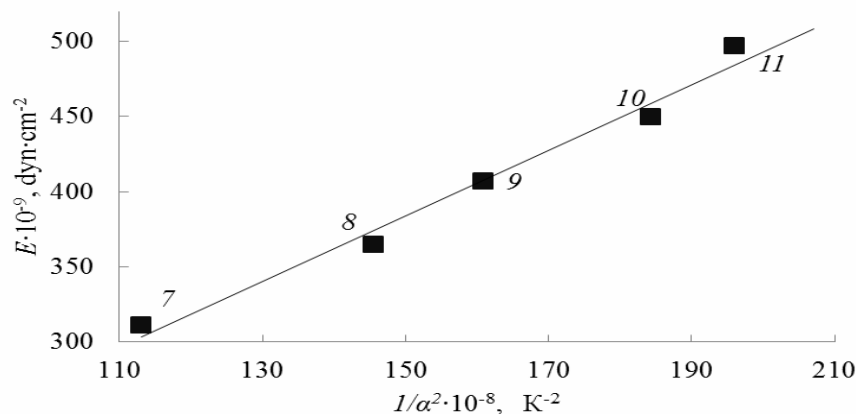


Рис. 2. Линейная корреляция между модулем упругости E и обратной величиной квадрата коэффициента теплового расширения α стекол $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$. Номера точек соответствуют номерам стекол в таблице 1

Таким образом, подход Конторовой указывает на принципиальную возможность реализации корреляций между, казалось бы, совершенно различными по своей природе физическими свойствами твердых тел, в том числе гармоническими и ангармоническими величинами. Причиной существования этих связей является общность закона взаимодействия между частицами для данной группы твердых тел [4]. Полный ответ на данный вопрос можно получить только при условии знания функции $U(x)$ и наличия микроскопических теорий гармонических и ангармонических свойств. К сожалению, в настоящее время нет таких общепризнанных микроскопических теорий и строго установленной функции $U(x)$.

Элементарная молекулярная теория теплового расширения твердых тел по Френкелю [5] приводит к выводу о том, что у твердых тел, у которых молярные объемы близки $V \approx \text{const}$, произведение КТР на модуль упругости есть величина постоянная [10]

$$\alpha E \approx \frac{R}{2V} \approx \text{const}, \quad (5)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Баркер [1] показал, что у однородных изотропных твердых тел разность теплоемкостей

$$C_p - C_v = 9\alpha^2 B_T V T \quad (5)$$

с привлечением формулы теории упругости

$$B_T = \frac{E}{3(1 - 2\mu)} \quad (5)$$

может быть выражена через произведение $\alpha^2 E$. Он приходит к заключению, что постоянство произведения $\alpha^2 E$ означает постоянство отношения $(C_p - C_v)/V$. Из правила Баркера, устанавливающего взаимосвязь между гармонической и ангармонической величинами, следует, что глубина потенциальной ямы влияет на форму кривой потенциала $U(x)$ [1].

Заключение

У двухкомпонентных неорганических стекол разных классов при определенных изменениях содержания компонентов произведение квадрата коэффициента линейного теплового расширения на модуль упругости остается постоянной величиной: $\alpha^2 E \approx \text{const}$. В соответствии с этим правилом между E и $1/\alpha^2$ наблюдается линейная корреляция. Причиной существования определенной связи между гармоническими и ангармоническими величинами является общность закона взаимодействия между атомами (молекулами) для данного класса стекол.

Литература

1. Barker R.E. An approximate relation between elastic moduli and thermal expansivities // J. Appl. Phys. – 1963. – V. 34, №1. – P. 107-116.
2. Glass property information system SciGlass-6.6. – 2006. Institute of Theoretical Chemistry, Strensbury MA (www.sciglass.info)
3. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.Н. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов: справочник.– Л.: Наука, 1973. – Т.1. – 444 с.
4. Конторова Т.А. О связи между механическими и тепловыми характеристиками кристаллов // Некоторые проблемы прочности твердых тел. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – С. 99-107.
5. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. – Л.-М.: ОГИЗ, 1948. – 291 с.
6. Сандитов Д.С., Беломестных В.Н. Взаимосвязь параметров теории упругости и эффективный модуль упругости // Журн. технической физики. – 2011. – Т. 81, вып. 11. – С. 77-81.
7. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. Взаимосвязь ангармонизма и поперечной деформации квазиизотропных поликристаллических тел // Журн. технической физики. – 2004. – Т. 74, вып. 8. – С. 140-142.
8. Сандитов Д.С., Козлов Г.В. Ангармонизм межатомных и межмолекулярных связей и физико-механические свойства полимерных систем // Физика и химия стекла. – 1995. – Т. 21, № 5. – С. 549-578.
9. Сандитов Д.С., Цыдыпов Ш.Б. Взаимосвязь между параметром Грюнайзена и коэффициентом Пуассона стеклообразных систем // Акустический журн. – 2007. – Т. 53, № 4. – С. 613-618.
10. Жуковский В.К., Гохман А.Р. Связь коэффициента линейного теплового расширения с остаточными напряжениями // Журн. технической физики. – 2009. – Т. 79, вып. 4. – С. 90-96.

Сыдыков Булат Сергеевич, аспирант, физико-технический факультет, Бурятский государственный университет, e-mail: sbulats@gmail.com.

Машанов Алексей Алексеевич, кандидат технических наук, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, e-mail: mashanov@bsu.ru.

Сандитов Дамба Сангадиевич, доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, e-mail: sanditov@bsu.ru.

Sydykov Bulat Sergeevich, postgraduate student, department of general physics, Buryat state university, e-mail: sbulats@gmail.com.

Mashanov Aleksey Alekseevich, candidate of technical sciences, department of general physics, Buryat state university, e-mail: mashanov@bsu.ru.

Sanditov Damba Sangadievich, doctor of physical and mathematical sciences, professor, department of general physics, Buryat state university, e-mail: sanditov@bsu.ru.

УДК 541.64: 539.199: 539.213

© Б.Д. Сандитов, М.В. Дармаев, Д.С. Сандитов

КОЭФФИЦИЕНТ ПУАССОНА И УПРУГИЕ МОДУЛИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

Произведение плотности твердого тела на квадрат средней квадратичной скорости волн деформации, обладающее характерными для упругих модулей признаками, называется эффективным модулем упругости. У оптических стекол отношение модуля объемного сжатия к эффективному модулю упругости является однозначной функцией коэффициента Пуассона.

Ключевые слова: оптические стекла, упругие модули, коэффициент Пуассона, скорости акустических волн.

B.D. Sanditov, M.V. Darmaev, D.S. Sanditov

POISSON'S RATIO AND ELASTIC MODULES OF THE MULTICOMPONENT OPTICAL GLASSES

The product of solid density on the average quadratic square velocity of deformation waves with characteristic features of the elastic modules is called the effective elasticity modulus. For optical glasses the bulk compression modulus ratio to effective modulus of elasticity is a clear function of Poisson's ratio.

Keywords: optical glass, elastic modules, Poisson's ratio, velocity of acoustic waves.

Представляет определенный интерес природа произведения плотности ρ на квадрат среднеквадратичной скорости волн деформации v_k^2 [1, 2]

$$K = \rho v_k^2, \quad (1)$$

где v_k^2 для кубических кристаллов является инвариантом суммы квадратов скоростей распространения продольных (v_L) и поперечных (v_s) акустических волн [3, 4]

$$v_k^2 = \frac{v_L^2 + 2v_s^2}{3}, \quad (2)$$

Настоящая работа посвящена исследованию природы величины K и установлению связи K с упругими модулями и коэффициентом Пуассона применительно к оптическим стеклам.

Теоретическая часть

Обратимся к формуле для модуля объемного сжатия B кубических кристаллов

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (3)$$

и к соотношению для квадрата среднеквадратичной скорости звука v_k^2 , представленному в виде [3, 4]

$$\rho v_k^2 = \frac{C_{11} + C_{44}}{3}, \quad (4)$$

где C_{11} , C_{12} и C_{44} – упругие постоянные 2-го порядка.

Из этих двух выражений видно, что при выполнении условия Коши: $C_{12}=C_{44}$, когда между однородно деформированными областями кубической решетки действуют центральные силы, величина $K=\rho v_k^2$ совпадает с модулем объемного сжатия $K=B$. Во всех других случаях произведение ρv_k^2 отлично от B .

Убедимся, что, так же как и отношение упругих модулей изотропных тел, в частности, отношение модуля сдвига G к модулю объемного сжатия B [5],

$$\frac{G}{B} = \frac{3}{2} \left(\frac{1-2\mu}{1+\mu} \right), \quad (5)$$

величины G/K и B/K являются однозначными функциями коэффициента Пуассона μ .

Разделив модуль сдвига $G=\rho v_s^2$ на рассматриваемую величину $K=\rho v_k^2$, получаем соотношение

$$\frac{G}{K} = \frac{v_s^2}{v_k^2}. \quad (6)$$

С помощью формулы (2) правую часть данного равенства (v_s^2/v_k^2) выразим через отношение квадратов продольной и поперечной скоростей звука (v_L^2/v_s^2)

$$\frac{v_s^2}{v_k^2} = 3 \left(\frac{v_L^2}{v_s^2} + 2 \right)^{-1}, \quad (7)$$

где (v_L^2/v_s^2) у изотропных тел является функцией коэффициента Пуассона μ [5]

$$\frac{v_L^2}{v_s^2} = 2 \left(\frac{1-\mu}{1-2\mu} \right). \quad (8)$$

Подставив (8) в выражение (7), а затем в соотношение (6), приходим к заключению, что отношение G/K является функцией только коэффициента Пуассона

$$\frac{G}{K} = \frac{3}{2} \left(\frac{1-2\mu}{2-3\mu} \right). \quad (9)$$

Из комбинации данной формулы с равенством (5) следует, что отношение B/K есть однозначная функция μ

$$\frac{B}{K} = \frac{1+\mu}{2-3\mu}. \quad (10)$$

Этот результат был получен ранее иным способом [1].

Таким образом, во-первых, как и модуль сдвига, величина $K=\rho v_k^2$ выражается через произведение плотности на квадрат скорости звука, и, во-вторых, при выполнении условия Коши она совпадает с модулем объемного сжатия. В-третьих, так же как и отношения упругих модулей, отношения G/K и B/K оказываются однозначными функциями коэффициента Пуассона. Величина $K=\rho v_k^2$, обладающая характерными признаками упругих модулей, была названа усредненным модулем упругости [1]. Это название является не совсем удачным, поскольку известные модули упругости E , G и B также относятся к усредненным характеристикам. Поэтому целесообразно назвать K эффективным модулем упругости (подошло бы также название: характерный упругий модуль).

При установлении зависимости B/K от коэффициента Пуассона в виде (10) были использованы соотношения для изотропных кристаллов с кубическими решетками. Тем не менее эта зависимость (10) оказалась оправданной для кристаллических твердых тел с другими решетками [1].

Сравнение с экспериментом. В работе рассмотрено применение выражения (10) к многокомпонентным промышленным оптическим стеклам. Необходимые экспериментальные данные взяты из [6-8]. Как видно из рис. 1, зависимость отношения B/K от функции коэффициента Пуассона $(1+\mu)/(2-3\mu)$ является линейной, причем в соответствии с равенством (10) прямая проходит через начало координат с наклоном, равным единице, что подтверждает справедливость формулы (10) для оптических стекол.

Таким образом, взаимосвязь эффективного модуля упругости с коэффициентом Пуассона и модулем объемного сжатия в виде (10) оправдана для многокомпонентных оптических стекол.

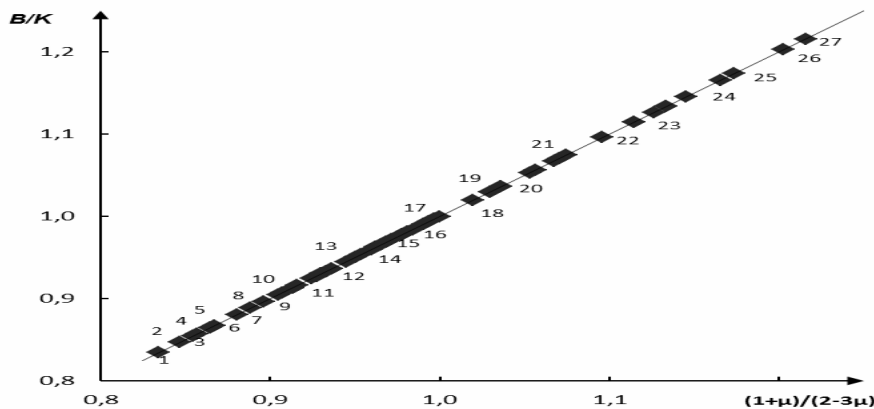


Рис. 1. Зависимость отношения модуля объемного сжатия к эффективному модулю упругости (B/K) от функции коэффициента Пуассона $(1+\mu)/(2-3\mu)$ для многокомпонентных оптических стекол. 1 – ЛК7, 2 – КФ6, 3 – Ф6, 4 – КФ7, 5 – К14, 6 – ЛФ5, 7 – К8, 8 – КФ4, 9 – Ф13, 10 – К19, 11 – Ф4, 12 – ТФ1, 13 – БК6, 14 – БФ21, 15 – БФ8, 16 – БК10, 17 – ТФ7, 18 – ФК14, 19 – ТК13, 20 – ТК23, 21 – БФ11, 22 – ТК17, 23 – ОФ2, 24 – СТК7, 25 – СТК9, 26 – ЛК4, 27 – ТБФ4. Данные взяты из [6-8]

Обсуждение результатов

Характерной особенностью эффективного модуля упругости K является его связь с параметром Грюнайзена γ_D , который служит мерой ангармонизма колебаний решетки и нелинейности силы межатомного взаимодействия. Тесная связь между K и γ_D следует из сравнения соотношения (10) с формулой Беломестных – Теслевой [9]

$$\gamma_D = \frac{3}{2} \left(\frac{1 + \mu}{2 - 3\mu} \right), \tag{11}$$

которая находится в соответствии с уравнением Грюнайзена [1, 9].

Как видно из равенств (10) и (11), эффективный модуль упругости определяется отношением модуля объемного сжатия к параметру Грюнайзена (B/γ_D)

$$K = \frac{3}{2} \left(\frac{B}{\gamma_D} \right). \tag{12}$$

При выполнении условия Коши $B=K$ в данном выражении параметр Грюнайзена равен $\gamma_D=1.5$. По уравнению (11) этому значению γ_D соответствует коэффициент Пуассона $\mu=0.25$. Величины $\gamma_D=1.5$ и $\mu=0.25$ характерны для ансамбля частиц с центральными силами взаимодействия. У натриевосиликатных стекол $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ при увеличении содержания окиси натрия Na_2O (ионов натрия Na^+) от 0 до 30 мол.% μ и γ_D возрастают от $\mu=0.17$ и $\gamma_D=1.2$ до значений $\mu=0.25$ и $\gamma_D=1.5$, присущих к структурам со сферически симметричным взаимодействием частиц [10]. При росте содержания ионов щелочных металлов R^+ (содержания R_2O , $\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) в щелочносилкатных стеклах $\text{R}_2\text{O-SiO}_2$ возрастает степень ионности межатомных связей и происходит переход от сеточной структуры (у кварцевого стекла SiO_2) с направленными силами межатомного взаимодействия к преимущественно ионной разветвленной структуре с центральными силами взаимодействия ионов (у стекол $\text{R}_2\text{O-SiO}_2$) [10].

Ангармонизм колебаний решетки и нелинейность силы межатомного взаимодействия проявляются, например, в пластической деформации стеклообразных твердых тел [11, 12]. Предел текучести σ_y – напряжение, выше которого наблюдается пластичность стекла, – является функцией отношения модуля упругости E к параметру Грюнайзена E/γ_D , аналогичного отношению B/γ_D в равенстве (12) [11, 12]

$$\sigma_y = \frac{1}{6} \left(\frac{E}{\gamma_D} \right). \tag{13}$$

В процессе пластической деформации аморфных полимеров усиливается ангармонизм (растет γ_D) и снижаются потенциальные барьеры межмолекулярного происхождения в сравнении с недеформированным состоянием, которое характеризуется межмолекулярным взаимодействием, определяемым модулем упругости E [11, 12].

Из соотношений (12) и (13) следует, что у стеклообразных твердых тел, у которых $\mu \approx \text{const}$ ($E/B \approx \text{const}$), предел текучести пропорционален эффективному модулю упругости:

$$\sigma_y = \left(\frac{1 - 2\mu}{3} \right) K. \tag{14}$$

По формулам (11)-(13) можно вычислять параметр Грюнайзена на основе данных только механических испытаний, тогда как по известному уравнению Грюнайзена величина γ_D рассчитывается главным образом по теплофизическим характеристикам. Можно убедиться, что эти формулы находятся в удовлетворительном согласии с уравнением Грюнайзена [1, 9].

Литература

1. Сандитов Д.С., Беломестных В.Н. Взаимосвязь параметров теории упругости и усредненный модуль объемного сжатия твердых тел // ЖТФ. – 2011. – Т. 81, вып. 11. – С. 77–81.
2. Параметр Грюнайзена и упругие постоянные кристаллических и стеклообразных твердых тел / Д.С. Сандитов, А.А. Машанов, М.В. Дармаев, В.В. Мантатов // Изв. вузов. Физика. – 2009. – № 3. – С. 122-116.
3. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Физматгиз, 1962. – 270 с.
4. Леонтьев К.Л. О связи упругих и тепловых свойств веществ // Акустический журн. – 1981. – Т. 27, вып. 4. – С. 554-561.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. 4-е изд. – М.: Наука, 1987. – 248 с.
6. MDL[®]SciGlass-7.8, Sherewsbury, Massachusetts, United States: Institute of Theoretical Chemistry, 2012.
7. Стекло оптическое бесцветное. Физико-химические свойства. ГОСТ 13659–68. М.: Изд-во стандартов, 1968. – 126 с.
8. Оптические стекла: справочник. – Л.: ГОИ им. С.И. Вавилова, 1975. – 346 с.
9. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. Взаимосвязь ангармонизма и поперечной деформации квазиизотропных поликристаллических тел // ЖТФ. – 2004. – Т. 74, вып. 8. – С. 140-142.
10. Акустические и упругие свойства стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / В.Я. Лифшиц, Д.Г. Теннисон, С.Б. Гукасян, А.К. Костанян // Физика и химия стекла. – 1982. – Т. 8, № 6. – С. 688–696.
11. Сандитов Д.С., Козлов Г.В. Ангармонизм межатомных и межмолекулярных связей и физико-механические свойства полимерных стекол // Физика и химия стекла. – 1995. – Т. 21, № 6. – С. 549-564.
12. Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. – Новосибирск: Наука, 1994. – 261 с.

Сандитов Баир Дамбаевич, кандидат технических наук, Бурятский государственный университет, e-mail: sanditov@bsu.ru

Дармаев Мигмар Владимирович, кандидат технических наук, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, e-mail: darmaev@bsu.ru

Сандитов Дамба Сангадиевич, доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, e-mail: sanditov@bsu.ru

Sanditov Bair Dambaevich, candidate of technical sciences, Buryat state university, e-mail: sanditov@bsu.ru.

Darmaev Migmar Vladimirovich, candidate of technical sciences, department of general physics, Buryat state university, e-mail: darmaev@bsu.ru.

Sanditov Damba Sangadievich, doctor of physical and mathematical sciences, professor, department of general physics, Buryat state university, e-mail: sanditov@bsu.ru.

УДК 538.911

© Н.А. Романов, А.В. Номоев, Г.М. Жаркова

ПОЛИМЕРНО-ДИСПЕРСНЫЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ, ДОПИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ Ag, Cu, Si.

Статья посвящена изучению полимерно-дисперсных жидких кристаллов, допированных наночастицами Ag, Cu, Si. Полимерно-дисперсные жидкие кристаллы сформированы методом фазового разделения при испарении растворителя. Основой изучаемых смесей были нематические жидкие кристаллы (5 CB), поливинилацетат, далее в основу добавляли поочередно металлические наночастицы Ag и Cu, наночастицы Si. Введение рассматриваемых наночастиц в количестве до 0,1 % практически не влияет на размер капель жидких кристаллов. Удалось установить, что наночастицы Si снижают критическое поле переориентации полимерно-дисперсных жидких кристаллов, а наночастицы Cu уменьшают время их включения.

Ключевые слова: нанотехнологии, наночастицы, жидкие кристаллы, электрооптика.

N.A. Romanov, A.V. Nomoev, G.M. Zharkova

NANOPARTICLES Ag, Cu, Si, DOPED POLYMER-DISPERSED LIQUID CRYSTALS

This article is about properties of the polymer-dispersed liquid crystals doped nanoparticle Ag, Cu, Si. Polymer-dispersed liquid crystals are formed by phase separation upon solvent evaporation. The basis of mixes were investigated nematic liquid crystals (5 CB), polyvinyl acetate, after alternately added base metal Cu, and Ag nanoparticles, nanoparticles of Si. Introduction considered nanoparticles in an amount up to 0.1 % has virtually no effect on the droplet size of the liquid crystals. It was found that Si nanoparticles reduce the critical field reorientation of polymer-dispersed liquid crystals, and Cu nanoparticles reduce the time of their inclusion.

Keywords: nanotechnology, nanoparticles, liquid crystals, electrooptics.

Модификация жидких кристаллов (далее ЖК) наночастицами с целью улучшения их электрооптических свойств в последние годы привлекает внимание многих исследователей [1-5].

Влияние металлических частиц Ag, MoSi и полупроводниковых частиц MnO₂, WS₂ на полимерно-дисперсные жидкие кристаллы уже изучались ранее. В работе [2] времена включения и выключения ПДЖК с добавлением металлических нанопроволок Ag сильно не отличаются от исходных ПДЖК (размеры нанопроволок около 40-70 нм). По нашему предположению, наночастицы Ag не улучшили характеристики ПДЖК из-за низкой активности Ag, находящегося почти в самом конце химического ряда активности металлов. Свойства наночастиц, как известно, зависят от их морфологии, поэтому представляет интерес сравнение влияния сфероидальных наночастиц Ag на электрооптические свойства ПДЖК.

Исследовано [3], что частицы Ni размером 2-8 нм с концентрацией 0,5% улучшают оптическое пропускание и уменьшают время оптического отклика ПДЖК. Улучшение свойств ПДЖК, допированных металлическими наночастицами, по мнению этих авторов, происходит вследствие появления дипольного момента этих частиц, обусловленного их взаимодействием с молекулами жидких кристаллов (дипольный момент таких наночастиц Ni равен 10 Дебаев [3]). Наночастицы Ni становятся упорядоченно вдоль силовых линий в случае подачи напряжения, при этом увлекая за собой жидкие кристаллы, что влияет на временные характеристики жидких кристаллов, и способствует лучшему светопропусканию.

Согласно литературным данным, в результате допирования нематических жидких кристаллов наночастицами Ti также происходит уменьшение времени оптического отклика. В случае допирования НЖК наночастицами Ti с концентрацией от 0,1 мас.% до 1,0 мас.% с размерами 100 нм это время уменьшается в два раза с 15 мс до 7,5 мс. Авторами этой работы предлагаются два механизма взаимодействия наночастиц титана с молекулами НЖК. Первый механизм объясняется отсутствием электрического поля в проводящей металлической частице и как следствие увеличением плотности электрического поля вокруг нее, что делает молекулы НЖК более быстрыми. Второй механизм основан на подавлении эффекта экранировки электрического поля, возникающего вследствие наличия ионизированных примесей в НЖК. Адсорбция примесей вокруг наночастиц титана в отсутствие электрического поля приводит к их нейтрализации, что дает уменьшение времени оптического отклика [3].

На данный момент нет единой точки зрения на процессы, которые происходят в полимерно-дисперсных жидких кристаллах в связи с добавлением различных наночастиц. Взаимодействие наночастиц и жидких кристаллов – очень обширная тема для исследования.

Целью данной работы является формирование полимерно-дисперсных жидких кристаллов (далее ПДЖК), допированных наночастицами кремния и металлическими наночастицами Cu и Ag, полученных методом газофазного синтеза, и исследование влияния данных частиц на структуру и свойства полимерно-дисперсных жидких кристаллов.

Нами было рассмотрено взаимодействие с ПДЖК двух видов частиц: неметаллических частиц кремния и металлических частиц меди и серебра.

Экспериментальная часть

В работе исследовались вольт-контрастные характеристики наночастиц кремния, наночастиц Ag и Cu, также были выявлены отличия во временных характеристиках, таких как времена включения и релаксации полимерно-дисперсных жидких кристаллов. Для обработки показаний вольт-контрастных характеристик наночастиц использовалась программа Origin Pro 8. Временные характеристики наночастиц определялись с помощью осциллограмм, сделанных на осциллографе TDS-1021.

Распределение частиц по размерам изучаемых наночастиц получено по микрофотографиям просвечивающей электронной микроскопии. Фотографии распределения наночастиц в полимерно-дисперсных жидких кристаллах сделаны с помощью поляризационного микроскопа Альтами 312.

Электрооптические характеристики пленочных образцов получались с использованием полупроводникового лазера с длиной волны 658 нм. Проходящий через исследуемый образец свет попадал на фотодиод. Электрический сигнал с фотодиода фиксировался на двухканальном цифровом осциллографе «Tektronix» TDS1012B. Электрическое поле на образец подавалось с генератора импульсов Г5-56 через усилитель и регистрировалось вторым каналом осциллографа.

Материалы

В качестве материалов для создания полимерно-дисперсных жидких кристаллов использовались следующие соединения: коммерческие поливинилацетат и нематический жидкий кристалл с положительной диэлектрической анизотропией 4-пентил-4'-цианобифенил (5СВ), ацетон и хлорбензол. Выбор этих компонентов объясняется их доступностью и достаточной изученностью. Наночастицы Si, Cu, Ag применялись для допирования исходной полимерно-жидкокристаллической смеси.

Наночастицы получены методом газофазного синтеза путем испарения исходных монокристаллических материалов на релятивистском ускорителе электронов с последующей конденсацией паров в потоке транспортного газа аргона [6].

Приготовление дисперсий и пленок на их основе

Изготавливалось несколько образцов дисперсий полимер-ЖК-растворитель-наночастицы, отличающихся друг от друга добавляемыми частицами. Во всех случаях содержание изучаемых наночастиц составляло 1% от всей массы дисперсии.

Смесь полимера, жидких кристаллов, растворителей и наночастиц обрабатывалась ультразвуком в течение 15 минут. Полученная дисперсия наносилась на стекло с токопроводящим покрытием. При испарении растворителя происходит фазовое разделение: полимер-жидкий кристалл и образуется пленка. Жидкие кристаллы в полимерной матрице присутствуют в виде капель. Для исследования электро-оптических свойств образцы накрывались вторым стеклом с токопроводящим покрытием.

Результаты и их обсуждение

Морфология изучаемых наночастиц

Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии (рис.1) показывают, что медные частицы – сравнительно большие, агломерированы, имеют сферическую форму и различные размеры. Спектр энергодисперсионного анализа, подтверждает, что порошки состоят из частиц чистой меди без значительного количества примесей. Распределение по размерам частиц показывает, что наибольшее количество частиц размером менее 100 нм. В порошке также имеются большие частицы с размерами до 750 нм. Средний размер медных частиц приблизительно равен 200 нм [7].

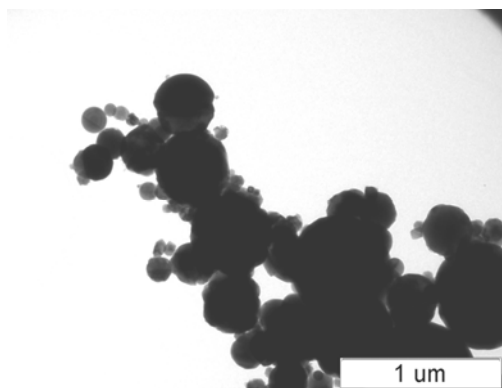


Рис. 1. Изображение медных наночастиц, полученных на просвечивающем электронном микроскопе

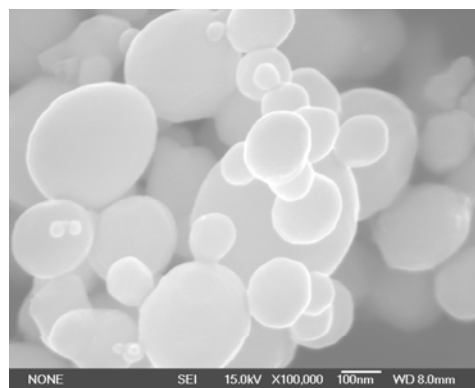


Рис. 2. Изображение наночастиц Ag, полученных на сканирующем электронном микроскопе

Частицы серебра имеют сфероидальную форму, средний размер, определенный по изображениям сканирующей электронной микроскопии, равен 160 нм. Элементный анализ нанопорошка серебра показал наличие 95,87% серебра, 2,87% – кремния и 1,25% – примесей железа.

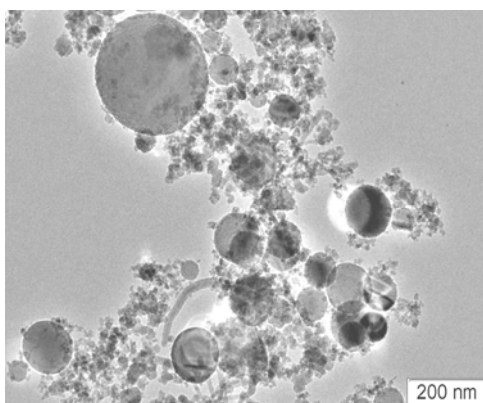


Рис. 3. Изображение наночастиц Si, полученных на просвечивающем электронном микроскопе

В нанопорошке кремния присутствуют частицы большого размера, выше 100 нм, и наблюдается большое количество частиц, размер которых меньше 10 нм. Средний размер данных частиц из проведенных расчетов равен 20 нм. Кроме наночастиц сферической формы наблюдаются частицы нитевидной формы. С целью уменьшения размеров частиц и отсеивания частиц с несферическими формами нанопорошок кремния растворялся в этиловом спирте, раствор подвергался воздействию ультразвука и отстаивался в течение длительного времени. Большие частицы выпадали в осадок на дно сосуда, а образовавшаяся в верхней части суспензия наночастиц в спирте отбиралась. Далее суспензия выпаривалась в печи сопротивления при температуре 100°C, а полученный осадок нанопорошка кремния использовался в настоящей работе.

Морфология пленок

Методом поляризационной микроскопии изучена текстура сформированных пленок, содержащих наночастицы. Введенное количество наночастиц составляло 1 % от общего веса.

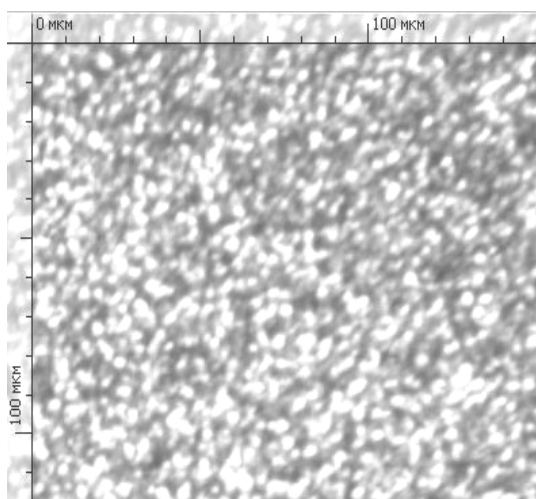


Рис. 4. ПДЖК

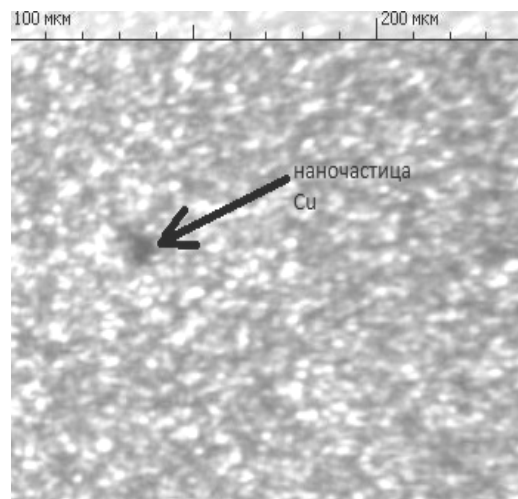


Рис. 5. ПДЖК с добавлением Cu

Фотографии текстур пленок с различными добавками представлены на рис. 5-7.

Видно, что металлические наночастицы Cu и Ag образуют агломераты размером около 10 мкм. Внесение наночастиц в исходную смесь в количестве 1% не оказывает заметного влияния на размер капель НЖК. Это можно объяснить тем, что частицы служат центрами кристаллизации НЖК, что ускоряет процесс разделения фаз и останавливает рост капель ЖК.



Рис. 6. ПДЖК с добавлением Ag

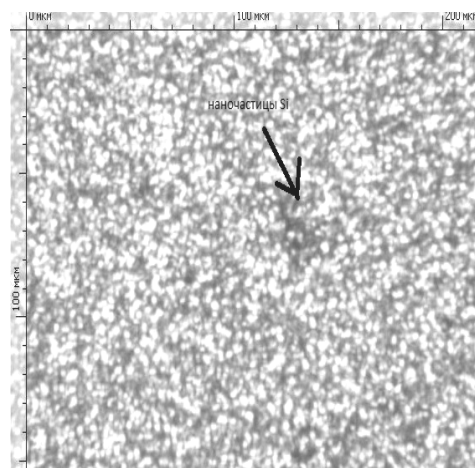


Рис. 7. ПДЖК с добавлением Si

Электрооптика ПДЖК, допированных наночастицами Cu, Ag, Si

Величина электрического поля, необходимого для переориентации молекул ЖК

в полимерно-жидкокристаллических композитах, зависит от многих факторов: толщины образца, размеров капсул, оптической и диэлектрической анизотропии ЖК, соответствия коэффициентов рефракции полимерной матрицы и обыкновенного показателя преломления ЖК [8]. В нашу задачу входило проанализировать и объяснить влияние наночастиц Cu, Ag, Si на критическую напряженность электрического поля и времена отклика ПДЖК, сформированных на исследуемой модельной смеси. Поэтому при формировании образцов строго выдерживалась одинаковая технология: время выдержки приготовленных суспензий, время и температура испарения растворителя, при которой происходит фазовое разделение ЖК-полимер.

Все образцы в отсутствии поля рассеивали свет, при подаче на них критического электрического импульса ЖК с положительной диэлектрической анизотропией выстраивались вдоль приложенного поля, и они просветлялись. Из-за несоответствия показателя преломления полимера и обыкновенного показателя преломления жидких кристаллов коэффициенты пропускания всех образцов при подаче электрического импульса были невысокими (порядка 20%).

Далее на рисунках 8 и 9 приведены осциллограммы ПДЖК, а также ПДЖК с добавлением наночастиц Ag, Cu, Si.

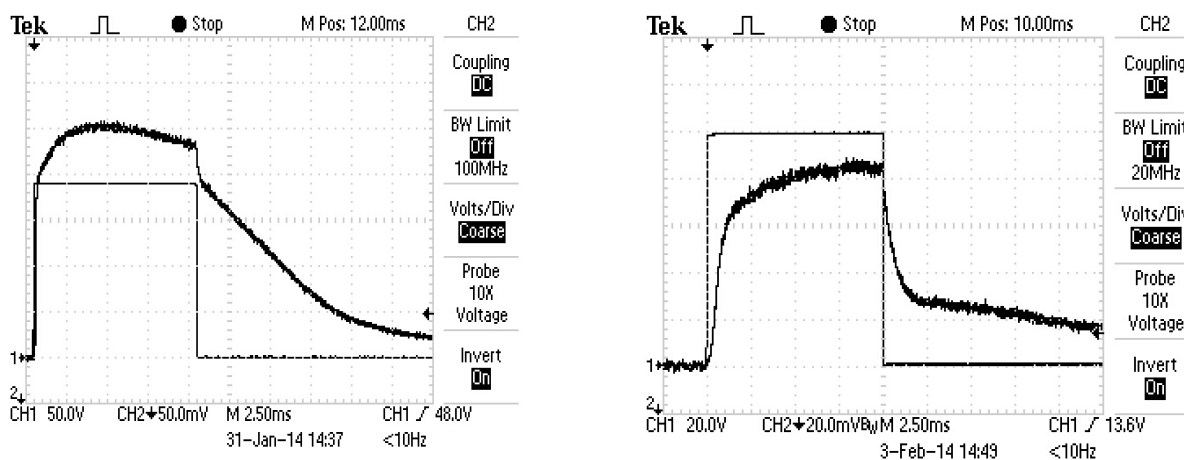


Рис. 8. Осциллограммы оптического отклика ПДЖК (слева) и ПДЖК, допированных наночастицами Cu (справа)

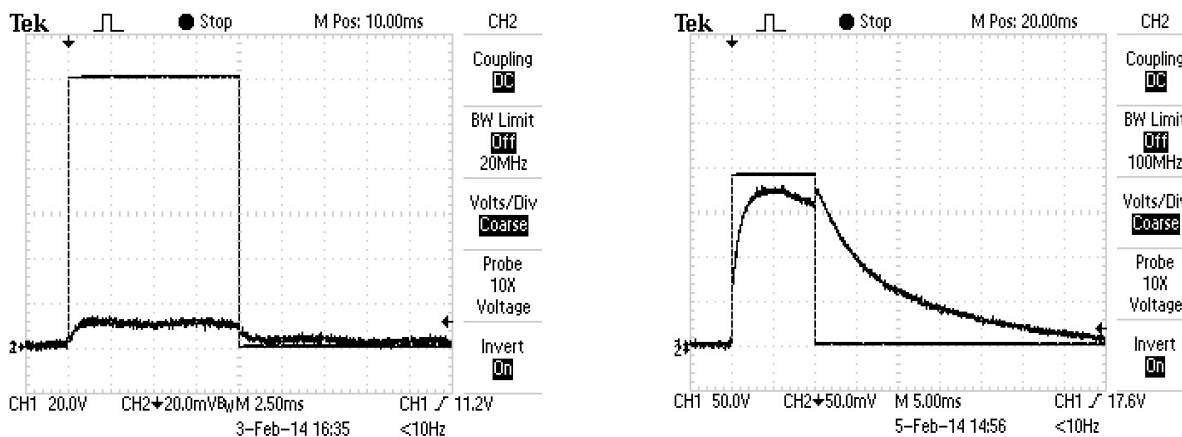


Рис. 9. Осциллограммы оптического отклика ПДЖК, допированных наночастицами Ag (рисунок слева) и ПДЖК, допированных наночастицами Si (рисунок справа)

По данным осциллограмм построена таблица времен включения и выключения (t_{on} и t_{off}) жидких кристаллов.

Таблица 1

Время включения и релаксации полимерно-дисперсных жидких кристаллов с добавлением наночастиц (ms)

| Название | PDLC | Ag | Cu | Si |
|-----------|------|----|-----|-----|
| t_{on} | 0,5 | 2 | 0,2 | 2,2 |
| t_{off} | 9 | 5 | 15 | 35 |

Из табличных данных следует, что добавка наночастиц Ag в ПДЖК приводит к увеличению времени срабатывания и к уменьшению времени релаксации; в ПДЖК с содержанием частиц меди время отклика уменьшается до 0,2 мс, однако одновременно увеличивается время релаксации. В жидких кристаллах с частицами кремния происходит значительное увеличение времен включения и релаксации. Для объяснения таким изменениям времен требуется проведение дополнительных исследований.

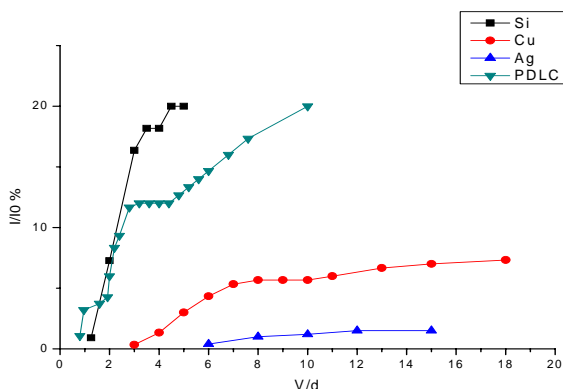


Рис. 10. Зависимость светопропускания ПДЖК, содержащих наночастицы, от величины электрического поля

На рисунке 10 по оси абсцисс приводятся значения отношения подаваемого напряжения на толщину изучаемого образца (единица измерения – вольт/мкм). По оси ординат – отношения интенсивностей пропущенного света к изначально подаваемому напряжению 1500 мВ в процентах. Сравнительные данные по влиянию различных модифицированных добавок на пропускание образцов отра-

жены на рис. 10. Введение металлических наночастиц Cu и Ag увеличивает критическое поле ПДЖК до 15-18 В/мкм по сравнению с критическим полем чистых ПДЖК, равных 10-11 В/мкм. Также наблюдается, что образец, содержащий наночастицы кремния, характеризуется большим пропусканием света при подаче на него электрического импульса. Наночастицы кремния снижают критическое поле до 5-6 В/мкм. Можно предположить, что частицы кремния подобны по своим свойствам частицам полупроводниковых оксидов SnO₂, ZnO, Fe₂O₃. Как следует из результатов работы [8], эти частицы увеличивают диэлектрическую анизотропию жидких кристаллов, которая, в свою очередь, приводит к уменьшению критического электрического поля НЖК.

Выводы

1) Введение наночастиц Cu, Ag, Si не оказывает существенного влияния на формирование капсул полимерно-дисперсных жидких кристаллов. Это объясняется тем, что наночастицы Cu, Ag, Si не влияют на процесс кристаллизации нематических жидких кристаллов.

2) Введение металлических наночастиц Cu и Ag изменяет времена включения и релаксации, а также увеличивает критическое поле ПДЖК до 15-18 В/мкм по сравнению с критическим полем чистых ПДЖК, равных 10-11 В/мкм.

3) Наночастицы кремния снижают критическое поле до 5-6 В/мкм. Возможно, это обусловлено увеличением диэлектрической анизотропии жидких кристаллов.

Литература

1. Полимерно-дисперсные жидкие кристаллы, допированные углеродными нановолокнами / Г.М. Жаркова и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2013. Вып. 3 (45). С. 53-62.
2. Effect of inorganic 1D nanoparticles on electrooptic properties of 5CB liquid crystal / Rajh D. // Phys. Status Solidi A210. №11. P. 2328–2334 (2013).
3. Neeraj, K.K. Raina. Nickel nanoparticles doped ferroelectric liquid crystal composites // Optical Materials 35. P. 531–535 (2013).
4. Yong-Seok Ha, Hyung-Jun Kim, Hong-Gyu Park and Dae-Shik Seo. Enhancement of electro-optic properties in liquid crystal devices via titanium nanoparticle doping. No. 6 / Optics express 6448.
5. Faten Al-Hazmi, Ahmed A. Al-Ghamdi, Noruh Al-Senany, Fowzia Alnowaiser, Fahrettin Yakuphanoglu. Dielectric anisotropy properties of nanostructure metal oxide semiconductor and 4-4'-n-pentylcyanobiphenyl based on nano-nematic composite systems // Journal of Molecular Liquids 190. P. 169–173. (2014).
6. Бардаханов С.П. Получение нанопорошков различных материалов испарением исходных материалов на ускорителе электронов // Нанотехнологии и наноматериалы. – Улан-Удэ: Изд-во БГУ, 2007. – С.3-10.
7. Медьсодержащие нанокompозиты. Синтез и исследование состава / К.В. Записс, А.С. Джумалиев, Н.М. Ушаков, И.Д. Кособудский // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30, вып.11. С. 89-94.
8. Жаркова Г.М., Сонин А.С. Жидкокристаллические композиты. – Новосибирск: Наука, 1994. – 214 с.

Романов Николай Александрович, аспирант кафедры экспериментальной и теоретической физики, Бурятский госуниверситет, e-mail: Nromanovv@mail.ru

Номоев Андрей Валерьевич, доктор физ.-мат. наук, ведущий сотрудник лаборатории физики наносистем, Бурятский госуниверситет, заведующий лабораторией физики композитных материалов Института физического материаловедения СО РАН, e-mail: nomoevav@mail.ru

Жаркова Галина Михайловна, доктор физ.-мат. наук, Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, e-mail: Zharkova@itam.nsc.ru

Romanov Nikolay Alexandrovich, postgraduate student, department of experimental and theoretical physics, Buryat State University.

Nomoev Andrey Valeryevich, doctor of physics and mathematics, chief researcher of nanosystems laboratory, Buryat State University.

Zharkova Galina Michailovna, doctor of physics and mathematics, Khristianovich institute of theoretical and applied mechanics Siberian branch of Russian Academy sciences.

УДК 538.911

© Б.Р. Раднаев, А.В. Номоев, Б.Б. Балданов

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ПОЛИМЕРОВ С НАНОПОРОШКОМ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Определены адгезионные силы полимеров, модифицированные нанопорошками диоксида кремния, изучены изменения поверхностного рельефа полимеров на атомно-силовом микроскопе. Установлено увеличение силы адгезии нанокмпозиционных образцов полимера с содержанием 1 и 3% нанопорошка (Таркосил-50, Таркосил-150) в отличие от немодифицированного образца.

Ключевые слова: нанотехнологии, сополимер, адгезия, капиллярные силы.

B.R. Radnaev, A.V. Nomoev, B.B. Baldanov

ATOMIC FORCE MICROSCOPY OF POLYMERS WITH SILICA NANOPOWDER

Adhesive forces of the polymers, modified with nanopowders of silicon dioxide were determined; changes of surface relief of polymers were studied with the help of the atomic force microscope. Adhesion force increase of the polymer nanocomposite samples with 1 and 3% nanopowders content (Tarcosil-50, Tarcosil-150) in contrast to non-modified sample was stated.

Keywords: nanotechnologies, copolymer, adhesion, capillary forces.

Несмотря на проводимые исследования [1-3], не ясны механизмы усиления механических характеристик полимеров, модифицированных наночастицами. Так, является достаточно устоявшимся утверждение, что увеличение адгезии обусловлено появлением большого количества неровностей [4]. Однако экспериментальных работ, исследовавших эту проблему на наноуровне, не проводилось. Известно, что сила адгезии зависит как от шероховатости поверхности, так и от межмолекулярных взаимодействий, поэтому выяснение влияния этих факторов на силу адгезии представляет несомненный интерес. Атомно-силовая микроскопия с возможностью нахождения силы адгезии по силовым кривым с нанометровым разрешением [5] является современным методом исследования для решения перечисленных проблем.

Экспериментальная часть

В работе использовали промышленный сополимер этилена с винилацетатом (СЭВ) марки 11708-210. Нанокмпозиционные образцы СЭВ с содержанием 1 и 3% Таркосил-50 (Т-50), Таркосил-150 (Т-150) получали методом смешения в расплаве в обогреваемом смесителе. Используемые нанопорошки Таркосил Т-50 и Т-150 создавались методом газофазного синтеза [6]. Источник нагрева – релятивистский электронный ускоритель прямого действия ЭЛВ-6. Основные физико-химические характеристики применяемых наноразмерных порошков следующие:

Т-50: диаметр первичных частиц 53 нм, насыпная плотность 250 г/л, удельная поверхность 50-70 м²/г, концентрация ОН групп на поверхности наночастиц 0,5 /нм².

Т-150: диаметр первичных частиц 20 нм, насыпная плотность 120 г/л, удельная поверхность 130-150 м²/г, концентрация ОН групп на поверхности наночастиц 0,5/нм².

Измерения адгезионных сил взаимодействия зонда с поверхностью полимеров проведены на сканирующем зондовом микроскопе Solver Next. Использовались кремниевые зонды с разными жесткостями ($k = 0,1$ и $k = 0,03$) и покрытиями (Au и Pt), радиус острия зондов 30 нм. Режим сканирования контактный. Для того чтобы сканировать поверхность образца на атомно-силовом микроскопе необходимо иметь ровную поверхность. Размер выступов или впадин на поверхности не должен превышать 1 мкм [5]. В идеале для получения такой поверхности полимер разогревают до текучего состояния и центрифугируют. Мы использовали способ, заключающийся в выравнивании нагретой поверхности полимера за счет прижатия ее слюдой. Слюда имеет относительно ровную поверхность (размер неровностей не превышает 10 нм), поверхность образца полимера обработки становится ровной. Основные этапы подготовки поверхности: нагревание образца СЭВ до 300 °С; накладка на поверхность нагретого образца СЭВ пластинки из слюды; прижатие пластинки из слюды образца для получения ровной поверхности; удаление пластинки из слюды с поверхности образца; проверка на оптическом микроскопе поверхности образца на предмет отсутствия остатков слюды.

Измерения адгезионных сил проведены как на воздухе, так и в воде. Значения сил адгезии изменяются в диапазоне от 2,3 нН до 16,3 нН в зависимости от содержания нанопорошков в полимере, условий измерения (на воздухе и в воде). Измерения в воде проводились с целью исключения влияния капиллярных сил на величину сил адгезии. Капиллярные силы, как правило, образуются вследствие наличия тонкого слоя воды на поверхности полимера [4]. Из сравнения рис. 1-2, 3-4 следует, что действительно величина силы адгезии на воз-

духе превышает значение силы адгезии в воде как в случае с зондом с коэффициентом жесткости $k=0,1$, так и при $k=0,03$. Изменение значения капиллярной силы составляет от 2 нН до 10 нН. Такой разброс, возможно, обусловлен разной толщиной слоя воды на поверхности полимера. Характеристика образцов полимеров приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика образцов

| № образца | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| полимер | СЭВ-11708-210 | СЭВ-11708-210 | СЭВ-11708-210 | СЭВ-11708-210 | СЭВ-11708-210 |
| тип нанопорошка | отсутствует | T-50 | T-50 | T-150 | T-150 |
| содержание нанопорошка в % масс. | 0 | 1 | 3 | 1 | 3 |

Результаты экспериментов и их анализ

Значение силы адгезии зонда к поверхности полимера растет с увеличением содержания нанопорошка Таркосил Т-05 в полимере на 41 и 27% (образцы 2 и 3), и более значительный рост наблюдается для нанопорошка Т-150: больше чем в 3 раза и в два раза (образцы 4 и 5) по сравнению с образцом 1 (без нанопорошка) (рис. 1). Измерения проведены на воздухе, использовался жесткий зонд с коэффициентом жесткости $k=0,1$.

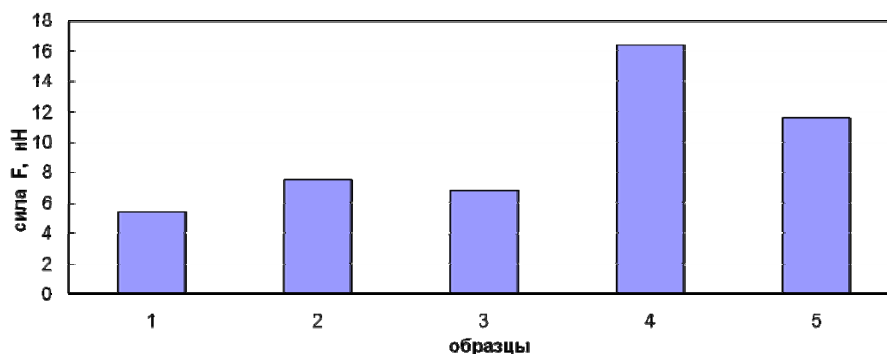


Рис. 1. Сила адгезии кремниевого проводящего зонда с покрытием из платины (CSG 10-A10/Pt, коэффициент жесткости $K=0,1$) с поверхностью полимеров СЭВ, модифицированных нанопорошками Таркосил. Измерения проведены на воздухе при комнатных условиях

Существенный вклад в адгезионные силы вносят капиллярные силы, обусловленные наличием тонкой пленки воды, а иногда ее капелек на поверхности полимера [7]. С целью нейтрализации капиллярных сил были проведены измерения сил адгезии в воде с использованием жидкостной ячейки. В этом случае сила адгезии также растет для порошков Т-05 и Т-150 (рис. 2). Наблюдается уменьшение сил адгезии для образца 1 без нанопорошков более чем в два раза. В образце 2 сила адгезии в воде незначительно превышает силу адгезии на воздухе, что не соответствует остальным результатам и требует проведения дополнительных экспериментов с более мягким зондом.

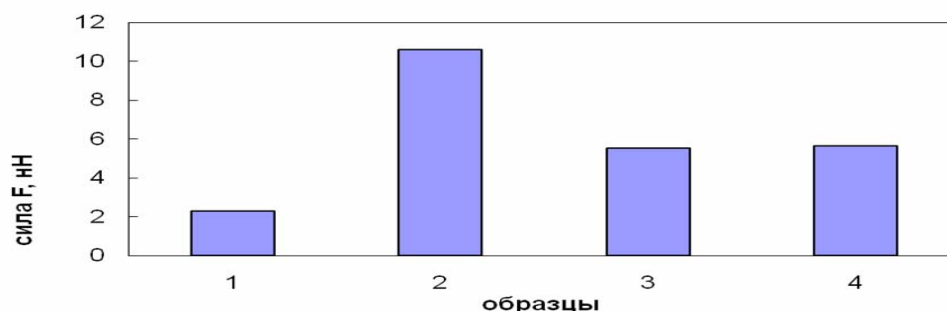


Рис. 2. Сила адгезии кремниевого проводящего зонда с покрытием из платины (CSG 10-A10/Pt, коэффициент жесткости $K=0,1$) с полимерами СЭВ, модифицированными нанопорошками. Измерения проведены в воде при комнатных условиях

Были проведены измерения сил адгезии для тех же самых образцов полимеров, но с более мягким зондом, с коэффициентом жесткости $k = 0,03$. Это обусловлено тем, что полимер – мягкий материал, а твердый зонд может изменить поверхность при сканировании, тем самым внося искажения в определение адгезионной силы. Полученные результаты отражены на рис. 3 и 4 и позволяют утверждать о правильности подбора жесткости зонда. Значения сил для всех образцов полимеров (1-5) меньше по сравнению с силами адгезии, измеренными на воздухе. Максимальное значение силы адгезии зонда с поверхностью полимера 5,76 нН наблюдается для 4 образца, что в 2,73 раза превышает значение для образца 1 без содержания нанопорошка.

Значение силы адгезии также увеличивается с увеличением дисперсности нанопорошков [8]. Как видно из графиков, значение силы адгезии полимера с нанопорошком Т-150 приблизительно в 1,5 раза больше, чем у полимера с добавкой порошка Т-05. Значительное повышение адгезионных сил на наноуровне согласуется с ранее полученными результатами по определению макроскопических сил адгезии. Макроскопические силы адгезии в проведенном ранее эксперименте были измерены путем отрыва оцинкованных стальных пластин от полимера.

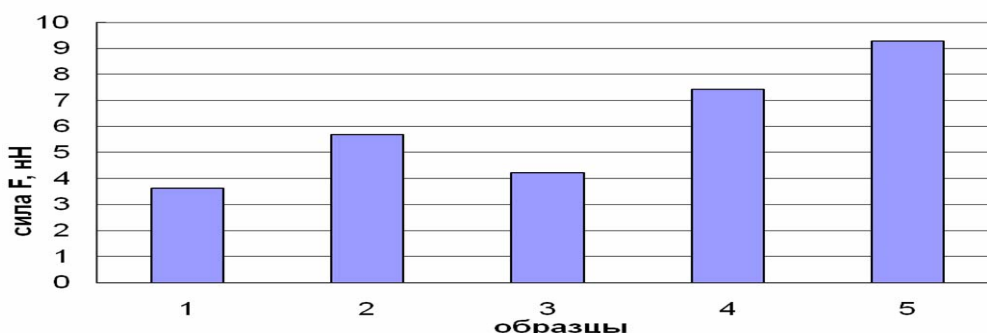


Рис. 3. Сила адгезии кремниевого проводящего зонда с покрытием из золота (CSG 01/Au, коэффициент жесткости $K=0.03$) с поверхностью полимеров СЭВ, модифицированных нанопорошками. Измерения проведены на воздухе при комнатных условиях

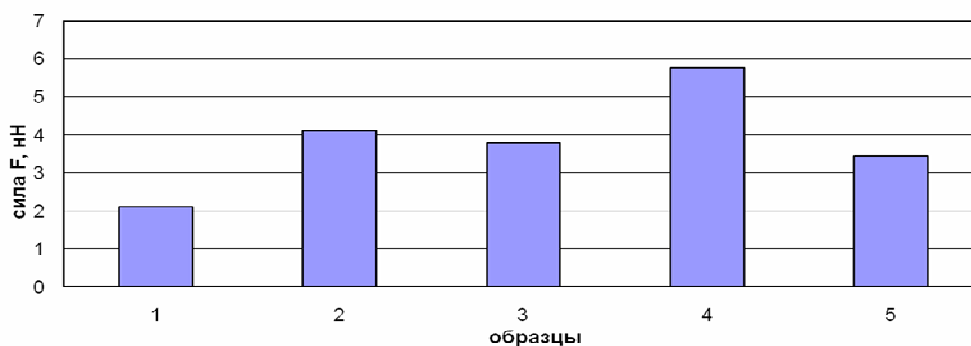


Рис. 4. Сила адгезии кремниевого проводящего зонда с покрытием из золота (CSG 01/Au, коэффициент жесткости $K=0.03$) с поверхностью полимеров СЭВ, модифицированных нанопорошками. Измерения проведены в воде при комнатных условиях

На рис. 5 представлены результаты определения прочности клеевых соединений в зависимости от содержания нанонаполнителя. Подготовка образцов для определения прочности клеевого соединения при сдвиге в системе оцинкованная сталь – СЭВ – оцинкованная сталь проведено в соответствии с ГОСТ 14759-69 «Клеевые соединения металлов. Метод определения прочности при сдвиге». Установлено увеличение адгезии нанопозиционного СЭВ к поверхности оцинкованной стали в 1,4 раза (для Т-150) и в 1,9 раза (для Т-150) при степени наполнения 3-4% масс. Оценим силу взаимодействия зонда с поверхностью полимера. Площадь зонда $S=\pi \cdot r^2$, где r – радиус зонда, $r \approx 30$ нм, тогда $S \approx 2,7 \cdot 10^{-11}$ см², а сила взаимодействия зонда с поверхностью полимера F на один квадратный сантиметр равна:

$$F \approx F[\text{нН}]/S [\text{см}^2].$$

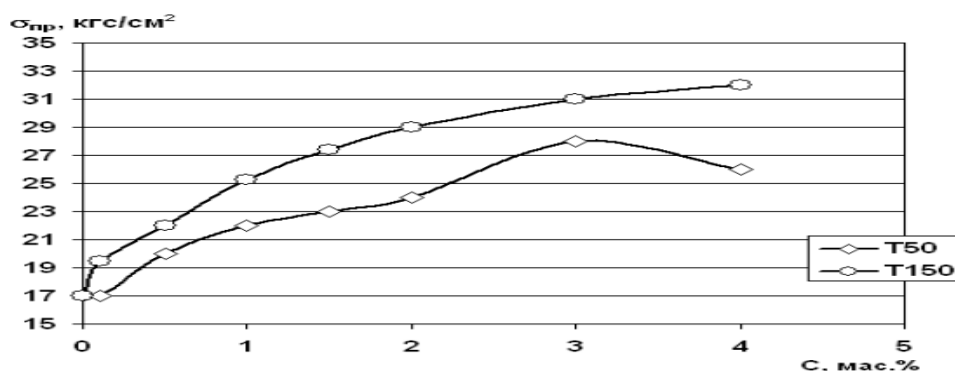


Рис. 5. Прочность адгезионного соединения (оцинкованная сталь – СЭВ – оцинкованная сталь) в зависимости от содержания порошка Таркосил в СЭВ)

Принимая $F[nН] \approx 5 \text{ нН}$, получаем $F \approx 185 \text{ Н/см}^2$. Сравним это значение с прочностью адгезионного соединения (оцинкованная сталь – СЭВ – оцинкованная сталь) в зависимости от содержания порошка Таркосил в СЭВ. Как видно из рис. 5 и приведенной выше оценки силы, значения силы взаимодействия зонда на наномасштабе и прочности адгезионного соединения на макромасштабе ($\sigma \approx 17\text{-}32 \text{ кгс/см}^2 = 170\text{-}320 \text{ Н/см}^2$) имеют одинаковый диапазон значений. Наблюдаемое повышенное значение прочности адгезионного соединения происходит, очевидно, в основном из-за погрешностей в оценке коэффициента жесткости зонда и влияния шероховатости поверхностей полимера и оцинкованных стальных пластин на измерения прочности адгезионного соединения на макромасштабе, которое вносит дополнительный вклад в силу взаимодействия. Можно предположить, что увеличение адгезионных свойств полимеров на макроуровне происходит вследствие изменения структуры полимера, вызванной добавками наночастиц [9]. Это изменение структуры приводит к увеличению межмолекулярного взаимодействия (ван-дер-ваальсового, полярного или взаимной диффузии [2]).

Выводы

Проведенные нами оценки упругих свойств полимеров показывают, что упругость растет с увеличением содержания нанопорошков в полимере. Для оценки модуля Юнга нам необходимо знать коэффициент Пуассона полимеров СЭВ. Кроме того, нами были проведены предварительные измерения топографии и фазового контраста поверхности. Предварительные оценки показывают, что наблюдается перестройка структуры полимера в результате введения в него нанопорошков и появление новых фаз. Для полноты эксперимента необходимо изготовить образцы полимеров с другими нанопорошками, обладающими как различной удельной поверхностью, так и различными лиофильными свойствами, например, можно использовать нанопорошки диоксида кремния Таркосил Т-20, Аэросил А-380, что будет являться предметом следующего исследования.

Литература

1. Влияние адгезионного сцепления на границе раздела компонент на фрикционные характеристики полимерных композитов / В.И. Колесников и др. // Вестник РГУПС. – 2011. – № 4. – С. 10-14.
2. Тепловое расширение и межфазная адгезия для нанокompозитов полимид/органоглина / Б.Ж. Джангазуров, Г.В. Козлов, Г.Е. Заиков, А.К. Микитаев // Химическая физика и мезоскопия. – 2011. – Т. 13, № 2. – С. 270-275.
3. Макромолекулярные нанообъекты – перспективное направление химии полимеров / А.М. Музафаров и др. // Высокомолек. соед. – 2011. – Т. 53, № 7. – С. 1217-1230.
4. Структурные основы межфазной адгезии (наоадгезии) в полимерных композитах / Х.Ш. Яхьяева и др. // Энциклопедия инженера-химика. – 2012. – № 10. – С. 11-13.
5. Чалых А.Е., Алиев А.Д., Рубцов А.Е. Электронно-зондовый микроанализ в исследовании полимеров. – М.: Наука, 1990. – 140 с.
6. Номоев А.В., Бардаханов С.П. Синтез, строение наночастиц металл/полупроводник Ag/Si, полученных методом испарения-конденсации // Письма в ЖТФ. – 2012. – Т. 38, вып. 8. – С. 46-53.
7. Структурные аспекты наоадгезии полимерных нанокompозитов / Г.В. Козлов, А.И. Буря, Ю.Г. Яновский, З.Х. Афшагова // Материаловедение. – 2009. – № 1. – С. 44-47.
8. Влияние степени диспергирования и уровня межфазной адгезии на степень усиления нанокompозитов полимер/органоглина / Б.Ж. Джангазуров, Г.В. Козлов, Е.Н. Овчаренко, А.К. Микитаев // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т. 13, № 3. – С. 255-259.
9. Эффективная степень наполнения дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитов / Г.Е. Заиков и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 5. – С. 71-73.

Раднаев Баир Ринчинович, аспирант, кафедра экспериментальной и теоретической физики, Бурятский госуниверситет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а.

Номоев Андрей Валерьевич, доктор физико-математических наук, ведущий сотрудник, лаборатория физики наносистем, Бурятский госуниверситет, e-mail: nomoevav@mail.ru.

Балданов Борис Бадмаевич, аспирант кафедра экспериментальной и теоретической физики, Бурятский госуниверситет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а.

Radnaev Bair Rinchinovich, postgraduate student, Department of Experimental and Theoretical Physics, Buryat State University.

Nomoev Andrey Valeryevich, doctor of physics and mathematics, chief researcher, Nanosystems Laboratory, Buryat State University.

Baldanov Boris Badmaevich, postgraduate student, Department of Experimental and Theoretical Physics, Buryat State University

УДК 539.8

© С.В. Калашников, А.В. Номоев, Н.А. Романов

МЕТОД АКУСТИЧЕСКОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ НАНОЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ, ЧИСЛЕННОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Рассмотрен метод разделения наноструктурных объектов по размерам акустическим методом, основанным на пространственном разделении частиц фигурами Хладни. Приведен обзор современных методов разделения дисперсных материалов. Показаны результаты численного моделирования, проведенного швейцарскими учеными для рассматриваемого метода.

Ключевые слова: наночастицы, распределение по размерам, фигуры Хладни, фракционирование, ультразвук, сепарация, наноматериалы.

S.V. Kalashnikov, A.V. Nomoev, N.N. Romanov

METHOD OF ACOUSTIC DIFFERENTIATION OF NANOPARTICLES BY THE SIZES: CURRENT STATE, NUMERICAL JUSTIFICATION

The method of division of nanostructural objects by the sizes by the acoustic method, based on spatial division of particles by Chladni's figures is considered. The review of modern methods of division of disperse materials is provided. Results of the numerical modeling which has been carried out by the Swiss scientists for the method under consideration are shown.

Keywords: nanoparticles, distribution by the sizes, Chladni's figures, fractionation, ultrasound, separation, nanomaterials.

В последние годы наблюдается усиление интереса к позиционированию микро- и наночастиц на поверхностях, использованию для модифицирования известных материалов и создания новых. Позиционирование частиц на поверхностях включает в первую очередь область биосенсоров [1, 2] и молекулярной электроники [3, 4]. Для автоматизированного структурирования частиц существующие методы либо медленны [5, 6], требуют сборных моделей (например, путем электростатического позиционирования [7] или последовательной самосборки, передачи и интеграции [8]). Более того, сортировка частиц, органелл и клеток разного размера является важным для многих биологических и медицинских применений. Некоторые методы сортировки предлагают наибольший контроль процесса, но в автоматизированном виде, кажется, таких методов не существует.

Современные методы разделения частиц основаны на разности плотности и размера (размер – селективное осаждение [9], трещотки [10] и использование «эффекта бразильского ореха» [11, 12]), на разности поверхностных свойств (высокоэффективная жидкостная хроматография [13]), на разности заряда в зависимости от размера (гель-электрофорез [14]), на разности диэлектрической постоянной в связи с размером частиц (диэлектрофорез [15, 16]), а также на акустическом импедансе (ультразвуковое разделение [17]).

Что касается акустического разделения, то оно является новым и перспективным методом, однако использование этого способа для наноразмерных систем еще недостаточно изучено. Первые упоминания об использовании микрофигур Хладни для разделения нанодисперсных материалов содержатся в [18]. Обнадеживающие результаты по разделению нанопорошка диоксида кремния акустическим методом получены в [19]. Физически метод основан на аэродинамическом воздействии потоков газа (или жидкости) на частицы порошка. Сила воздействия потоков (сила Стокса) зависит от размера частиц, поэтому происходит их пространственное разделение. Основной механизм разделения связан с инверсными фигурами Хладни.

Классический способ визуализации стоячих колебаний – нанесение какого-либо порошка (обычно песка) на поверхность пластины, совершающей поперечные колебания под действием, например, смычка скрипки. При этом порошок образует картину, известную под названием фигур Хладни [20-22].

Намного менее известно то, что очень мелкий порошок скапливается в пучностях (в антиузлах) колебаний поверхности. Впервые это заметил Э. Хладни: тонкие волосы от смычка, которым он возбуждал колебания пластины, сосредотачивались на ней не там, где находился остальной порошок. Затем данное явление подробно изучил М. Фарадей с использованием спор плавуна (ликоподия) в качестве порошка [23]. Было показано, что движение мелких частиц к антиузлам вызвано циркуляционными потоками воздуха, вызванными колеблющейся пластиной [23-25]. Математическое объяснение этих воздушных потоков было сначала предоставлено Рэлеем [26, 27] и часто упоминается как акустическое течение. Однако этот последний термин является менее соответствующим для специфического течения, которое вызывает обратные фигуры Хладни, так как в данном случае сжимаемость воздуха не играет существенной роли. Поэтому ученые стали использовать термин «устойчивое течение» [28]. Формирование фигур на гибкой пластине – главный пример воздействия двух сил – силы Ньютона и силы Стокса: ньютоновы силы имеют тенденцию формировать классические фигуры Хладни, а силы Стокса имеют тенденцию образовывать обратные фигуры Хладни.

Именно свойство фигур Хладни пространственно разделять частицы на две фракции, различные по размеру, и используется в акустическом методе разделения частиц. Однако для эффективного использования рассматриваемого метода необходимо знать следующие параметры: частоту колебаний пластины, критический размер, при котором частицы попадут в другую фракцию (является функцией частоты), вязкость и другие параметры окружающей среды, амплитуду колебаний пластины и др. Решить эту задачу можно двумя способами: тщательными и длительными экспериментами или проведением численного моделирования.

В статье приведены основные результаты прямого численного моделирования [29], которое предоставляет нам детальную физическую картину взаимодействия воздуха и частиц на колеблющейся пластине.

Основы численной модели

Для моделирования исследователями [18] использована программа (код) «Комплексная дисперсная динамика» (Granular Dynamics – GD), вычисляющая гидродинамические силы. GD-код вычисляет траектории сферических частиц, исходя из закона Ньютона и учитывая взаимодействия частиц, которое дается трехмерной моделью столкновения сфер и учитывает тангенциальное трение. Код GD вычисляет параметры движения газовой фазы, оценивая уравнение Навье – Стокса конечным дифференциальным методом. Взаимодействие между малыми частицами и газом является двухсторонним и обрабатывается посредством эмпирического отношения перемещений. Взаимодействие больших частиц с газовой фазой осуществлено двумя способами, через метод сокращения ячейки и метод граничного погружения (МГП, имеется в виду граница между колеблющейся поверхностью и газом). МГП подтвержден тремя различными испытательными случаями, показывая, что он является универсальным.

Есть варианты описания газа в присутствии частиц, но их можно свести к двум типам: метод с полностью решаемым и с не полностью решаемым газовым потоком. Для полностью решаемого потока (моделирование решеткой Больцмана [30] или метод погружения границ [31]) газовая фаза решена в масштабе длины, которая намного меньше, чем размер частиц. Методы, полностью решаемые относительно газового потока, однако, очень требовательны к центральному процессору с точки зрения машинной памяти, и поэтому размер систем, которые могут быть изучены, ограничен, как правило, тысячей частиц для современных компьютеров. Для нерешенного потока газовая фаза решается в масштабе длин, больших, чем частицы (рис. 1), и поэтому требует меньших вычислительных ресурсов. Так как мы заинтересованы системами, большими, чем десять тысяч частиц, используем метод с нерешенным газовым потоком. В данном случае это необходимо, чтобы ввести эмпирические соотношения сил и принять во внимание взаимодействие газовой среды и частицы.

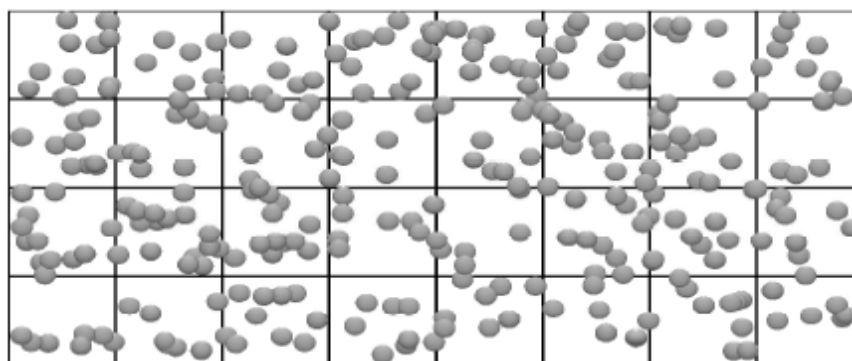


Рис. 1. Схематическое представление метода нерешенного потока; газовая фаза решена при помощи вычислительной сети с масштабом длины, большим, чем размер частиц

Численная модель

Моделируемая система состоит из гибкой прямоугольной пластины размером 40×40 мм², по которой однородно распределены 80 000 шариков с диаметром d = 0,075 мм. Пластина прикреплена вдоль ее внешней оправы. На высоте H = 2 мм над пластиной установлена защитная поверхность. Возбуждались 2 резонансные моды этой пластины. Пренебрегая изгибанием пластины из-за силы тяжести, вертикальное положение в любой точке (x, y) будет (рис. 2)

$$f(x, y, t) = - \frac{a \cos(\omega t) \sin \frac{2\pi x}{L} \sin 2\pi y}{L} \tag{1}$$

где $\omega = 2\pi f = 2\pi 200 \text{ с}^{-1}$ - резонансная частота пластины, $a = 0,075 \text{ Мм}$ – амплитуда колебаний и $L = 40 \text{ Мм}$ – ширина пластины.

Моделируемая система разделена на 60 ячеек вдоль каждой стороны пластины и 110 ячеек в вертикальном направлении, для того чтобы точно захватить слой выше пластины. Временной шаг, используемый для вычисления потока, равен $5 \cdot 10^{-5} \text{ с}$, таким образом, в одно колебание входит 100 временных шагов.

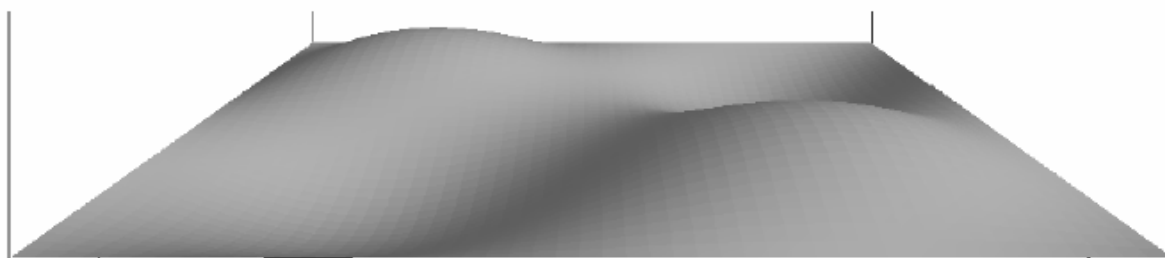


Рис. 2. Вид сбоку на гибкую пластину, резонирующую в 2×2 модах. Вертикальное измерение увеличено в 40 раз

Сила воздействия газа на частицы может быть вычислена согласно закону Стокса:

$$F_{\text{drag}} = 3\pi\mu d(u - v) \tag{2}$$

где μ_g – динамическая вязкость газа, \mathbf{u} – местная скорость потока газовой фазы и \mathbf{v} – скорость частицы. Отношение (характерной) силы Стокса и силы тяжести на частице тогда:

$$B = \frac{F_{\text{drag}}}{F_g} = \frac{3\pi\mu_g d(u - v)}{\frac{\rho g d^3}{6}} \approx \frac{18\mu_g a \omega}{\rho g d^2} \tag{3}$$

Результаты моделирования

Если моделирование выполнено с золотыми частицами ($\rho = 20000 \text{ кг/м}^3$), отношение B будет приблизительно 0,03, то есть, движением частиц управляют ньютоновы силы. Из-за колебаний пластины частицы начинают подпрыгивать и (так как в большинстве случаев частица воздействует на область пластины, в то время как она перемещается вверх), последовательные прыжки имеют тенденцию увеличивать кинетическую энергию частиц. Однако в узловых линиях у пластины нулевая скорость и столкновения с ней уменьшают кинетическую энергию частиц. В результате, начиная со всех 80000 частиц, однородно распределенных по пластине, в течение нескольких секунд большинство из них скапливаются в узловых линиях, формируя стандартные фигуры Хладни (рис. 3 а).

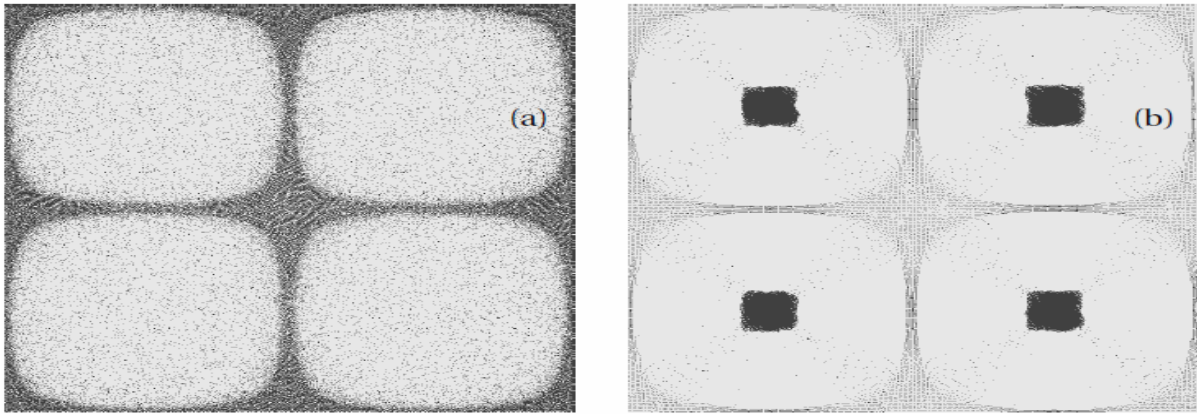


Рис. 3. (а) Вид гибкой пластины, резонирующей в ее 2×2 модах, на которую были опрыснуты тяжелые частицы. После нескольких секунд большинство частиц собралось в узловых линиях, формируя классические фигуры Хладни. (б) Та же самая пластина с очень легкими частицами. Из-за отсутствия воздуха частицы теперь мигрируют к антиузлам и после 4 с наблюдаются инверсные фигуры Хладни

Теперь уменьшаем плотность частиц до 20 кг/м^3 , держа постоянный диаметр. Это приводит к силе Стокса, которая почти в тридцать раз больше, чем гравитационная сила, действующая на частицу, то есть $B \approx 30$. Это значение приблизительно то же, что и у порошка плауна ($\rho = 460 \text{ кг/м}^3$, диаметр $d \approx 0,016 \text{ мм}$ [32]), который использовался Фарадеем в его экспериментах. Как может быть замечено на рис. 3 (б), эти легкие частицы перемещаются в антиузлы и образуют инверсные фигуры Хладни¹.

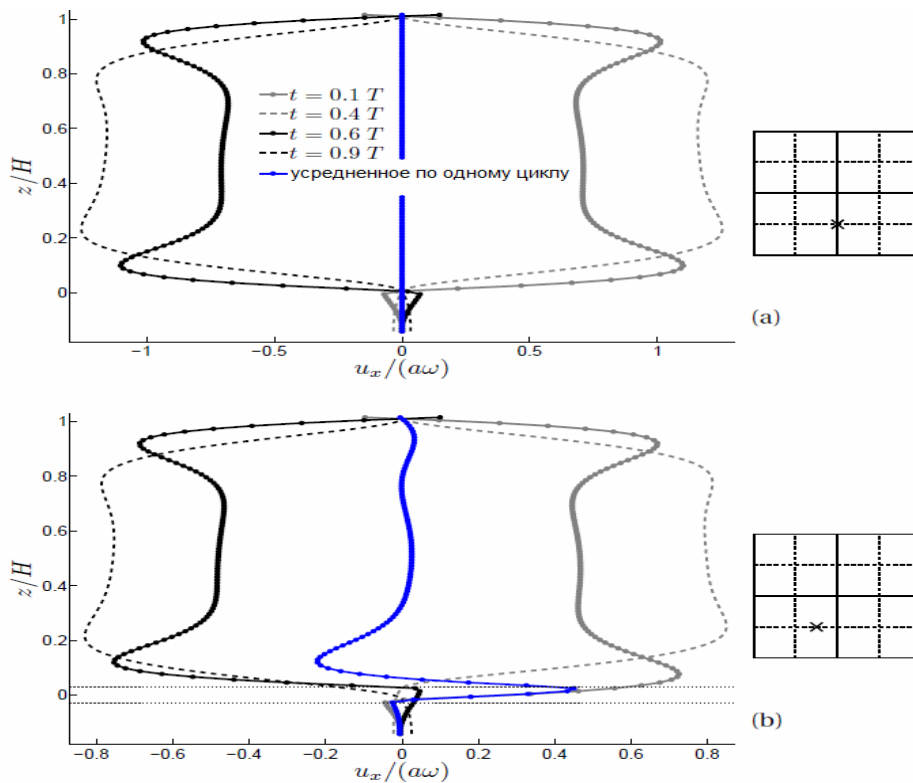


Рис. 4. Скорость как функция высоты в два разных момента – во время первой половины цикла (серые линии) и во время второй половины цикла (черная линия), и в двух разных местоположениях на пластине: (а) в узловой линии ($x = L/2$ и $y = L/4$), и (б) на полпути между антиузлом и узловой линией ($x = (3/8) \cdot L$ и $y = L/4$). Линия представляет амплитуду средней скорости по полному циклу колебания (увеличена в пять раз для наглядности). В местоположении (а) линия не отклоняется от нуля. В местоположении (б) есть устойчивое вытекание (линия отклоняется от нуля)

¹ Классические и инверсные фигуры сформировались на гибкой пластине, которая прикреплена в середине и возбуждена с различными модами.

Очевидно, частицы не подпрыгивают на резонирующей пластине, так как движением частиц управляют силы Стокса. Кроме того, частицы следуют за движением газа. Физической причиной инверсных фигур Хладни является то, что циклическое движение газа (туда-сюда), усредненное по одному циклу, не является нулевым. Конфигурации, которые перемещаются синусоидально, могут произвести поток, который не является просто синусоидальным: в дополнение к поступательному движению газа туда и сюда есть устойчивое вытекание около поверхности вибрирующей поверхности [27, 28]. В момент времени $t = 0 \cdot T$ у пластины нулевая скорость и максимальное ускорение. Пластина ускоряет газ около поверхности, и импульс газа впоследствии передается к более высоким слоям. После $t = 0,25 \cdot T$ пластина замедляется и градиент горизонтальной скорости в граничном слое становится меньшим. Эта последовательность повторяется через половину цикла ($t = 0,5 \cdot T$), но в противоположном направлении, как обозначено на рис. 4а. На рис. 4 показана скорость в точке на узловой линии ($x = L/2, y = L/4$) в двух моментах времени: в первой половине цикла (серые линии) и во время второй половины цикла колебания (черная линия). Ясно, что скорости во время обеих половин цикла аннулируют друг друга, поэтому средняя скорость в этой точке равна нулю. Другая ситуация в точке, находящейся посередине между антиузлом и узловой линией ($x = (3/8) \cdot L$ и $y = L/4$), как показано на рис. 4 (b). Здесь пластина во время фазы ускорения первой и второй половины цикла находится в разном положении. В результате средняя скорость по одному колебанию не равна нулю и происходит устойчивый поток, который и приводит к инверсным фигурам Хладни путем воздействия потока (вихря) на частицы.

Помимо всего из модели путем использования обычной формулы Стокса для толщины граничного слоя была получена высота внутренней циркуляции (вихря)

$$\delta = \sqrt{\frac{2\nu}{\omega}} \tag{4}$$

где ω – радиальная частота колебания, ν – кинематическая вязкость среды. Исходя из данного уравнения, можно вычислить частоту колебаний, необходимую для пространственного разделения наночастиц определенного размера. Так, при 20 нм она будет равна приблизительно 1,3 МГц.

Заключительные замечания

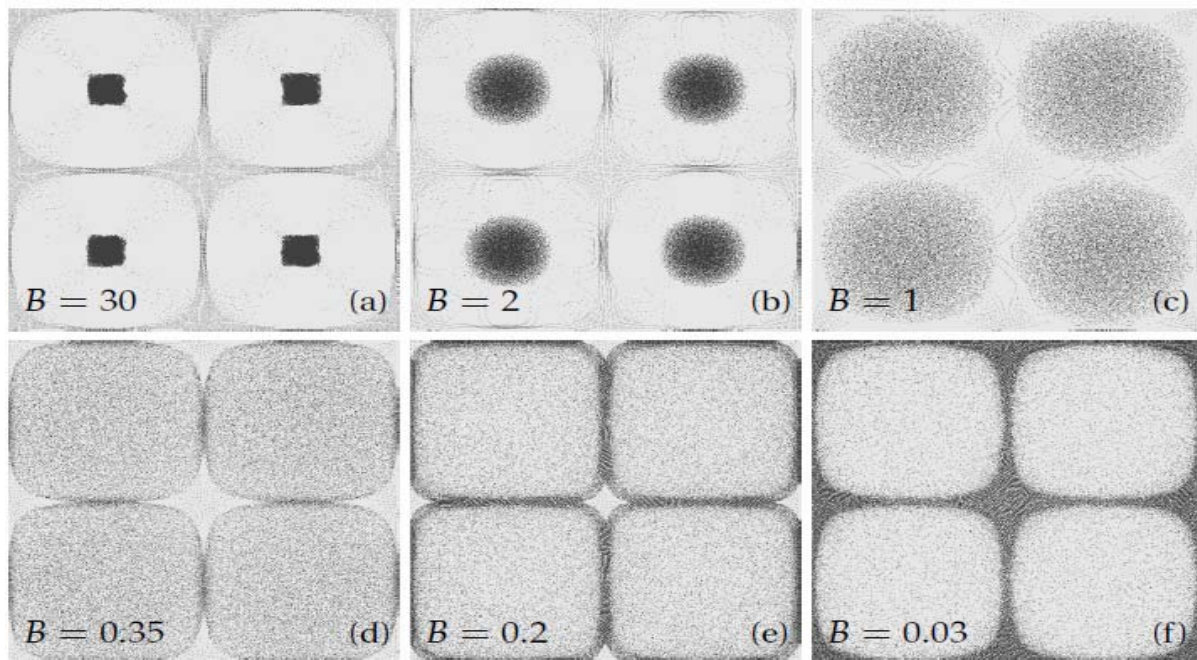


Рис. 5. Частицы на колеблющейся пластине с различным значением В (уравнение (3)), изменяемым в результате изменения плотности частиц. (а) силы Стокса доминируют, сформированы инверсные фигуры Хладни. (b, c, d, e) с постепенным уменьшением значения В мы видим постепенный переход к классическим фигурам Хладни. В (с) отношение силы Стокса и силы тяжести для частиц ($\rho = 550 \text{ кг/м}^3$) таково, что силы уравновешивают друг друга. В результате частицы не накапливаются ни в антиузлах, ни в узловых линиях. (f) наконец для $B = 0,03$ ясно видно доминирование силы тяжести

Мы изучили формирование фигур Хладни на колеблющейся пластине прямым численным моделированием, включая поток окружающего воздуха. Чтобы кратко суммировать главные результаты, мы показываем на рис. 5 [29] полный переход между инверсными и классическими фигурами Хладни. Когда силы Стокса доминируют ($B > 1$, ур. (3)), частицы движутся к антиузлам. Причина этого явления – это то, что движение окружающего воздуха, усредненного по одному циклу колебания, является отличным от нуля и очень легкие частицы следуют за движением воздуха.

Когда медленно увеличиваем плотность частиц (с шагом в 0,1% за одно колебание, позволяя системе приспособиться к новому условию), ньютоновы силы становятся более существенными и частицы начинают подпрыгивать, формируя облака вокруг антиузлов, которые становятся большими при увеличении плотности (рис. 5, b). Около $B = 1$ ньютонова сила и сила Стокса одинаковы, и облака покрывают почти всю пластину (рис. 5, c). Когда плотность увеличивается далее, ньютонова сила доминирует ($B < 1$), приводя к классическим фигурам Хладни с частицами, накопленными в узловых линиях (рис. 5, f).

В реальном случае нет различий в плотности частиц, но за счет разности размеров мы имеем и разную массу частиц, так что механизм от этого не изменяется. Таков основной физический принцип акустического метода разделения частиц по размерам.

Литература

1. Lee K.-B., Park S.-J., Mirkin C.A., Smith J.C., Mrksich M. Protein Nanoarrays Generated By Dip-Pen Nanolithography // *Science*. – 2002. – № 295. – P. 1702–1705.
2. Wilson M.S., Nie W. Electrochemical Multianalyte Immunoassays Using an Array-Based Sensor // *Anal. Chem.* – 2006. – № 78. – P. 2507–2513.
3. Keren K., Berman R.S., Buchstab E., Sivan U., Braun E. DNA-Templated Carbon Nanotube Field-Effect Transistor // *Science*. – 2003. – № 302. – P. 1380–1382.
4. Seminario J.M. Approaching reality // *Nat. Mater.* – 2005. – № 4. – P. 111–112.
5. Lee K.-B., Park S.-J., Mirkin C.A., Smith J.C., Mrksich M. Protein Nanoarrays Generated By Dip-Pen Nanolithography // *Science*. – 2002. – № 295. – P. 1702–1705.
6. Zhang M., Bullen D., Chung S.-W. and al. A MEMS nanoplotter with high-density parallel dip-pen nanolithography probe arrays // *Nanotechnology*. – 2002. – № 13. – P. 212–217.
7. Lee S.W., Bashir R. Dielectrophoresis and electrohydrodynamics-mediated fluidic assembly of silicon resistors // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – № 83. – P. 3833–3835.
8. Kraus T., Malaquin L., Delamarche E. and al. Closing the Gap Between Self-Assembly and Microsystems Using Self-Assembly, Transfer, and Integration of Particles // *Adv. Mater.* – 2005. – № 17. – P. 2438–2442.
9. Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – № 115. – P. 8706–8715.
10. Ros A., Eichhorn R., Regtmeier J. and al. Absolute negative particle mobility // *Nature*. – 2005. – № 436. – P. 928–932.
11. Rosato A., Strandburg K.J., Prinz F., Swendsen R.H. Why the Brazil nuts are on top: size segregation of particulate matter by shaking // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – № 58. – P. 1038–1040.
12. Huerta D.A., Ruiz-Suárez J.C. Vibration-Induced Granular Segregation: A Phenomenon Driven by Three Mechanisms // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – № 92. – P. 114301.
13. Fischer Ch.-H., Weller H., Katsikas L., Henglein A. Photochemistry of colloidal semiconductors. 30. HPLC investigation of small CdS particles // *Langmuir*. – 1989. – № 5. – P. 429–432.
14. Eychmüller A., Katsikas L., Weller H. Photochemistry of semiconductor colloids. 35. Size separation of colloidal CdS by gel electrophoresis // *Langmuir*. – 1990. – № 6. – P. 1605–1608.
15. Green N.G., Morgan H. Separation of submicrometre particles using a combination of dielectrophoretic and electrohydrodynamic forces // *J. Phys. D.* – 1998. – № 31. – P. L25–L30.
16. Li H., Bashir R. Dielectrophoretic separation and manipulation of live and heat-treated cells of *Listeria* on microfabricated devices with interdigitated electrodes // *Sens. Act. B.* – 2002. – № 86. – P. 215–221.
17. Araz M.K., Lee C.-H., Lal A. Ultrasonic separation in microfluidic capillaries // In 2003 IEEE Ultrasonics Symposium, 2003. – P. 1066–1069.
18. Acikalin T., Bietsch A., Dorrestijn M. and al. Chladni Figures Revisited Based on Nanomechanics // *Physical review*. – 2007. – № 98.
19. Разделение наночастиц диоксида кремния по размерам методом фигур Хладни / С.В. Калашников, В.Ц. Лыгденев, А.В. Номоев, Н.А. Романов // *Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук*. – 2012. – № 8. (43). – С. 21–28.
20. Stöckmann H.-J. Ein Nomade der Wissenschaft // *Physik J.* – 2006. – № 5. – P. 47–56.
21. Stöckmann H.-J. Chladni meets Napoleon // *Eur. Phys. J. Special Topics*. – 2007. – № 145. – P. 15–19.
22. Chladni E.F.F. *Die Akustik (Breitkopf&Härtel, Leipzig, 1802); Traité d'Acoustique / E.F.F. Chladni*. – Paris : Courcier, 1809.
23. Faraday M. On a Peculiar Class of Acoustical Figures; and on Certain Forms Assumed by Groups of Particles upon Vibrating Elastic Surfaces // *Phil. Trans. R. Soc. London*. – 1831. – № 121. – P. 299–307.
24. Waller M.D. Air circulations about a vibrating plate // *Br. J. Appl. Phys.* – 1955. – № 6. – С. 347–348.
25. Dorrestijn M., Bietsch A., Açıkalın T. and al. Chladni Figures Revisited Based on Nanomechanics // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – № 98.

26. Rayleigh Lord. On the Circulation of Air Observed in Kundt's Tubes, and on Some Allied Acoustical Problems // Phil. Trans. R. Soc. London. – 1884. – № 175. – P. 1-9.
27. Стретт Дж. В. Теория звука. – М.: Гос. изд-во технико-теоретической литературы, 1955. – Т. II. – 504 с.
28. Riley N. Steady streaming // Annu. Rev. FluidMech. – 2001. – № 33. – P. 43-49.
29. Van Gerner H.J. Newton vs stokes: competing forces in granular matter. – Enschede, 2009.
30. Van der Hoef M.A., Beetstra R., Kuipers J.A.M. Lattice-Boltzmann simulations of low-Reynolds-number flow past mono- and bidisperse arrays of spheres: results for the permeability and drag force // J. Fluid Mech. – 2005. – № 528. – P. 233-238.
31. Uhlmann M. An immersed boundary method with direct forcing for the simulation of particulate flows // J. Comp. Phys. – 2005. – № 209. – P. 448-453.
32. Banerjee S., Law S.E. Characterization of chargeability of biological particulates by triboelectrification // IEEE Trans. – 1998. – № IA-34 6. – P. 1201-1207.

Калашников Сергей Васильевич, аспирант, кафедра экспериментальной и теоретической физики, Бурятский госуниверситет, e-mail: betch_kail@mail.ru

Номоев Андрей Валерьевич, доктор физико-математических наук, лаборатория физики наносистем, Бурятский госуниверситет, e-mail: nomoevav@mail.ru

Романов Николай Александрович, аспирант, кафедра экспериментальной и теоретической физики, Бурятский госуниверситет, e-mail: nromanov@mail.ru

Kalashnikov Sergey Vasilyevich, postgraduate student, Department of Experimental and Theoretical Physics, Buryat State University.

Nomoev Andrey Valeryevich, doctor of physics and mathematics, Buryat State University, Nanosystems Laboratory, Buryat State University.

Romanov Nikolay Alexandrovich, postgraduate student, Department of Experimental and Theoretical Physics, Buryat State University.

УДК. 550.83 + 537.226

© Ю.Б. Башкуев, В.Б. Хаптанов

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЧЕРНОЗЕМНЫХ ПОЧВ АЛАРСКОЙ СТЕПИ

Рассмотрены электрические свойства черноземов Аларской степи на частотах 50 и 279 кГц. Они дополняют известные ныне физико-химические характеристики этих уникальных почв Черемховского Приангарья.

Ключевые слова: поверхностный импеданс, геоэлектрический разрез, электропроводимость.

Y.B. Bashkuev, V.B. Khaptanov

ELECTRICAL PROPERTIES OF THE ALARSKY STEPPE CHERNOZEM SOILS

The electrical properties of Alarsky steppes black soils at frequencies of 50 and 279 kHz are considered. They complement currently known physical and chemical characteristics of these unique soils of the Cheremhovsky Angara region.

Keywords: surface impedance, geoelectric section, conductivity

Электрические свойства (электропроводимость σ и диэлектрическая проницаемость ϵ) почв и горных пород могут быть изучены как полевыми, так и лабораторными методами. Для практического использования наиболее пригодны значения электропроводимости почв, определенные полевыми методами с учетом структуры и физического состояния почв в условиях их естественного залегания [1-3]. Цель статьи – определить электропроводимость уникальных черноземов Сибири, встречающихся в Аларском районе Иркутской области.

Доминирующим фактором, влияющим на электрические свойства почв, по мнению всех исследователей, является их влагосодержание, зависящее от пористости [1-8]. По сравнению с кристаллическими породами, влагонасыщенность большинства почв и осадочных пород значительна и достигает десятков процентов. Вода растворяет содержащиеся в почве кислоты, основания и соли, которые диссоциируют на ионы и увеличивают электропроводимость образовавшегося электролита. Предложен ряд формул [1-8] для оценки электрических свойств почв в условиях естественного залегания, в которых электропроводимость (далее проводимость) почвы σ определяется влажностью почвы W , удельным весом сухой почвы d , проводимостью поровой влаги σ_v , температурой и пористостью породы Π . Например, закон Арчи имеет вид: $\sigma = (\sigma_v / a) \Pi^m$, где $a = 0,6-3,5$; $m = 1,37-1,92$ – параметры, хорошо коррелирующие с литологией и текстурой почв. Соотношения, приведенные в работах [1-8], полезны при наличии фоновых геолого-почвенных данных по W , d , σ_v и температуре почвы. Общим недостатком предложенных формул является их приближенность и необходимость проведения параметриче-

ских измерений в конкретном районе, чтобы определить расчетные коэффициенты, например \mathbf{a} и \mathbf{m} в законе Арчи. Более приемлемым представляется непосредственное определение σ и ϵ одним из локальных методов, например методом радиоимпедансного зондирования (РИЗ).

Краткая почвенная характеристика участка работ

Черноземные почвы встречаются на широких террасах рек Ангары, Куды и их притоков под разнотравно-злаковыми степями и остепненными лугами [9]. Черноземные почвы плодородны, имеют более мощный по сравнению с другими почвами гумусовый горизонт. Формируются на пылеватых суглинках. Содержание гумуса в них колеблется от 5 до 12%. Среди черноземов господствуют выщелоченные, обыкновенные и южные. Выщелоченные черноземы имеют гумусовый горизонт до 50 см с содержанием гумуса 7-12%. Реакция верхних горизонтов нейтральная, нижних – слабощелочная. У обыкновенных черноземов мощность гумусового горизонта несколько меньше, содержание гумуса всего 6–8%. Южные черноземы отличаются признаками солонцеватости.

Аппаратура и методика радиоимпедансных зондирований

При исследованиях электрических свойств почв и горных пород широкое применение нашел метод РИЗ [3], который использован в наших экспериментах по электромагнитному зондированию и профилированию аларских черноземов. Метод РИЗ основан на определении амплитудно-фазовой структуры электромагнитного поля на границе раздела «воздух – земля». Он позволяет проводить непосредственное измерение модуля $|\delta|$ и фазы φ_σ поверхностного импеданса с использованием полей радиостанций. Поверхностный импеданс δ учитывает совокупное воздействие слоистой структуры на электромагнитное поле на поверхности горизонтально-слоистой структуры: $\delta = E_\tau / (H_\tau \cdot Z_0)$, где E_τ, H_τ – горизонтальные компоненты электрического и магнитного полей на границе раздела «воздух-земля», $Z_0 = \sqrt{\mu_0/\epsilon_0} = 377 \text{ Ом}$ – характеристический импеданс свободного пространства (вакуума).

Для измерения поверхностного импеданса подстилающей среды в полевых условиях методом РИЗ использовался измеритель поверхностного импеданса типа ИПИ-300 [10]. Источниками поля служили радиостанции, работающие на частотах 50 и 279 кГц, характеризующиеся достаточно высоким уровнем поля и стабильным режимом работы. Измерения проведены в июле 2012 г. Модуль и фаза импеданса, измеренные методом РИЗ, позволяют вычислить эффективные значения проводимости σ (сопротивления $\rho = 1/\sigma$) и относительной диэлектрической проницаемости ϵ исследуемой слоистой среды по формулам [3]

$$\sigma = -(\sin 2\varphi_\delta^0) / 60\lambda |\delta|^2, \quad \epsilon + 1 = (\cos 2\varphi_\delta^0) / |\delta|^2$$

Обратная задача для слоистой импедансной среды

К числу наиболее сложных задач, возникающих на этапе количественной интерпретации экспериментальных кривых РИЗ, относится обратная задача восстановления параметров геоэлектрического разреза (удельные сопротивления ρ , диэлектрические проницаемости ϵ_i и толщины слоев h_i) по частотной зависимости поверхностного импеданса. Интерпретационным параметром при решении обратной задачи является частотная зависимость поверхностного импеданса. Для решения обратной задачи РИЗ для слоистой полупроводящей среды, удовлетворяющей импедансным граничным условиям, Л.Х. Ангархаевой [11] разработан алгоритм метода регуляризации на основе гипотетического разреза. Сглаживающий функционал Тихонова имеет вид: $M_\alpha[g] = I[g] + \alpha \Omega[g]$,

где $I[g] = \sum_{l=1}^L |\delta_l - \delta_l^0|^2$ – функционал невязки;

$$\Omega[g] = \sum_{n=1}^N p_n |\epsilon_n - \epsilon_n^0|^2 + \sum_{n=1}^N q_n |\sigma_n - \sigma_n^0|^2 + \sum_{n=1}^{N-1} r_n |h_n - h_n^0|^2$$
 – стабилизирующий функционал;

$g = (\epsilon, \sigma, h)$ – параметры многослойной полупроводящей среды;

α – параметр регуляризации; $(\epsilon^0, \sigma^0, h^0)$ – гипотетическое распределение параметров разреза;

p_n, q_n, r_n – веса соответствующих параметров;

δ_l^0 – экспериментальные значения импеданса на l -ой частоте.

Критерием выбора «наилучшего» геоэлектрического разреза служит минимум среднеквадратического отклонения экспериментальных значений импеданса от рассчитанных для модели n -слойной среды.

Результаты измерений и их анализ

По данным интерпретации радиоимпедансных зондирований определены электрические свойства и неоднородно-слоистая структура черноземов Аларской степи на частотах 50 и 279 кГц, построена ее геоэлектрическая модель. Они дополняют известные ныне физико-химические характеристики этих уникальных почв Черемхов-

ского Приангарья. На рис. представлены результаты радиоимпедансного зондирования на профиле «Буркаво» длиной 280 м в зоне развития черноземных и лугово-черноземных почв Аларской степи Черемховского Приангарья.

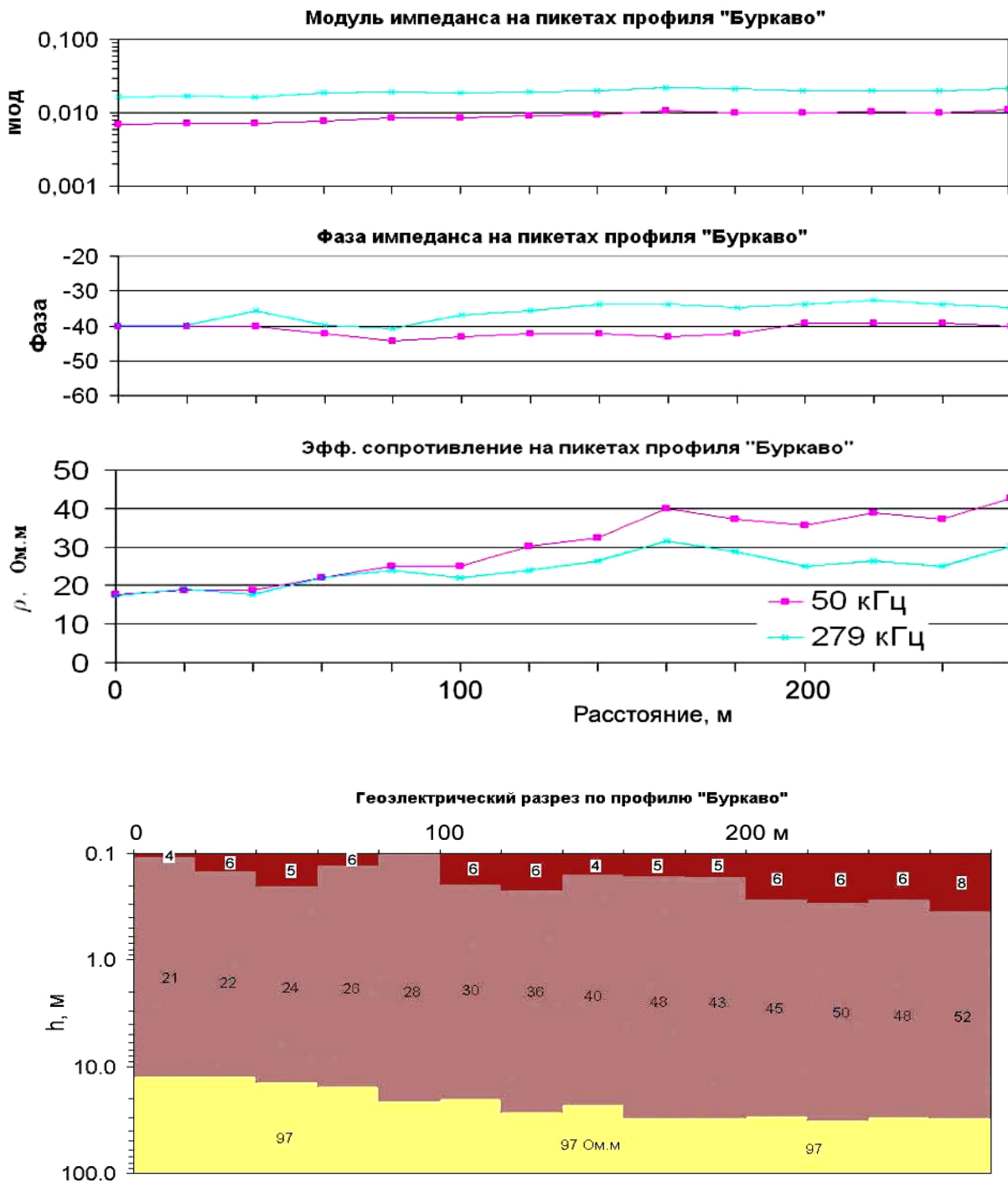


Рис. Результаты радиоимпедансного зондирования на профиле «Буркаво» в зоне развития черноземных и лугово-черноземных почв Аларской степи Черемховского Приангарья: а), б), в) – модуль, фаза импеданса и эффективное сопротивление на частотах зондирования 50 и 279 кГц; г) геозлектрический разрез

На частоте 50 кГц модуль поверхностного импеданса $|\delta|$ изменялся в небольших пределах 0,007-0,01. Фаза импеданса принадлежит к индуктивной области от -39° до -44° . На частоте 279 кГц модуль поверхностного импеданса $|\delta|$ изменялся также в небольших пределах 0,017-0,02. Фаза импеданса принадлежит к индуктивной области и изменяется от -33° до -41° . Эффективное сопротивление $\rho_{\Sigma} = I/\sigma_{\Sigma}$ изменяется в узких пределах от 18 до 43 Ом.м на частоте

50 кГц и от 18 до 32 Ом.м на частоте 279 кГц. Черноземы и лугово-черноземные почвы толщиной до 25-35 см (гумусовый горизонт) имеют очень низкое удельное сопротивление 4-8 Ом.м и подстилаются глинисто-песчаными породами с сопротивлением 21-52 Ом.м толщиной до 25 метров, расположенными на валунно-галечниковых отложениях поймы р. Аларь с сопротивлением около 100 Ом.м. Геоэлектрический разрез хорошо отражает квазислоистое строение в целом низкоомной толщ.

В большинстве развитых стран проведены систематические определения проводимости подстилающей среды (почв и горных пород) и составлены карты эффективной электропроводимости [12, 13]. На всех картах эффективная электропроводимость попадает в интервал 0,3-100 мСм/м, который разбивают на 5-11 градаций произвольно или в соответствии с логнормальным законом распределения эффективной электропроводимости.

Проведем сравнение полученных результатов с картами, рассмотренными в [12,13]. В [12] геоэлектрический разрез для данного района двухслойный типа $\rho_1 > \rho_2$ с параметрами (шифр 7.8.6.) : $\rho_1 = 147$ Ом.м, $\rho_2 = 68$ Ом.м; толщина первого слоя $h_1=31,6$ м. Фактически мы имеем трехслойный разрез типа $\rho_1 < \rho_2 < \rho_3$ с меньшими параметрами как по ρ , так и по h . Ему более всего соответствует разрез параметрами $\rho_1 = 6,8$ Ом.м, $\rho_2 = 31,6$ Ом.м, $\rho_3 = 68$ Ом.м, $h_1 = 0,316$ м, $h_2 = 14,7$ м, или в терминах принятой в [12] шкалы параметров ему соответствует шифр 3.2.5.7.6. Следовательно, в карту, рассмотренную в работе [12], следует внести уточнения, так как правильно определено лишь сопротивление нижнего слоя с $\rho = 68$ Ом.м.

В работе [2] для черноземов и подзолистых почв приводятся наиболее вероятные значения проводимости 25-40 мСм/м ($\rho = 25-40$ Ом.м), для болотистых почв – 50-80 мСм/м ($\rho = 12,5-20$ Ом.м) и солончаковатых почв – 50-120 мСм/м ($\rho = 8-20$ Ом.м). На карте электропроводимостей почв СССР для юга Иркутской области приводится среднее значение 10 мСм/м, что соответствует сопротивлению в 100 Ом.м. Следует отметить близость этих результатов к измеренным нами значениям локальной проводимости черноземных почв.

Заключение

Впервые получены данные по электрическим свойствам и геоэлектрическому разрезу черноземов Аларской степи. Они дополняют известные ныне физико-химические характеристики этих уникальных почв Черемховского Приангарья. Результаты измерений в низкочастотной области радиодиапазона (на частотах 50 и 279 кГц) показывают, что необходимо провести дополнительные измерения в более широком диапазоне частот, в частности в диапазоне работы георадара «ОКО-2» (50-1700 МГц). Применение георадаров в почвоведении представляется актуальным при разработке методов дистанционного зондирования почвенного покрова со спутников. Мы планируем дальнейшие исследования электрических свойств почв в области более высоких частот.

Литература

1. Нерпин С.В., Чудновский А.Ф. Физика почвы. – М.: Наука, 1967. – 470 с.
2. Кашпровский В.Е., Кузубов В.А. Распространении средних радиоволн земным лучом. – М.: Связь, 1971. – 220 с.
3. Цыдыпов Ч.Ц., Цыденов В.Д., Башкуев Ю.Б. Исследование электрических свойств подстилающей среды. – Новосибирск: Наука, 1979. – 176 с.
4. Черняк Г.Я., Мясковский О.М. Радиоволновые методы исследований в гидрогеологии и инженерной геологии. – М.: Недра, 1973. – 176 с.
5. Теоретические и экспериментальные исследования комплексной диэлектрической проницаемости почв в УКВ-диапазоне / Б.А. Редькин и др. // Радиотехника и электроника. – 1975, Т.20, №1. – С. 164-166.
6. Albrecht H.J. On the relationship between electrical ground parameters // Proc. IEEE, 1965. – V. 53, № 5. – P. 544
7. Josephson B., Blomquist A. The influence of moisture in the ground, temperature, and terrain of ground wave propagation in the VHF –band // IRE, 1958. – V. AP-6, № 4. – P. 169-172.
8. Даев Д.С., Зинченко В.С., Черняк Г.Я. Определение влажности пород и расчленение разрезов гидрогеологических скважин по результатам волнового диэлектрического каротажа // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. – 1975. – № 5. – С. 134-140.
9. Тюменцева Е.М. Почвы Иркутской области // Вестник кафедры географии Восточно-Сибирской государственной академии образования. – 2011. – № 3(4). – С. 71-74.
10. Парфентьев П.А., Пертель М.И. Измеритель поверхностного импеданса на СДВ-СВ диапазоны // Низкочастотный волновод «Земля-ионосфера». – Алма-Ата: Гылым, 1991. – С. 133-135.
11. Ангархаева Л.Х. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2002620893. Пакет программ «Импеданс» для решения задач радиоимпедансного зондирования. – М.: Роспатент, 06.06.2002.
12. Башкуев Ю.Б. Электрические свойства природных слоистых сред. – Новосибирск, Изд-во СО РАН, 1996. – 208 с.
13. Кашпровский В.Е. Локальные проводимости почв и их распространение на территории СССР // Геомагнетизм и аэрономия. – 1963. – Т. 3, № 2. – С. 297-308.

Башкуев Юрий Буддич, доктор технических наук, профессор, зав. лабораторией электромагнитной диагностики, Институт физического материаловедения СО РАН, e-mail: buddich@mail.ru

Хантанов Валерий Бажеевич, кандидат физико-математических наук, доцент, лаборатория электромагнитной диагностики, Институт физического материаловедения СО РАН, e-mail: valery433210@rambler.ru

Bashkuev Yuri Buddich, doctor of technical sciences, professor, Head of the Electromagnetic Diagnostics Laboratory, Institute of Physical Material Sciences SB RAS, e-mail: buddich@mail.ru

Khaptanov Valery Bazheevich, candidate of physical and mathematical sciences, researcher, Laboratory of Electromagnetic Diagnostics, Institute of Physical Material Sciences SB RAS, valery433210@rambler.ru

УДК 621.391, 519.688

© **Е.И. Герман, Ш.Б. Цыдыпов**

АЛГОРИТМ ВЕРЛЕ ДЛЯ МНОГОПРОЦЕССОРНЫХ СИСТЕМ

Изложена методика реализации параллельных асинхронных вычислений для моделирования молекулярных систем методом молекулярной динамики.

Ключевые слова: молекулярная динамика, радиальные функции распределения, алгоритм Верле, параллельные вычисления

E.I. Herman, Sh.B. Tsydyпов

VERLET ALGORITHM FOR MULTIPROCESSOR SYSTEMS

Methodology of the implementation of the parallel asynchronous computations for molecular systems modelling by the molecular dynamics method has been set forth.

Keywords: molecular dynamics, radial distribution functions, Verlet algorithm, parallel computing

Компьютерное моделирование в современной физике решает ряд задач, которые непосильно разрешить постановкой натурального эксперимента. Современная физика описывает практически все закономерности макромира в нормальных условиях, а вести исследования в областях низких или высоких температур, давлений проблематично, т.к. нет такой аппаратуры, которая могла бы работать в таких условиях. Поэтому для решения ряда задач научное сообщество прибегает к численному эксперименту, который позволяет смоделировать с достаточной достоверностью физические процессы, протекающие в реальных системах и выявить необходимые закономерности [1].

Современные компьютеры обладают высокими вычислительными способностями, но для наиболее приближенного описания физических систем необходимо моделировать порядка 10^{23} частиц, что на данный момент времени выполнить невозможно. Использование алгоритмов параллельных вычислений позволяет существенно сократить время моделирования. Рассмотрим одну из возможностей адаптации алгоритма Верле моделирования методом молекулярной динамики (МД) под многопроцессорные вычислительные системы.

Метод молекулярной динамики, попросту говоря, является численной реализацией решения уравнений движения Ньютона для множества частиц. Полную силу, действующую на i -й атом, можно представить в форме суммы векторов [2]

$$F_i = - \sum_j^{N-1} \nabla \Phi (ij) \cdot \tag{1}$$

При этом предполагается, что известны координаты центров всех атомов и вид потенциала взаимодействия $\Phi(r)$. Энергия частиц инертного газа, например, может определяться потенциалом Леннарда-Джонса

$$\Phi (r) = 4 \varepsilon \left(\left[\frac{\sigma}{r} \right]^{12} - \left[\frac{\sigma}{r} \right]^6 \right) \tag{2}$$

Если в некоторый момент времени t известны координаты и импульсы всех атомов, то с помощью уравнений Ньютона можно определить траекторию i -го атома на заданном промежутке времени. В случае отсутствия внешних полей его координата и скорость будут иметь вид

$$q_i (t + \Delta t) = v_i (t) \Delta t - \frac{1}{2 m_i} \sum_j^{N-1} \nabla \Phi (ij) (\Delta t)^2 + q_i (t) \tag{3}$$

$$v_i (t + \Delta t) = v_i (t) - \frac{1}{m_i} \sum_j^{N-1} \nabla \Phi (ij) \Delta t \tag{4}$$

Возьмем для примера систему из N частиц инертного газа. Алгоритм Верле позволяет повысить точность итерации моделирования за счет частичного изменения скоростей частиц [3].

Для определения сил, действующих на одну частицу, необходимо определять расстояния до всех остальных $N-1$ частиц. Эта процедура дает наибольшую вычислительную нагрузку. В среде программирования MS Visual Studio имеется компонент Net.Framework BackgroundWorker, с помощью которого возможна организация вычислительных операций в асинхронном фоновом режиме.

Массив координат частиц системы при расчете ускорений представляет собой массив переменных, здесь ускорение i -й частицы напрямую связано с положением любой другой j -й частицы, поэтому прямое разделение подпрограммы расчета ускорений на два и более асинхронных процесса фактически невозможно. Вместе с тем возможно использование одного управляющего компонента BackgroundWorker0 и двух счетных компонентов BackgroundWorker1 и BackgroundWorker2. Тогда схема разделения вычислительных операций одной итерации МД будет представлять следующую последовательность:

1. BackgroundWorker0 обнуляет ускорения на начале текущей итерации, запускает BackgroundWorker1 и BackgroundWorker2 и ожидает событий завершения работы этих компонентов.
2. С использованием компонента BackgroundWorker1 производится расчет ускорений по первым $N/2$ частицам системы, с использованием BackgroundWorker2 – по последним $N/2$ частицам.
3. По завершении выполнения работы асинхронных потоков при помощи BackgroundWorker0 производится расчет ускорений, вызванных силами взаимодействия первых $N/2$ частиц и последних $N/2$ частиц.

Представленная схема использована для двухпроцессорной вычислительной системы. Теоретически прямой расчет ускорений для системы из тысячи частиц влечет за собой 499500 итераций цикла, при использовании предложенной схемы разделения вычислений на один процессор приходится 249500 итераций, что приводит к сокращению времени расчетов примерно в два раза. На практике увеличение скорости вычислений составляет порядка 60%, это связано со спецификой работы операционной системы и неравнозначностью вычислительных ядер процессора.

В качестве сравнительного показателя произведен расчет радиальных функций систем жидкого аргона при температуре 200 К и концентрации частиц $3 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$. Инициализация проводилась из упорядоченной расстановки атомов в узлах кубической решетки.

Функция радиального распределения определяет плотность вероятности обнаружения частиц в сферическом слое dr на расстоянии r от заданной частицы, являющейся центром лабораторной системы координат [4]

$$g_2(r) = \left\langle \frac{1}{\rho N} \sum_{i=1}^N \frac{n_i(r, r + \Delta r)}{4 \pi r^2 \Delta r} \right\rangle. \quad (5)$$

Ниже представлены графики радиальных функций распределения для молекулярных систем из 10000 частиц, полученные путем моделирования стандартным алгоритмом Верле и предложенным алгоритмом с параллельным разделением вычислительных потоков. В обоих случаях моделирование проводилось в течение 20 мин на одинаковых вычислительных системах.

Из рисунка видно, что в случае моделирования классическим алгоритмом Верле описанной системы, двадцати минут не достаточно, для того чтобы система пришла к равновесному состоянию, в вычислительном плане предложенный алгоритм гораздо продуктивнее.

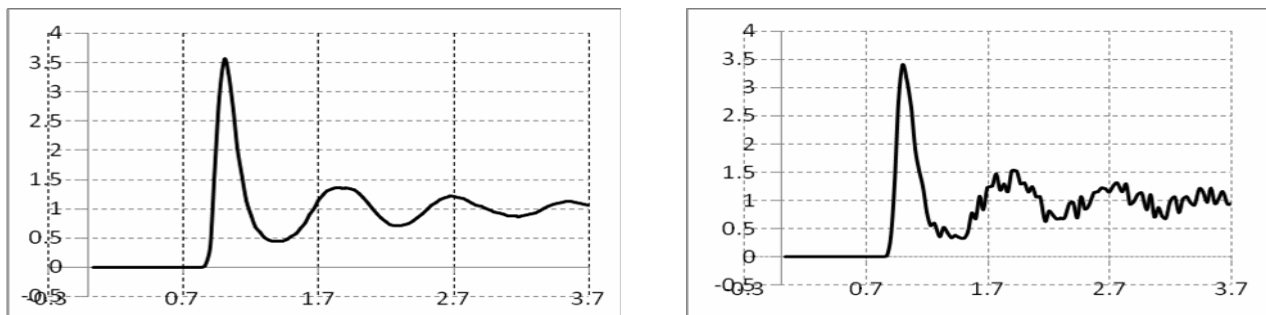


Рис. Радиальные функции распределения, полученные путем моделирования в течение 20 мин системы из 10000 атомов аргона, справа – предложенным алгоритмом, слева – классическим алгоритмом Верле

Предложенная схема применима и для вычислительных комплексов с большим количеством процессоров, для этого необходимо разделение вычислений на большее количество счетных потоков.

Литература

1. Герман Е.И., Цыдыпов Ш.Б. Радиальные функции распределения неравновесных систем // Вестник Бурятского государственного университета. – 2013. – №3. – С. 104-107.
2. Хеерман Д.В. Методы компьютерного эксперимента в физике. – М.: Наука, 1990. – 212 с.
3. Гулд Х., Тобочник Я. Компьютерное моделирование в физике. – М.: Мир, 1990. – 143 с.
4. Мартынов Г.А. Классическая статистическая механика. Теория жидкостей. – Долгопрудный: Интеллект, 2011. – 328 с.

Цыдыпов Шулун Балдоржиевич, доктор технических наук, заведующий кафедрой общей физики, Бурятский государственный университет, e-mail: shulun@bsu.ru

Герман Евгений Иванович, преподаватель, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, e-mail: net-admin@list.ru

Tsydyпов Shulun Baldorzhevich, doctor of technical sciences, Head of Department of General Physics, Buryat State University, e-mail: shulun@bsu.ru

Herman Evgeny Ivanovich, lecturer of general physics chair, Buryat State University, e-mail: net-admin@list.ru

УДК 62-63

© С.Л. Буянтуев, А.С. Кондратенко, С.А. Цыренов

РАСЧЕТ ПРОЦЕССА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАВКИ БАЗАЛЬТА СЕЛЕНДУМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Рассматривается механизм плавления базальта с помощью электромагнитного технологического реактора. Проводится анализ температурных и фазовых превращений сырья при его нагревании вплоть до плавления, а также определение удельных энергозатрат с помощью обобщенной модели термодинамического анализа ТЕРРА.

Ключевые слова: базальтовое сырье, электромагнитный технологический реактор, равновесный состав, температурные и фазовые превращения, определение удельных энергозатрат.

S.L. Buyantuev, A.S. Kondratenko, S.A. Tsyrenov

CALCULATION OF HIGH-TEMPERATURE MELTING BASALT OF THE SELENDUME DEPOSIT

Mechanism of basalt melting with the help of an electromagnetic technological reactor is considered. The analysis of the temperature and phase transformations of the raw materials when heated up to the melting point, and the definition of specific energy consumption by using a generalized model of the thermodynamic analysis of TERRA is conducted.

Keywords: basalt raw materials, electromagnetic technological reactor, equilibrium composition, temperature and phase transformations, definition of specific energy consumption.

Потребность различных отраслей промышленности в теплоизоляционных строительных материалах постоянно возрастает. На сегодняшний день наибольшее применение находят теплоизоляционные материалы на основе минеральных волокон [1]. Для получения силикатных расплавов в минераловатном производстве применяют различные типы плавильных печей, различающиеся по принципу сжигания топлива, зависящего от его вида: шахтные (вагранки), ванны, электродуговые, индукционные. Одним из перспективных направлений в этой области является применение электротермического метода для плавления исходного сырья с целью получения теплоизоляционных волокнистых материалов.

В работе представлены данные по экспериментальному получению расплавов из базальта с применением в качестве плавильного аппарата электромагнитного технологического реактора [2].

Процесс производства минеральных волокон состоит из двух основных стадий – получения гомогенного сырьевого расплава и его раздува в волокна. Для получения расчетно-теоретических и экспериментальных результатов по плавлению базальта с определением оптимальных технологических режимов при получении расплавов и волокон необходимо проведение расчетов процесса высокотемпературной плавки (переработки) рассматриваемого сырья. При изучении механизма плавления сырья с помощью электромагнитного технологического реактора использована среда моделирования в виде компьютерной программы ТЕРРА для расчетов процессов плавления базальта [3].

Описываемый программный комплекс позволяет моделировать предельно равновесные состояния и реализует созданный для него метод и алгоритм расчетов. Для каждого вещества набор свойств должен состоять из его химической формулы, пределов аппроксимации термодинамических функций T_{\min} , T_{\max} , семи коэффициентов для приведенного термодинамического потенциала $\Phi_i(T)$ ($\phi_1 - \phi_i$), стандартной энтальпии образования H_f^0 (298). Каждому индивидуальному веществу, находящемуся в базе данных программного комплекса ТЕРРА, соответствует один или несколько комплектов свойств, в которые помимо перечисленных термодинамических функций входят параметры функций Леннарда-Джонса для расчета теплофизических констант (коэффициенты теплопроводности, вязкости, диффузии) многокомпонентных газовых смесей.

Удельные энергозатраты на процесс термообработки состоят из затрат энергии на нагрев сырья до заданной температуры и плавления, приводящего к химическим превращениям, для установления термодинамического равновесия в системе. Выражение для $Q_{\text{уд}}$ имеет вид:

$$Q_{\text{уд}} = I_{\text{равн}} - I_{\text{исх}}, \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{кг}, \quad (1)$$

где $I_{исх}$ и $I_{равн}$ – полная энтальпия, отнесенная к 1 кг рабочего тела (шихта + окислитель), находящегося в исходном и равновесном (после всех превращений) состояниях.

Для конкретных термодинамических систем значение $I_{равн}$ вычисляют методами химической термодинамики многокомпонентных гетерогенных систем с помощью программы ТЕРРА.

Энтальпия исходного сырья может быть записана выражением:

$$I_{исх} = \Delta H_f^0(T_0)_{исх} + , \quad (2)$$

где $\Delta H_f^0(T_0)_{исх}$ – стандартная теплота образования рабочего тела, $T_0 = 298,15$ К – стандартная температура; $T_{исх}$ – исходная температура процесса, при которой реагенты поступают в зону реакции.

При равенстве $T_{исх} = T_0$, выражение будет иметь вид:

$$I_{исх} = \Delta H_f^0(298)_{исх}. \quad (3)$$

Тогда необходимо по справочным данным определить $I_{исх}$ системы. Для этого производится суммирование энтальпий образования всех компонентов, входящих в состав сырья (базальт, золошлак):

$$\Delta H_f^0(298)_{исх} = \Delta H_f^0(298)_{SiO_2} + \Delta H_f^0(298)_{Al_2O_3} + \Delta H_f^0(298)_{TiO_2} + \Delta H_f^0(298)_{Fe_2O_3} + \Delta H_f^0(298)_{CaO} + \Delta H_f^0(298)_{MgO} + \Delta H_f^0(298)_{Na_2O} + \Delta H_f^0(298)_{K_2O} + \Delta H_f^0(298)_{MnO} + \Delta H_f^0(298)_{P_2O_5} + \Delta H_f^0(298)_{SO_3}.$$

Определяя энтальпию образования компонентов системы по вышеприведенной зависимости получаем значение $I_{исх} = 112074,3$ кДж/кг.

При вычислении $Q_{уд}$ необходимо также учитывать массовые доли входящих в состав компонентов [4].

Итак, исходным материалом является базальт Селендумского месторождения, массовые доли образующих его состав компонентов распределяются следующим образом: $SiO_2 = 0,4812$; $Al_2O_3 = 0,1387$; $TiO_2 = 0,0293$; $Fe_2O_3 = 0,0528$; $FeO = 0,0674$; $CaO = 0,0880$; $MgO = 0,0375$; $Na_2O = 0,0337$; $K_2O = 0,0172$; $P_2O_5 = 0,0078$; $SO_3 = 0,0021$; $MnO = 0,17$.

Определяем $Q_{уд}$ (кВт*ч/кг) и рассчитываем минимально вкладываемую электрическую мощность $P_{эл}$, кВт: результаты термодинамического расчета полной энтальпии $I_{равн}$, количества конденсированной фазы Z (%), а также равновесного состава с помощью программы ТЕРРА представлены на рис. 1 а, б; 2 и табл. 1, 2.

Таблица 1

Зависимость удельных энергозатрат от температуры плавления базальта

| T, °C | 1000 | 1200 | 1400 | 1600 | 1800 | 2000 | 2200 | 2400 | 2600 | 2800 | 3000 |
|---------------------|------|-------|------|------|--------|-------|-------|------|------|-------|------|
| $Q_{уд}$, кВт*ч/кг | 0,40 | 0,685 | 0,98 | 1,37 | 1,71 | 1,874 | 1,96 | 2,07 | 2,16 | 2,32 | 2,76 |
| P, кВт | - | 70,3 | 81,4 | 98,1 | 114,75 | 148,1 | 159,2 | 187 | 200 | 225,9 | 292 |

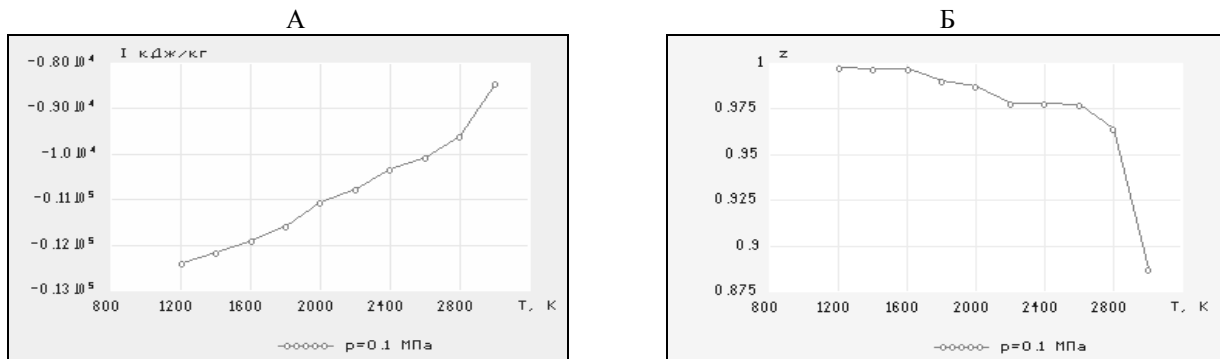


Рис. 1 Полная энтальпия плавления (А) и количество конденсированной фазы (Б) Селендумского базальта

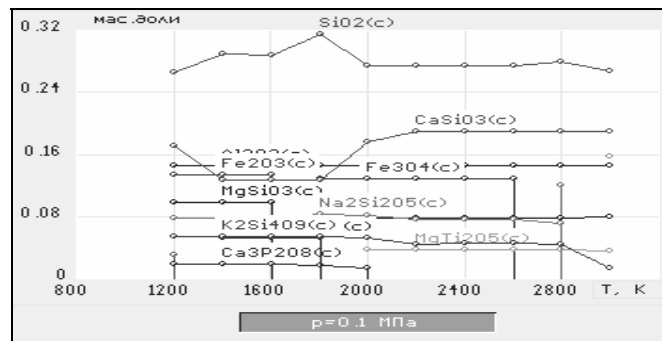


Рис. 2 Состав конденсированной фазы базальта Селендумского месторождения

Как показали расчеты, в конденсированной фазе, в области температур $T=1000-1800^{\circ}\text{C}$ концентрация оксида кремния SiO_2 монотонно возрастает с 26,5 до 31,4%, затем при $T=2000^{\circ}\text{C}$ снижается до 27,4% в связи с ростом концентрации CaSiO_3 и при $T=3000^{\circ}\text{C}$ составляет 26,6%, а оксида алюминия Al_2O_3 остается практически постоянной и составляет 14,4%. Моносиликат кальция CaSiO_3 в интервале температур $1400-1800^{\circ}\text{C}$ уменьшается до 12,6%, что связано с появлением в этом интервале CaTiO_3 (5,2%) и с падением до нуля концентрации TiO_2 . Затем происходит постепенное увеличение концентрации CaSiO_3 и при 2000°C она равна первоначальному значению. Это вызвано тем, что при температуре 2000°C происходит образование MgTi_2O_5 с концентрацией 3,8%, что объясняется появлением при данной температуре CaTiO_3 (1,2%). Концентрация MgSiO_3 – 9,7%, а затем при 1800°C падает до нуля. Это связано с появлением Mg_2SiO_4 . При 2000°C концентрация MgSiO_3 выравнивается и составляет 7,8%. При нагреве до температуры 1600°C наблюдается окисление Fe^{+3} до Fe^{+4} , затем при температуре 2800°C происходит процесс восстановления катиона Fe^{+4} до Fe^{+2} и при 3000°C – его переход в Fe_2SiO_4 , но все же, как следует из состава конденсированных фаз, при 3000°C происходит восстановление 1% Fe. Полученный железный сплав, обладая значительно большей плотностью, чем расплав, собирается на дне плавильного аппарата. Данное превращение становится возможным не только из-за влияния температуры, но и под действием электрического тока (протекающего в расплаве), являющегося мощным восстановителем [5, 6].

Таблица 2

Состав конденсированной фазы базальта Селендумского месторождения

| Температура нагрева, $^{\circ}\text{C}$ | Состав базальта, % | | | | | | | | |
|---|--------------------|-------------------------|-----------------------------------|----------------|------------------|------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | TiO_2 | CaSiO_3 | CaTiO_3 | MgSiO_3 | $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ | $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ |
| 1000 | 26,5 | 14,48 | 13,3 | 3,0 | 17 | - | 9,7 | 5,4 | 7,7 |
| 1200 | 26,5 | 14,48 | 13,3 | 3,0 | 17 | - | 9,7 | 5,4 | 7,7 |
| 1400 | 28,8 | 14,48 | 13,3 | - | 12,5 | 5,2 | 9,7 | 5,4 | 7,7 |
| 1600 | 28,8 | 14,48 | 13,3 | - | 12,5 | 5,2 | 9,7 | 5,4 | 7,8 |
| 1800 | 31,5 | 14,48 | Fe_3O_4 12,8 | - | 12,5 | 5,2 | Mg_2SiO_4 6,8 | 5,4 | 8,2 |
| 2000 | 27,4 | 14,48 | 12,8 | - | 17,5 | - | 7,8 | 5,2 | 8,1 |
| 2200 | 27,4 | 14,48 | 12,8 | - | 19,5 | - | 7,8 | 4,4 | 7,7 |
| 2400 | 27,4 | 14,48 | 12,8 | - | 19,5 | - | 7,8 | 4,5 | 7,6 |
| 2600 | 27,4 | 14,48 | 12,8 | - | 19,5 | - | 7,8 | 4,5 | 7,5 |
| 2800 | 27,8 | 14,48 | FeO 12,0 | - | 19,5 | - | 7,8 | 4,3 | 7,0 |
| 3000 | 26,6 | 14,48 | Fe_2SiO_4 15,7 | - | 19,5 | - | 7,8 | 1,2 | - |

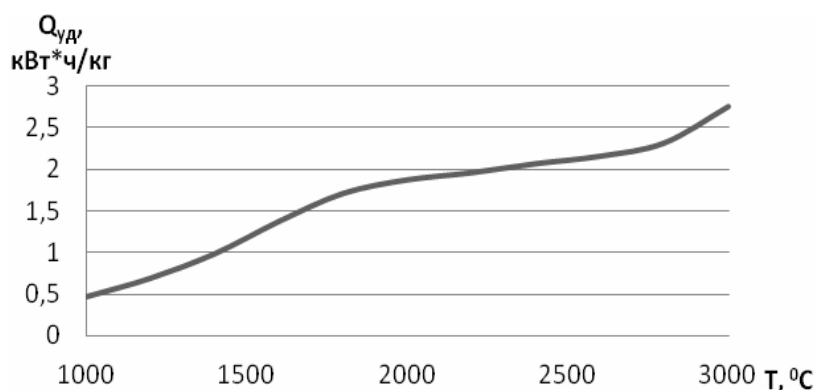


Рис. 3. Температурная зависимость удельных энергозатрат при плавлении базальта

Зависимость удельных энергозатрат от температуры представлена в табл. 1 и на рис. 3.

Таким образом, резюмируя содержание статьи, необходимо отметить, что определены диапазон температур и удельные энергозатраты высокотемпературной переработки (плавки) базальта. Как показал анализ, оптимальный температурный диапазон плавления данных материалов находится в пределе $1600-2200^{\circ}\text{C}$, а удель-

ные энергозатраты в среднем составляют 1,1-1,3 кВт•ч/кг. Из экспериментальных данных следует, что мощность установки в зависимости от состава сырья варьирует от 65 до 200 кВт, при производительности по расплаву равной 150 кг/ч [7]. Данные по мощности электродугового плазменного реактора, вычисленные с помощью термодинамического расчета, согласуются с экспериментальными данными. Так, хорошая текучесть расплава базальта без подшихтовки наблюдалась при температуре 2000°C. Измерение проводилось на выходе струи из летки с помощью оптического инфракрасного пирометра. При этом электрическая мощность реактора при плавлении находилась в интервале 65-200 кВт. Данные по удельным энергозатратам относятся только к расплаву, а потому не включают в себя затраты на скрытую теплоту плавления, работу вспомогательного оборудования и другие факторы.

Литература

1. Попова В.В. Материалы для теплоизоляционных работ. – М.: Наука, 1978. – С. 20-37.
2. Буянтуев С.Л., Малых А.В., Пашинский С.Г., Иванов А.А., Китаев В.В. Патент РФ на изобретение №2432719. Электромагнитный технологический реактор. 27.10.2011 Бюл. №21.
3. Трусов Б.Г. Программный комплекс TERRA для расчета плазмохимических процессов // Матер. 3 межд. симп. по теоретической и прикладной плазмохимии. – Плес, 2002. – С. 217-218.
4. Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. – М.: Металлургия, 1994. – 175 с.
5. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / Г.Б. Сиянцев, Н.А. Ватолин, Б.Г. Трусов, Г.К. Моисеев. – М.: Наука, 1982. – С. 263.
6. Кубасов В.Л., Банников В.В. Электрохимическая технология неорганических веществ. – М.: Химия, 1989. – 288 с.
7. Буянтуев С.Л., Кондратенко А.С. Исследование физико-химических свойств минеральных волокон, полученных с помощью электромагнитного технологического реактора // Вестник ВСГУТУ. – 2013. – №5 (44). – С. 123-129

Буянтуев Сергей Лубсанович, доктор технических наук, профессор, кафедра машиноведения, Бурятский государственный университет, e-mail: buyantuevsl@mail.ru

Кондратенко Анатолий Сергеевич, инженер, кафедра машиноведения, Бурятский государственный университет.

Цыренов Солбон Аюрович, инженер, кафедра машиноведения, Бурятский государственный университет.

Buyantuev Sergei Lubsanovich, doctor of technical sciences, professor, Department of machines, Buryat State University, e-mail: buyantuevsl@mail.ru

Kondratenko Anatoly Sergeevich, engineer, Department of machines, Buryat State University.

Tsyrenov Solbon Ayurovich, engineer, Department of machines, Buryat State University.

УДК 537.534

© Б.И. Михайлов, С.Л. Буянтуев, А.Б. Михайлов, А.Б. Хмелев

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА С ЗАДАННЫМ СО-ВОДОРОДНЫМ ЧИСЛОМ

Рассмотрены особенности получения синтез-газа с заданным СО-водородным числом, а также анализ результатов экспериментов с получением синтез-газа на плазменной газогенераторной установке. Приведены расчетные данные проводимых экспериментов.

Ключевые слова: синтез-газ, плазменная газификация углей, теплофизические параметры, оптимизация процесса газификации.

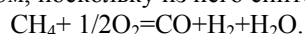
B.I. Mikhailov, S.L. Buyantuev, A.B. Mikhailov, A.B. Khmelev

OBTAINING SYNTHESIS-GAS WITH A GIVEN CO-HYDROGEN NUMBER

The distinctive features of the synthesis-gas production with a given number of CO-hydrogen, as well as the analysis of the results of the experiments to produce synthesis-gas on the plasma gas generator were considered. The calculated data of the experiments are given.

Keywords: Synthesis-gas, plasma gasification of coal, thermal parameters, optimization of the gasification process .

Немецкий химик Ф. Фишер получил, сжигая CH_4 в кислороде, газ, состоящий из монооксида углерода и водорода ($\text{CO}+\text{H}_2$), названный им синтез-газом, поскольку из него синтезируются некоторые вещества:



После удаления воды оставался чистый синтез-газ. Некоторые из генераторных газов по своему составу близки к синтез-газу и отличаются от него наличием примесей и количеством водорода. Поскольку при различных синтезах требуется водорода больше или меньше (табл. 1), то в формулу синтез-газа целесообразно ввести, так называемое СО-водородное число $\gamma = n_{H_2}P_{H_2}/n_{CO}$, равное соотношению молей указанных компонент в синтез-газе.

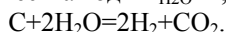
Таблица 1

| Некоторые продукты, получаемые из синтез-газа | | |
|---|--|-------------------------------|
| Наименование продукта | Реакция получения | Необходимое значение γ |
| Метанол | $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$ | 2 |
| Уксусная кислота | $2CO + 2H_2 \rightarrow CH_3COOH$ | 1 |
| Этиленгликоль | $2CO + 3H_2 \rightarrow CH_2(OH)CH_2OH$ | 1,5 |
| Уксусный ангидрид | $4CO + 4H_2 \rightarrow (CH_3CO)_2O + H_2O$ | 1 |
| Этанол | $2CO + 4H_2 \rightarrow CH_3CH_2OH + H_2O$ | 2 |
| Этилен | $2CO + 4H_2 \rightarrow CH_3CH_2 + 2H_2O$ | 2 |
| Моторное топливо: | | |
| Алканы по Фишеру — Тропшу | $nCO + (2n+1) H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$ | $2 + \frac{1}{n}$ |
| Алкены по Фишеру — Тропшу | $2nCO + nH_2 \rightarrow C_nH_{2n} + nCO_2$ | 0,5 |

Наиболее чистым и близким по составу к синтез-газу является генераторный газ, получаемый при пароплазменной газификации угля [2]. Второй по качеству генераторный газ получается при автотермической газификации угля с парокислородным дутьем. Синтез-газ с числом $\gamma = 1$ легко получается в результате пароплазменной газификации чистого углерода по реакции:



т.е. когда используется один моль воды $n_{H_2O}=1$ и один моль углерода $n_c=1$, что дает $\gamma = n_{H_2}/n_{CO}=1$. При использовании двойного количества воды $n_{H_2O}=2$, образуется только углекислота и два моля водорода:



т.е. при $n_{H_2O} = 2$ число $\gamma = \infty$.

Проведение реакции (1): $C + n_{H_2O} \cdot H_2O$ при значениях

$n_{H_2O} = 3/2; 7/4; 15/8; 5/4$ дает:

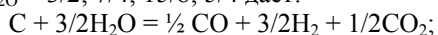


Таблица 2

Значение СО-водородного числа γ в зависимости от числа молей воды в уравнении конверсии (1)

| | | | | | | |
|---------------------------|---|-------|-----|-----|------|----------|
| $\gamma = n_{H_2}/n_{CO}$ | 1 | 1,666 | 3 | 7 | 15 | ∞ |
| n_{H_2O} | 1 | 1,25 | 1,5 | 1,7 | 1,87 | 2 |

На рис. 1 эта зависимость представлена в виде графика, что более удобно для пользования. При $\gamma_{\text{треб}} < 1$ требуемая смесь получается путем увеличения молей СО в смеси до значения $n_{CO}=1/\gamma_{\text{треб}}$. Если число молей H_2 в исходном синтез-газе больше единицы за счет наличия его в составе газифицируемого угля [2], то количество воды на конверсию корректируется с помощью того же графика.

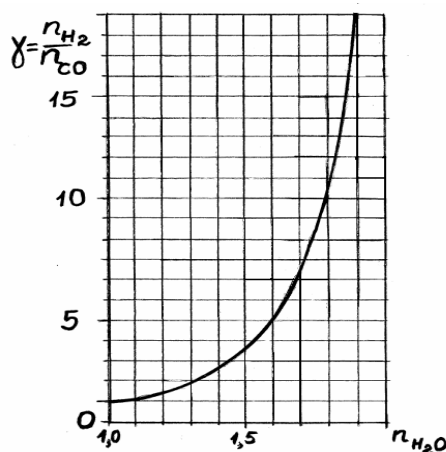


Рис. 1. Зависимость требуемого числа $\gamma_{\text{треб}}$ от числа молей воды в процессе конверсии синтез-газа при $\gamma_{\text{треб}} > 1$

За прошедшее столетие разработано несколько технологий получения синтез-газа – методы Лурги, Винклера и др. Однако установки, работающие по этим принципам, требуют больших капитальных вложений и не соответствуют современным требованиям экологической безопасности. Одной из возможностей получения синтез-газа с заданным СО-водородным числом, снижения экологической нагрузки и уменьшения капитальных вложений является применение для термической обработки угля низкотемпературной плазмы. Практическая ценность плазмы при температуре 3000 К и более экспериментально доказана в трудах многих исследователей как в России, так и за рубежом [3-5]. Применение генераторов плазмы в котлах ТЭС для розжига и поддержания горения пылеугольного факела с предварительной электротермической подготовкой и частичной газификацией угля позволяет снизить концентрацию вредных, канцерогенных выбросов в дымовых газах, уменьшить недожог топлива и повысить к.п.д. котлоагрегатов.

Технологии комплексной и плазменно-паровой газификации углей являются экологически чистым способом получения горючего газа с возможностью варьировать процентное содержание в нем оксида углерода и водорода. Исследования процесса газификации угля в потоке плазмы проводились на плазменной установке, указанной на рис. 2. При создании экспериментальной установки был использован модульный принцип, т.е. конструктивно установка поделена на несколько модулей или секций (камер). Важным является вертикальное расположение модулей, где происходят процессы массо- и теплообмена между твердыми частицами сырья и газовым теплоносителем. Вертикальное расположение модулей дает ряд технологических и конструктивных преимуществ:

1. Малые габаритные размеры.
2. Отсутствие зон, где могут скапливаться частицы твердого топлива.
3. Равномерное распределение частиц твердого топлива по сечению камер, что облегчает процесс массо- и теплообмена между теплоносителем (газифицирующим агентом) и частицами топлива.
4. Универсальность. Данная установка путем замены либо исключения модулей может быть приведена к аллотермическому либо алло-автотермическому типу.

На экспериментальной установке по комплексной переработке углей производились следующие работы:

1. Отработка всех этапов технологического процесса.
2. Освоение работы аппаратов и узлов и отработка их конструкции.
3. Отработка оптимальных технологических режимов переработки сырья и получение целевого продукта – горючего газа.

Исследования работы плазменного газификатора в автотермическом режиме проводятся на газификаторе аллотермического типа, в котором помимо основного реактора введен дополнительный муфельный модуль для увеличения степени газификации твердого топлива.

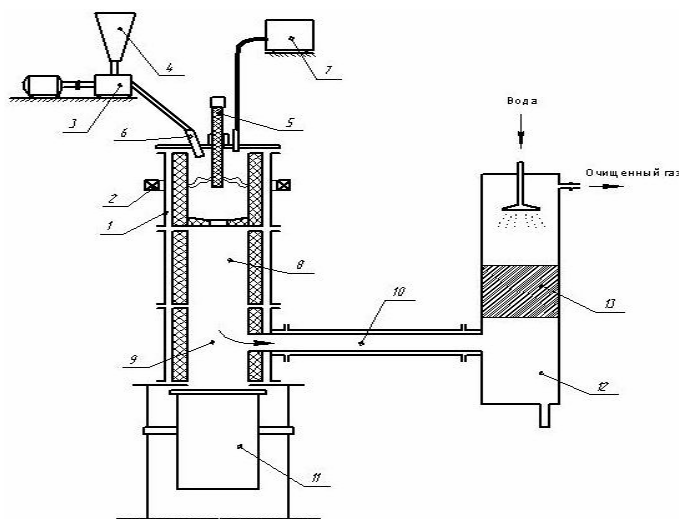


Рис. 2. Плазменный модульный газификатор:

- 1 – реактор; 2 – магнитная катушка; 3 – дозатор; 4 – бункер сырья; 5 – катод; 6 – эжектор; 7 – парогенератор; 8 – камера муфеля; 9 – камера разделения; 10 – труба вывода газа; 11 – шлакоосборник; 12 – скруббер; 13 – фильтр

Твердое мелкозернистое (размер частиц до 1 мм) топливо из бункера сырья 4 поступает в дозатор 3. Далее топливо подается в эжектор 6, где смешивается с газовым транспортирующим агентом, и смесь поступает в плазменный реактор 1. В реакторе топливо газифицируется, и смесь из газа и оставшихся от реакции твердых частиц поступает в муфельную зону 8 и камеру разделения 9. Крупные частицы под действием силы тяжести падают в шлакоосборник 11, а более мелкие вместе с газом выносятся через трубу 10 в скруббер 12. В скруббере с помощью фильтра 13 и потока воды газ очищается от твердых частиц и выводится из установки. Помимо этого возможен вариант газификации с вводом водяного пара в реактор, вырабатываемого парогенератором 7.

В установке используется коаксиальный плазменный реактор постоянного тока с магнитным удержанием электрической дуги [5]. На ней возможно получение синтетического газа с различными концентрациями составляющих и, следовательно, теплотой сгорания. Это зависит в большей степени от состава применяемых для газификации углей, а также от режимов работы установки. Суть исследований заключается в определении оптимальных технологических параметров установки для конкретного сорта угля. При этом характеристики используемого угля считаются постоянными.

Рассмотрим экспериментальные данные. Например, в качестве сырья был использован уголь Тугнуйского месторождения Бурятии со следующими характеристиками: Влажность $W_p=14,0\%$, зольность $A=19,4\%$, выход летучих веществ $V_f=45,0\%$. Состав угля на сухую массу представлен в табл. 3.

Таблица 3

Состав угля в мас. % (на сухую массу)

| Органическая часть угля, мас. % | | | | | Минеральная часть угля, мас. % | | | |
|---------------------------------|------|-----|-----|------|------------------------------------|--|----------|------------------------------------|
| C | O | H | N | S | SiO ₂ +TiO ₂ | Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ | CaO+ MgO | K ₂ O+Na ₂ O |
| 61,7 | 13,2 | 4,1 | 1,2 | 0,39 | 11,34 | 6,28 | 1,51 | 0,28 |

Эксперименты проводились при мощности реактора 15-100 кВт, что соответствует силе тока в дуге 100-250 А при напряжении на ней 150-400 В. Целью экспериментов было определение зависимости состава получаемого синтез-газа от режимов работы установки.

На первом этапе исследований была поставлена задача выяснения влияния атмосферного воздуха на состав и качество получаемого синтез-газа, прошедшего обработку в низкотемпературной плазме. Воздух и уголь подавались вместе в плазменный реактор. В каждом последующем опыте изменяли количество поданного воздуха в реактор от 5 до 25 кг/ч при постоянном расходе угля, равном 50 кг/ч. При выражении этих величин в соотношениях воздух/уголь расход реагентов изменялся в пределах от 1/10 до 1/2. Результаты экспериментов показаны в табл. 4.

Во второй серии экспериментов в плазменный реактор дополнительно подавался водяной пар в количестве 5 кг, фиксированные расходы угля и пара выбраны в связи с необходимостью обеспечения условий устойчивой работы электродугового реактора.

Состав газа в большей степени представлен водородом и оксидом углерода, суммарное содержание которых в пределах 70,3-87,5% (табл. 5). Количество экспериментов не так велико, чтобы построить кривые. Но тем не менее по экспериментальным данным видно, что при добавлении водяного пара увеличивается объем горючих компонентов и снижается содержание балластов. С увеличением расхода подводимого воздуха объемная доля азота воздуха возрастает, что сопровождается соответствующим понижением теплотворной способности синтез-газа. Подача водяного пара позволила увеличить содержание горючих веществ и, как следствие, поднять энергетическую ценность получаемого синтез-газа в среднем на 85,3 ккал/нм³.

Таблица 4

Состав синтез-газа при использовании в качестве окислительного агента воздуха

| Содержание компонентов, об. % | Расход воздуха (расход воздуха, выраженный в отношении к расходу угля, кг/кг), кг/ч | | | | |
|-------------------------------|---|----------|----------|----------|----------|
| | 5 (0,1) | 10 (0,2) | 15 (0,3) | 20 (0,4) | 25 (0,5) |
| H ₂ | 50,5 | 48,5 | 43,3 | 40,9 | 37,1 |
| CO | 33,1 | 33,7 | 35,5 | 36,2 | 37,7 |
| N ₂ | 11,8 | 13 | 16,8 | 20,2 | 21,3 |
| CH ₄ | 1,1 | 1 | 0,7 | 0,3 | 0,3 |
| C ₂ H ₂ | 0,6 | 0,6 | 0,4 | 0,3 | 0,2 |
| CO ₂ | 1,3 | 1,5 | 1,8 | 1,1 | 1,9 |
| O ₂ | 1,6 | 1,7 | 1,5 | 1 | 1,5 |
| CO+H ₂ | 83,6 | 82,2 | 78,8 | 77,1 | 74,8 |
| Q, ккал/нм ³ | 2467,26 | 2425,42 | 2298,51 | 2212,74 | 2149,45 |

Таблица 5

Состав синтез-газа при использовании в качестве окислительного агента воздуха и пара

| Содержание компонентов, об. % | Расход воздуха (расход воздуха, выраженный в отношении к расходу угля, кг/кг), кг/ч | | | | |
|-------------------------------|---|----------|----------|----------|----------|
| | 5 (0,1) | 10 (0,2) | 15 (0,3) | 20 (0,4) | 25 (0,5) |
| H ₂ | 50,6 | 47,2 | 44,8 | 40,8 | 35,5 |
| CO | 36,9 | 35,4 | 35,6 | 33,6 | 34,8 |
| N ₂ | 9 | 11,7 | 13,2 | 19 | 22,6 |
| CH ₄ | 1,3 | 1,8 | 2 | 1,8 | 2 |
| C ₂ H ₂ | 0,3 | 0,4 | 0,4 | 0,5 | 0,4 |
| CO ₂ | 1,1 | 1,9 | 2,4 | 2 | 2,7 |
| O ₂ | 0,8 | 1,6 | 1,6 | 2,3 | 2 |
| CO+H ₂ | 87,5 | 82,6 | 80,4 | 74,4 | 70,3 |
| Q, ккал/нм ³ | 2569,47 | 2490,08 | 2451,45 | 2281,49 | 2187,56 |

*расход пара постоянный, 5 кг.

Полученный в экспериментах синтез-газ имеет высокое процентное содержание горючих веществ, и его калорийность, в зависимости от соотношения угля и воздуха, колеблется в пределах 2150-2450 ккал/нм³.

Экспериментальные данные позволяют выбрать приемлемое соотношение воздух/уголь. Наиболее предпочтительными являются соотношения 3:10 и 4:10, так как в таком режиме получен синтез-газ с относительно низким содержанием балласта и высокой теплотворной способностью. Получение синтез-газа с калорийностью менее 2000 ккал/нм³ является экономически менее целесообразным, в случаях же выбора соотношения меньше 4:10 влечет за собой снижение степени газификации угля и, как следствие, уменьшение объема получаемого синтез-газа.

В третьей серии экспериментов было изучено влияние водяного пара на состав получаемого синтез-газа. Соотношение расходов угля и воздуха в этих экспериментах было фиксированным. В плазменный реактор поступали уголь и воздух в количестве 50 и 25 кг/ч соответственно. Количество пара варьировалось в пределах 5-25 кг/ч.

Результаты экспериментов приведены в таблице 6, из которых видно, что при достижении соотношения пара к углю 3:10 объемное содержание горючих компонентов и теплотворная способность синтез-газа достигают максимума.

Таблица 6

Состав синтез-газа при использовании
в качестве окислительного агента воздуха и пара

| Содержание компонентов, об. % | Расход пара (расход пара, выраженный в отношении к расходу угля, кг/кг), кг/ч | | | | |
|-------------------------------------|---|----------|----------|----------|----------|
| | 5 (0,1) | 10 (0,2) | 15 (0,3) | 20 (0,4) | 25 (0,5) |
| H ₂ | 39,6 | 41,5 | 43,7 | 41,6 | 35,8 |
| CO | 29,5 | 29,8 | 29,1 | 30,2 | 29,4 |
| N ₂ | 22 | 19,6 | 18,5 | 20 | 24,8 |
| CH ₄ | 2,3 | 2,1 | 2,3 | 2 | 2,3 |
| C ₂ H ₂ | 0,5 | 0,6 | 0,4 | 0,5 | 0,4 |
| CO ₂ | 4,9 | 5 | 4,8 | 4,2 | 4,2 |
| O ₂ | 1,2 | 1,4 | 1,2 | 1,5 | 3,1 |
| CO+H ₂ + CH ₄ | 71,4 | 73,4 | 75,1 | 73,8 | 67,5 |
| Q, ккал/нм ³ | 2168,73 | 2220,67 | 2251,18 | 2215,85 | 2056,8 |

Как оказалось, дальнейшее увеличение расхода пара приводит к снижению теплотворной способности синтез-газа, что связано с общим падением температуры в зоне реакции до 700 К. Исходя из этого, можно заключить, что оптимальным соотношением реагентов уголь:воздух:пар, позволяющим получить синтез-газ с наибольшим содержанием горючих элементов, в данном случае является соотношение 10:4:3.

В проводимых экспериментах не учитываются многие факторы, степень влияния которых пока еще остается неустановленной. Наибольший интерес представляет температура, поскольку от нее в большей степени зависит результат газификации. Температура в камере плазменного реактора зависит от силы тока в дуге, а также от величины расхода реагентов и их температуры. Однако сама по себе является инерционной величиной, и маловероятно, что в пределах реактора изменяется значительно, поэтому в теоретических расчетах она принимается независимой от прочих условий.

Ниже представлены результаты расчетов для плазменной газификации углей. Расчеты проводились с применением программы расчета химического и фазового равновесия многокомпонентных систем «ТЕРРА». Первоначально было определено влияние воздуха на состав горючих компонентов в общем объеме синтез-газа (рис. 3 и 4).

На рис. 3 видно, что концентрация горючих компонентов (CO+H₂+CH₄) увеличивается с ростом температуры процесса, и при температуре 1200 К она составляет 52% газовой фазы и затем мало изменяется.

На рис. 4 видно, что процесс газификации начинается при температуре около 1000 К. При этом происходит снижение в общем объеме диоксида углерода (CO₂) и паров воды. Концентрация азота составляет около 47%.

По результатам расчетов можно сделать вывод, что плазменная газификация Тугнуйского угля при использовании в качестве окислительного агента воздуха дает на выходе синтез-газ с процентным содержанием горючих компонентов около 52%, но с очень большим содержанием азота (около 47%).

Результаты расчетов с учетом наличия пара представлены на рис. 5 и 6. Особо следует отметить изменение удельных энергозатрат при паровой плазменной газификации угля в диапазоне температур 800-2000 К. Процесс идет в основном с поглощением теплоты, необходимой для разложения пара, а при воздушной плазменной газификации до 1650 К – с образованием дополнительно производимой теплоты, вследствие окисления углерода и других компонентов. Затем подводимая к системе теплота начинает все больше расходоваться на нагрев рабочей смеси, а не на образование горючих компонентов.

Из анализа данных видно, что максимальный суммарный выход горючих компонентов при воздушной плазменной достигается при температуре 1200 К, а в случае паровой – при 800 К. Также в равновесном составе газовой фазы при воздушной плазменной газификации угля в основном преобладает оксид углерода, а при паровой значительную долю составляет водород. Таким образом, из проведенных выше расчетов видно, что при паровой плазменно-термической обработке угля получается наиболее качественный синтез-газ с наименьшим содержанием балластов.

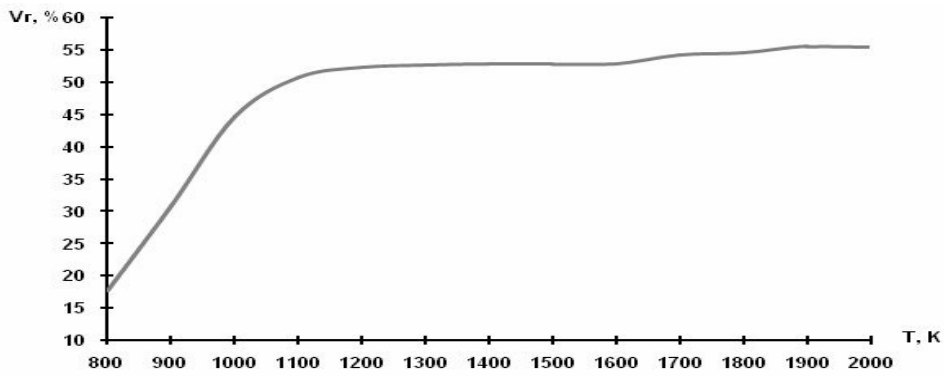


Рис. 3. Зависимость выхода горючих от температуры при воздушной плазменной газификации Тугнуйского угля

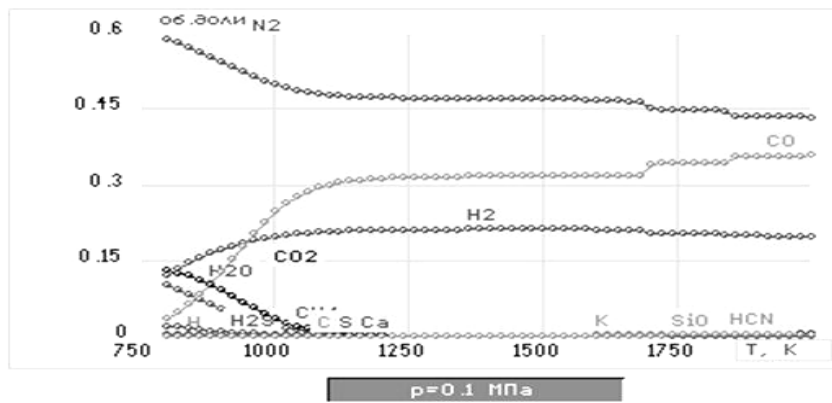


Рис. 4. Равновесный состав газовой фазы при воздушной плазменной газификации Тугнуйского угля

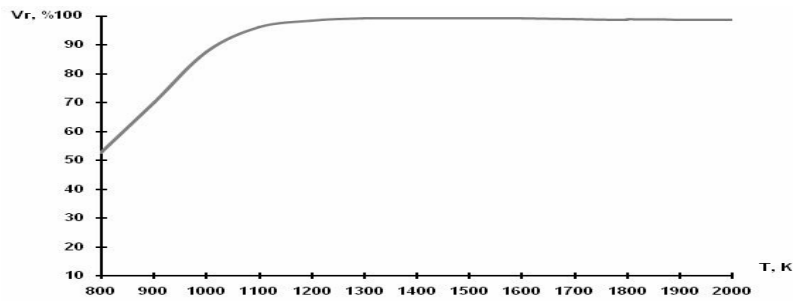


Рис. 5. Зависимость концентрации горючих компонентов от температуры при паровой плазменной газификации Тугнуйского угля

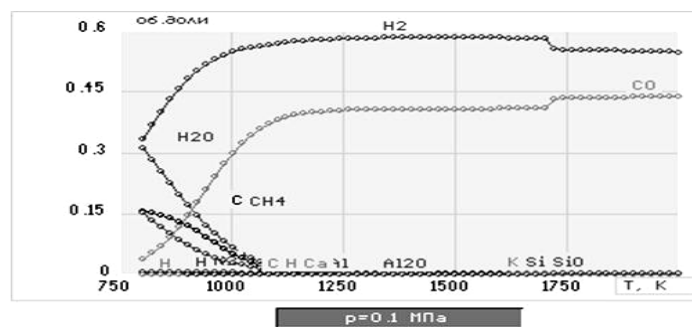


Рис. 6. Равновесный состав газовой фазы при воздушной пароплазменной газификации Тугнуйского угля

Таким образом, проведенный процентный расчет состава синтез-газа при использовании в качестве окислительного агента воздуха и пара согласуются с заданным СО-водородным числом γ в случае паровой плазменно-термической обработки угля с выходом наиболее качественного синтез-газа с наименьшим содержанием балластов при объемном содержании $H_2:CO=1,5/1$.

Литература

1. Лебедев Н.И. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1971. – 840 с.
2. Георгиев И., Михайлов Б.И. Влияние температуры и состава среды на энергозатраты при плазменной газификации бурых углей различного качества // Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук. – 1967. – №4.- С. 83-89.
3. Электродуговые плазмотроны и перспективность применения низкотемпературной плазмы в энергетике // Высокотемпературные течения и теплообмен / М.Ф. Жуков, А.С. Аньшаков, В.П. Лукашов, В.С. Перегудов. – Новосибирск: ИТФ СО АН СССР, 1990. – С. 3-46.
4. Применение плазменных пылеугольных горелок для снижения вредных выбросов и повышения технико-экономических показателей котлоагрегата типа ТПЕ85 Улан-Удэнской ТЭЦ-2 / Буянтуев С.Л. и др. // Энергетика. – 2003. – № 3. – С. 13-15.
5. Буянтуев С.Л., Цыдыпов Д.Б., Старинский И.В. Исследование термической обработки углей в плазменном реакторе для получения полукокса-сорбента // Вестник Бурятского государственного университета. – 2001.

Михайлов Борис Иванович, доктор физико-математических наук, Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск.

Буянтуев Сергей Лубсанович, доктор технических наук, профессор, кафедра машиноведения, Бурятский государственный университет, e-mail: buyantuevsl@mail.ru

Михайлов Алексей Борисович, научный сотрудник, Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск.

Хмелев Андрей Борисович, аспирант, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления.

Mikhailov Boris Ivanovich, doctor of physical and mathematical sciences, Institute of Theoretical and Applied Mechanics, Novosibirsk SD RAS.

Buyantuev Sergei Lubsanovich, doctor of technical sciences, professor, Department of machines, Buryat State University, e-mail: buyantuevsl@mail.ru

Mikhailov Alexei Borisovich, researcher, Institute of Theoretical and Applied Mechanics, Novosibirsk SD RAS.

Khmelev Andrei Borisovich, postgraduate, East-Siberian State University of Technology and Management.

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

| | |
|--|----|
| <i>Тушинова Ю.Л., Базарова Ц.Т., Базаров Б.Г.</i> Фазовые соотношения в системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Er, Lu}$) | 3 |
| <i>Хумаева Т.Г., Хамаганова Т.Н.</i> Система $\text{Li}_2\text{O-ZnO-B}_2\text{O}_3$ | 6 |
| <i>Delgerjargal A., Battsengel B., Oyunjargal J., Delgertsetseg B., Ganzorig C.</i> Optical and electrochemical behavior of transparent glass electrodes coated with $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ and In_2O_3 thin films | 8 |
| <i>Tserenkhand B., Sanjaasuren R., Solongo P.</i> Composition of some iron ores and possibility to use them in the cement production (western region of Mongolia) | 12 |
| <i>Цэрэнханд Б., Баяраа Б., Долмаа Г.</i> Химический и минералогический состав некоторых глин Убснурского аймака (Монголия) | 17 |
| <i>Erdenechimeg D., Oyun B., Solongo P., Maralmaa B.</i> Influence of sulphite ions on kinetics of gold anode dissolution in alkaline and acid thiourea solutions | 21 |
| <i>Шаулина Л.П., Ермакова Т.Г., Кузнецова Н.П., Прозорова Г.Ф.</i> Концентрирование ионов золота комплексообразующими сорбентами на основе 1-винил-1,2,4-триазола | 24 |
| <i>Дашинамжилова Э.Ц.</i> Получение железосодержащего алюмосиликатного катализатора из монтмориллонитовой глины и гидроксокомплексов железа | 27 |
| <i>Бадмаева С.В.</i> Поверхностные электрические свойства монтмориллонита в водной среде | 29 |
| <i>Сухарев Ю.И., Ларионов Л.П., Аналикова И.Ю., Лебедева И.Ю., Ковалёва И.В., Кузьмина Н.В., Тарамина Е.В., Кузнецов А.Л.</i> Эволюционные процессы структурирования гелей оксигидратов тяжёлых металлов. Каустики лагранжевых отображений гелевой оксигидратной магнитной жидкости железа | 31 |
| <i>Сухарев Ю.И., Ларионов Л.П., Аналикова И.Ю., Лебедева И.Ю., Ковалёва И.В., Кузьмина Н.В., Тарамина Е.В., Кузнецов А.Л.</i> Исследования несовершенных коллоидных многогранных структур | 44 |
| <i>Сухарев Ю.И., Ларионов Л.П., Аналикова И.Ю., Лебедева И.Ю., Ковалёва И.В., Кузьмина Н.В., Тарамина Е.В., Кузнецов А.Л.</i> Антимикробные свойства некоторых оксигидратов d- и f-элементов на фоне включений углерода | 57 |
| <i>Будагаева В.Г., Бархутова Д.Д., Доржиева С.Г.</i> Минералообразование в микробных матах термальных источников Байкальской рифтовой зоны | 65 |
| <i>Абидуева Е.Ю., Суворова В.А., Хахинов В.В., Лисин Ванг, Джингу Ли</i> Гидрохимические показатели и распространение бактерий-деструкторов в минеральных озерах Монгольского плато | 68 |
| <i>Басагаев С.Б., Батоболотова Б.Б., Намсараев З.Б.</i> Динамика изменений температуры в содово-соленом оз. Хилганта (юго-восточное Забайкалье) | 71 |
| <i>Абидуева Е.Ю., Дагурова О.П., Гаранкина В.П., Самбуева Г.Б.</i> Сезонные изменения физико-химических и микробиологических показателей озера Гусиное (западное Забайкалье) | 74 |
| <i>Дамбинова Е.Ц., Банзарацзева Т.Г., Бархутова Д.Д., Хахинов В.В.</i> Физико-химическая характеристика холодного источника Буксыхен (Северное Прибайкалье) | 76 |
| <i>Базаров С.М., Павлов И.А., Гаранкина В.П.</i> Гидрохимическая и микробиологическая характеристика р. Хараа (Монголия) | 78 |
| <i>Устинова О.В., Будагаева В.Г.</i> Развитие цианобактериальных матов и концентрации хлорофилла <i>a</i> в термальных источниках Алла и Уро (Бурятия) в зависимости от температуры | 81 |
| <i>Дагурова О.П., Гаранкина В.П., Зайцева С.В., Дамбаев В.Б., Басагаев С.Б.</i> Оценка гидрохимических и микробиологических показателей воды прибрежной зоны оз. Байкал | 83 |
| <i>Эрдынеева Е.Б., Лаврентьева Е.В., Раднагуруева А.А.</i> Протеолитическая активность бактерий соленых озер пустыни Бадаин Жаран (Внутренняя Монголия, Китай) | 86 |

ФИЗИКА

| | |
|---|-----|
| <i>Беломестных В.Н., Теслева Е.П.</i> Акустические и упругие свойства сплава Cu_3Au в интервале температур 300...725 К | 89 |
| <i>Беломестных В.Н., Соболева Э.Г.</i> Коэффициенты Пуассона кристалла оксида меди при изменении температуры и давления | 94 |
| <i>Анахин В.Д.</i> Динамическое моделирование волновой асимметрии | 98 |
| <i>Щербаченко Л.А., Танаев А.Б., Цыдыпов Ш.Б., Безрукова Я.В., Бузунова М.Ю., Барышников С.С.</i> Диэлектрическая дисперсия в механоактивированных мелкодисперсных гетерогенных системах | 100 |
| <i>Танаев А.Б., Щербаченко Л.А., Цыдыпов Ш.Б., Безрукова Я.В., Бузунова М.Ю., Барышников Д.С., Ежова Л.И., Афанасов С.В.</i> Низкочастотные релаксационные процессы в неупорядоченных структурах | 104 |
| <i>Насонов А.Д., Языкова Е.А., Тупикова Л.Н., Голубь П.Д., Терещенко Т.В., Бетеньков Ф.М.</i> Влияние кислотной среды на физико-механические свойства полимерных материалов медицинского назначения | 109 |
| <i>Иванов И.А., Ербахаяев В.О., Иванова О.А.</i> Работа габрионных конструкций в условиях Севера | 111 |
| <i>Сангадиев С.Ш., Сыдыков Б.С., Сандитов Д.С.</i> Взаимосвязь температуры стеклования и параметров уравнения Вильямса – Ландела – Ферри | 117 |
| <i>Дармаев М.В., Мантатов В.В., Сандитов Д.С.</i> Критическое растяжение межатомной связи в аморфных веществах под действием теплового давления и механического напряжения | 122 |
| <i>Сыдыков Б.С., Сандитов Д.С.</i> Критерий плавления Линдемана и переход стекло – жидкость | 126 |
| <i>Бадмаев С.С., Мункуева С.Б., Сандитов Д.С.</i> О механизме смещения мостикового атома в процессе вязкого течения стеклообразующих расплавов и стекол | 130 |
| <i>Сыдыков Б.С., Машанов А.А., Сандитов Д.С.</i> Применение правила Баркера к неорганическим стеклам | 133 |
| <i>Сандитов Б.Д., Дармаев М.В., Сандитов Д.С.</i> Коэффициент Пуассона и упругие модули многокомпонентных оптических стекол | 136 |
| <i>Романов Н.А., Номоев А.В., Жаркова Г.М.</i> Полимерно-дисперсные жидкие кристаллы, допированные наночастицами Ag, Cu, Si | 139 |
| <i>Раднаев Б.Р., Номоев А.В., Балданов Б.Б.</i> Атомно-силовая микроскопия полимеров с нанопорошком диоксида кремния | 146 |
| <i>Калашиников С.В., Номоев А.В., Романов Н.А.</i> Метод акустической дифференциации наночастиц по размерам: современное состояние, численное обоснование | 150 |
| <i>Башкуев Ю.Б., Хаптанов В.Б.</i> Электрические свойства черноземных почв аларской степи | 156 |
| <i>Герман Е.И., Цыдыпов Ш.Б.</i> Алгоритм Верле для многопроцессорных систем | 160 |
| <i>Буянтуев С.Л., Кондратенко А.С., Цыренов С.А.</i> Расчет процесса высокотемпературной плавки базальта Селендумского месторождения | 162 |
| <i>Михайлов Б.И., Буянтуев С.Л., Михайлов А.Б., Хмелев А.Б.</i> Получение синтез-газа с заданным со-водородным числом | 165 |

CONTENTS

CHEMISTRY

| | |
|---|----|
| <i>Tushinova Yu.L., Bazarova Ts.T., Bazarov B.G.</i> Phase relations in $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (Ln = Nd, Sm, Er, Lu) systems | 3 |
| <i>Khumaeva T.G., Khamaganova T.N.</i> $\text{Li}_2\text{O-ZnO-B}_2\text{O}_3$ system | 6 |
| <i>Дэлгэржаргал А., Баттсэнгэл Б., Оюунжаргал Ж., Дэлгэрцэцэг Б., Ганзориг С.</i> Оптическое и электрохимическое поведение электродов из прозрачного стекла, покрытых тонкими пленками $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ и In_2O_3 | 8 |
| <i>Цэрэнханд Б., Санжаасурен Р., Солонго П.</i> Состав некоторых железных руд и возможность их использования в производстве цемента (западный регион Монголии) | 12 |
| <i>Tserenkhand B., Bayarmaa B., Dolmaa G.</i> Chemical and mineralogical composition of some clays in Uvsnuur aimak (Mongolia) | 17 |
| <i>Эрдэнэчимег Д., Оюун Б., Солонго П., Маралмаа Б.</i> Влияние ионов сульфита на кинетику анодного растворения золота в щелочном и кислотном растворах тиомочевины | 21 |
| <i>Shaulina L.P., Ermakova T.G., Kuznetsova N.P., Prozorova G.F.</i> Concentration of gold ions with complexing sorbents on the basis of 1-vinyl-1,2,4-triazole | 24 |
| <i>Dashinamzhiлова E.Ts.</i> Obtaining iron-aluminosilicate catalyst from monmorillonite clay and iron hydroxocomplexes | 27 |
| <i>Badmaeva S.V.</i> Surface electric properties of montmorillonite in the aqueous medium | 29 |
| <i>Sukharev Yu.I., Larionov L.P., Apalikova I.J., Lebedeva I.J., Kovaleva I.V., Kuzmina N.V., Taramina E.V., Kuznetsov A.L.</i> Evolutionary structuring process oxyhydrates gels of heavy metals. Lagrangian mappings' caustics in oxyhydrate magnetic liquid iron | 31 |
| <i>Sukharev Yu.I., Larionov L.P., Apalikova I.J., Lebedeva I.J., Kovaleva I.V., Kuzmina N.V., Taramina E.V., Kuznetsov A.L.</i> Studies of the imperfect colloidal multifaceted structures | 44 |
| <i>Sukharev Yu.I., Larionov L.P., Apalikova I.J., Lebedeva I.J., Kovaleva I.V., Kuzmina N.V., Taramina E.V., Kuznetsov A.L.</i> Antimicrobial properties of some oxyhydrates d- and f-elements against the background of carbon inclusions | 57 |
| <i>Budagaeva V.G., Barkhutova D.D., Dorzhieva S.G.</i> Mineral formation in the thermal springs microbial mats of the Baikal rift zone | 65 |
| <i>Abidueva E.Yu., Suvorova V.A., Khakhinov V.V., Lixing Wang, Jingyu Li</i> Hydro-chemical parameters and distribution of bacteria-destructors in some mineral lakes of the Mongolian plateau | 68 |
| <i>Basagaev S.B., Batobolotova B.B., Namsaraev Z.B.</i> Dynamics of temperature changes in soda-saline Lake Khilganta (south-eastern Zabaikalie) | 71 |
| <i>Abidueva E.Yu., Dagurova O.P., Garankina V.P., Sambueva G.B.</i> Seasonal changes of the physico-chemical and microbiological parameters of Lake Gusinoe (western Transbaikalia) | 74 |
| <i>Dambinova E.Ts., Banzaraktsaeva T.G., Barkhutova D.D., Khakhinov V.V.</i> Physicochemical characteristic of cold spring Buksykhen (Northern Pribaikalie) | 76 |
| <i>Bazarov S.M., Pavlov I.A., Garankina V.P.</i> Hydrochemical and microbiological researches of the Haraa river (Mongolia) | 78 |
| <i>Ustinova O.V., Budagaeva V.G.</i> Development of cyanobacterial mats and of the chlorophyll a concentration in thermal springs Alla and Uro (Buryatia) depending on the temperature | 81 |
| <i>Dagurova O.P., Garankina V.P., Zaytseva S.V., Dambaev V.B., Basagaev S.B.</i> Evaluation of hydrochemical and microbiological parameters of Baikal coastal waters | 83 |
| <i>Erdyneeva E.B., Lavrentieva E.V., Radnagurueva A.A.</i> Proteolytic activity of the salt lakes bacteria of the badain jaran desert (Inner Mongolia, China) | 86 |

PHYSYCS

| | |
|---|-----|
| <i>Belomestnykh V.N., Tesleva E.P.</i> Acoustic and elastic properties of Cu_3Au alloy in the temperature range of 300...725 K | 89 |
| <i>Belomestnykh V.N., Soboleva E.G.</i> Poisson's ratio of copper oxide crystal at the temperature and pressure changes | 94 |
| <i>Anachin V.D.</i> Dynamic modeling of wave antisymmetry | 98 |
| <i>Sherbachenko L.A., Tanaev A.B., Tsydypov Sh.B., Bezrukova Ya.V., Buzunova M.Yu., Baryshnikov D.S.</i> Dielectric dispersion in the mechanically activated fine-dispersed heterogeneous systems | 100 |
| <i>Tanaev A.B., Sherbachenko L.A., Tsydypov Sh.B., Bezrukova Ya.V., Buzunova M.Yu., Baryshnikov D.S., Ezhova L.I., Afanasov S.V.</i> Low-frequency relaxation processes in disordered structures | 104 |
| <i>Nasonov A.D., Yazykova E.A., Tupikova L.N., Tereschenko T.V., Golub P.D., Betenkov F.M.</i> The influence of acidic medium on the physical-mechanical properties of medical polymeric material | 109 |
| <i>Ivanov I.A., Erbaeva V.O., Ivanova O.A.</i> Gabion constructions functioning under the conditions of the north | 111 |
| <i>Sangadiev S.Sh., Sydykov B.S., Sanditov D.S.</i> Interrelation between glass transition temperature and parameters of Williams–Landel–Ferry equation | 117 |
| <i>Darmaev M.V., Mantatov V.V., Sanditov D.S.</i> Critical tensile of interatomic bond in amorphous materials under the action of thermal pressure and mechanical stress | 122 |
| <i>Sydykov B.S., Sanditov D.S.</i> Lindemann melting criterion and glass-liquid transition | 126 |
| <i>Badmaev S.S., Munkueva S.B., Sanditov D.S.</i> Mechanism of bridge atom displacement in the process of viscous flow of glass-forming melts and glasses | 130 |
| <i>Sydykov B.S., Mashanov A.A., Sanditov D.S.</i> Application of Barker rule to inorganic glasses .. | 133 |
| <i>Sanditov B.D., Darmaev M.V., Sanditov D.S.</i> Poisson's ratio and elastic modules of the multi-component optical glasses | 136 |
| <i>Romanov N.A., Nomoev A.V., Zharkova G.M.</i> Nanoparticles Ag, Cu, Si doped polymer-dispersed liquid crystals | 139 |
| <i>Radnaev B.R., Nomoev A.V., Baldanov B.B.</i> Atomic force microscopy of polymers with silica nanopowder | 146 |
| <i>Kalashnikov S.V., Nomoev A.V., Romanov N.N.</i> Method of acoustic differentiation of nanoparticles by the sizes: current state, numerical justification | 150 |
| <i>Bashkuev Y.B., Khaptanov V.B.</i> Electrical properties of the alarsky steppe chernozem soils | 156 |
| <i>Herman E.I., Tsydypov Sh.B.</i> Verlet algorithm for multiprocessor systems | 160 |
| <i>Buyantuev S.L., A.S. Kondratenko A.S., Tsyrenov S.A.</i> Calculation of high-temperature melting basalt of the Selendume deposit | 162 |
| <i>Mikhailov B.I., Buyantuev S.L., Mikhailov A.B., Khmelev A.B.</i> Obtaining synthesis-gas with a given co-hydrogen number | 165 |

ВЕСТНИК БУРЯТСКОГО ГОСУНИВЕРСИТЕТА

Вестник БГУ включен в подписной каталог Роспечати за № 18534 и Перечень изданий Российской Федерации, где должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук.

На основании постановления заседания Ученого совета БГУ за № 10 от 28 мая 2009 г. в «Вестнике БГУ» в 2014 г. публикуются статьи по следующим направлениям:

1. Педагогика (январь)

гл. ред. Дагбаева Нина Жамсуевна – тел. 21-04-11; 44-23-95

эл. адрес: vestnik_pedagog@bsu.ru

2. Экономика. Право (февраль)

гл. ред. Атанов Николай Иванович – тел. 21-37-44

эл. адрес: vestnik_econom@bsu.ru

3. Химия, физика (март)

гл. ред. Хахинов Вячеслав Викторович – тел. 43-42-58

эл. адрес: khakhinov@mail.ru

4. Биология, география (март)

гл. ред. Доржиев Цыдып Заятуевич – тел. 21-03-48

эл. адрес: vestnik_biolog@bsu.ru

5. Психология, социальная работа (апрель)

гл. ред. Базарова Татьяна Содномовна – тел. 21-26-49

эл. адрес: decspf@mail.ru

6. Философия, социология, политология, культурология (апрель)

гл. ред. Осинский Иван Иосифович – тел. 21-05-62

эл. адрес: intellige2007@rambler.ru

7. История (май)

гл. ред. Митупов Константин Батомункич – тел. 21-64-47

эл. адрес: vestnik_history@bsu.ru

8. Востоковедение (май)

гл. ред. Бураев Дмитрий Игнатьевич – тел. 44-25-22

эл. адрес: gailia@mail.ru

9. Математика, информатика (июнь)

гл. ред. Булдаев Александр Сергеевич – тел. 21-97-57

эл. адрес: vestnik_bsu_math@rambler.ru

10. Филология (сентябрь)

гл. ред. Имixelова Светлана Степановна – тел. 21-05-91

эл. адрес: 223015@mail.ru; map1955@mail.ru

11. Романо-германская филология (сентябрь)

гл. ред. Ковалева Лариса Петровна – тел. 21-17-98

эл. адрес: klp@bsu.ru, khida@mail.ru

12. Медицина, фармация (октябрь)

гл. ред. Хитрихеев Владимир Евгеньевич – тел. 44-82-55

эл. адрес: vestnik_medicine@bsu.ru

13. Физкультура и спорт (октябрь)

гл. ред. Гаськов Алексей Владимирович – тел. 21-69-89

эл. адрес: gaskov@bsu.ru

14. Философия, социология, политология, культурология (ноябрь)

гл. ред. Осинский Иван Иосифович – тел. 21-05-62

эл. адрес: intellige2007@rambler.ru

15. Теория и методика обучения (декабрь)

гл. ред. Очиров Михаил Надмитович – тел. 21-97-57

эл. адрес: vestnik_method@bsu.ru

Требования к оформлению статей, представляемых в «Вестник БГУ»

Отбор и редактирование публикуемых статей производятся редакционной коллегией из ведущих ученых и приглашенных специалистов.

В «Вестник БГУ» следует направлять статьи, отличающиеся высокой степенью научной новизны и значимостью. Каждая статья имеет УДК, а также письменный развернутый отзыв (рецензию) научного руководителя или научного консультанта, заверенный печатью.

Автор статьи обязан заключить лицензионный договор о предоставлении неисключительных прав на использование созданного им произведения (статьи) ФГБОУ ВПО «Бурятский государственный университет». Образец лицензионного договора представлен на сайте БГУ.

| | |
|---------------------------------|--|
| Общие требования | Тексты представляются в электронном и печатном виде. Файл со статьей может быть на дискете или отправлен электронным письмом. На последней странице – подпись автора(ов) статьи. Название статьи и аннотация даются и на английском языке. После аннотации дать ключевые слова на русском и английском языках. |
| Электронная копия | Текстовый редактор Microsoft Word (версии 6.0, 7.0, 97). В имени файла указывается фамилия автора. |
| Параметры страницы | Формат А4. Поля: правое – 15 мм, левое – 25 мм, верхнее, нижнее – 20 мм. |
| Форматирование основного текста | С нумерацией страниц. Абзацный отступ – 5 мм. Интервал – полуторный. |
| Гарнитура шрифта | Times New Roman. Обычный размер кегля – 14 пт. Список литературы и аннотация – 12 пт. |
| Объем статьи (ориентировочно) | Кратких сообщений – до 3 с., статей на соискание ученой степени кандидата наук – 7–12 с., на соискание ученой степени доктора наук – 8–16 с. |
| Сведения об авторах | Указываются фамилия, имя, отчество (полностью), ученая степень, звание, должность и место работы, адрес с почтовым индексом, телефоны/факсы, e-mail (на русском и английском языках) |

- Список литературы – все работы необходимо пронумеровать, в тексте ссылки на литературу оформлять в квадратных скобках.

- Материалы, не соответствующие предъявленным требованиям, к рассмотрению не принимаются. Все статьи проходят проверку в системе «Антиплагиат. ВУЗ».

- Решение о публикации статьи принимается редакцией «Вестника БГУ». Корректурa авторам не высылае́тся, присланные материалы не возвращаются.

- Статьи принимаются в течение учебного года.

- Допустима публикация статей на английском языке, сведения об авторах, название и аннотацию которых необходимо перевести на русский язык.

- Формат журнала 60x84 1/8.

- Статья должна содержать минимум таблиц, формул, рисунков и графиков. Их присутствие допускается только в тех случаях, если описать процесс в текстовой форме невозможно или нецелесообразно. Желательно использование только вертикальных таблиц и рисунков. Все объекты должны быть черно-белыми без оттенков. Все формулы должны быть созданы с использованием компонента Microsoft Equation или в виде четких картинок. Символы можно вставлять с помощью операции в Word (Вставка – Символ). Диаграммы располагаются в тексте с использованием программы Microsoft Excel (Вставка – Объект – Создание – Диаграмма Microsoft Excel). Рисунки и графики должны иметь четкое изображение и быть выдержаны в черно-белой гамме, лучше применять штриховку (Формат автофигуры – Цвета и линии – Цвет – Способы заливки – Узор). Схемы создаются с помощью панели инструментов Рисование. Фотографии и рисунки в формате *.tif или *.jpg должны иметь разрешение не менее 300 dpi. Диаграммы, формулы, рисунки, графики должны прилагаться отдельными файлами, чтобы издательство имело возможность ввести в них правки.

Стоимость обработки 1 с. (формата А4) для преподавателей БГУ составляет 200 р., для остальных – 400 р. Для аспирантов – бесплатно.

Адрес: 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24 а, Издательство БГУ.

Факс (301-2)-21-05-88

Оплата производится при получении счета от бухгалтерии БГУ.