

2021

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Институт Физической Химии и Электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Афанасьев А.В., Белова Е.В., Бунин Д.А., Вернигор И.Е.,  
Волков М.А., Герман К.Э., Гриневич О.И., Карнаева А.Е.,  
Кудряшова Ю.О., Кузнецов И.А., Легкодимова Н.С.,  
Лебедев В.В., Новиков А.П., Попова Н.М., Сеницын П.А.,  
Ситанская А.В., Турышев Е.С., Фролова Д.В., Фролов К.,  
Черевинский А.П., Шевдин А.А., Шишмакова Е.М., Ярыкин Д.И.

**РЕТРОАНАЛИЗ И ГЕНЕЗИС ПОДХОДОВ  
К РЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ,  
РАДИОХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ В РАБОТЕ  
НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ**

*Монография*

Издательский дом «Граница»  
Москва  
2021





# РЕТРОАНАЛИЗ И ГЕНЕЗИС ПОДХОДОВ К РЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, РАДИОХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ В РАБОТЕ НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ

Монография

Издательство «Граница», 2021

ББК Ес25я73

К 14

УДК 543.87

Афанасьев А. В., Белова Е. В., Бунин Д. А., Вернигор И. Е., Волков М. А., Герман К. Э., Гриневич О. И., Карнаева А. Е., Кудряшова Ю. О., Кузнецов И. А., Легкодимова Н. С., Лебедев В. В., Новиков А. П., Попова Н. М., Синицын П. А., Ситанская А. В., Турышев Е. С., Фролова Д.В., Фролов К., Черевинский А. П., Шевдин А. А., Шишмакова Е. М., Ярыкин Д.И.

**РЕТРОАНАЛИЗ И ГЕНЕЗИС ПОДХОДОВ К РЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, РАДИОХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ В РАБОТЕ НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ:** Монография. Москва, Издательский дом «Граница», 2021, 817 с.

Под редакцией проф. К.Э. Германа

**Рецензенты:** гл. н. сотр. ИФХЭ РАН, д-р хим. наук, проф., заслуж. работник науки В.Ф. Перетрухин, доцент, канд.хим.наук Я.А. Обручникова (РХТУ им. Д.И.Менделеева)

Данная монография обобщает результат аналитической работы аспирантов и преподавателей Научно образовательных центров ИФХЭ РАН, ИОНХ РАН и РХТУ им. Д.И. Менделеева с акцентом на анализ исторического опыта решения различных научно-технических проблем в области физической химии, радиохимии и электрохимии. В ней изложены ретроспективы и генезис подходов к анализу современного состояния науки по темам их диссертаций.

Предназначено для студентов химиков, аспирантов, научных работников и преподавателей.

ISBN 978-5-9933-0346-8

©ИФХЭ РАН. Москва, Издательство «Граница», 2021. 817 с.

-----

## Содержание

Герман К. Э.	Предисловие	5
Бунин Дмитрий Александрович	Фотосенсибилизаторы для фотодинамической терапии бактериальных заболеваний	7
Вернигор Инна Евгеньевна	Методология развития и создания нанокompозитных каталитических систем для реакции электровосстановления кислорода	24
Гриневич Оксана Игоревна	Методология хромато-масс-спектрометрии изомерных гетероциклических продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина	78
Карнаева Анастасия Евгеньевна	История возникновения резистентности бактерий к антибиотикам	103
Кудряшова Юлия Олеговна	Разработка натрий-ионных аккумуляторов как одно из направлений перехода к ресурсосберегающей энергетике	137
Кузнецов Илья Александрови	Методология изучения защиты меди и медных сплавов от коррозии солями карбоновых кислот	161
Синицын Павел Алексеевич	Развитие и становление теории ингибиторной защиты алюминиевых и магниевых сплавов	179
Черевинский АнтонПавлович	Современные связующие полимерных композиционных материалов	220
Шевдин Артём Александрович	Глобальная проблема дефицита пресной воды	243
Шишмакова Елена Михайловна	Композитные плазмонные наноструктуры на основе золота и органокремнезема	287
Турышев Е.С.	История и методология химии борородов, этапы развития и становления химии кластерных анионов бора.	310
Герман Константин Эдуардович, Фролкова Дарья Валерьевна	О некоторых способах стабилизации неустойчивых пероксидов технеция в растворах крепких кислот	332
Ярыкин Даниил Игоревич	Полидофаминовые покрытия и их применение в области сорбционного выделения	353



Герман К.Э., Ситанская А.В., Волков М.А., Попова Н.М.	Свойства и опыт применения пертехнетатов и сплавов технеция в радиохимических технологиях.	379
К.Э. Герман, В.В. Лебедев М.А. Волков	Ядерная трансмутация и ее использование для обезвреживания технеция	436
Герман К. Э., Лебедев В. В. Белова Е.В.	Как красная модификация технециевой кислоты оказалась первым примером полиоксотехнетата в химии технеция, окончательно разрешив вопрос, стоявший более 70 лет	452
Лебедев Вячеслав Владимирович	Опыт использования интеллектуальных алгоритмов для выделения табличной области в слабоструктурированных файлах Microsoft Excel	479
Попова Надежда Михайловна	Исторические аспекты биоремедиационных технологий очистки подземных вод с загрязнением тяжелыми металлами и радионуклидами	486
Попова Надежда Михайловна, Григорий Денисович Артемьев, Алексей Владимирович Сафонов	Стратегии биоремедиации подземных вод при урановом и азотном загрязнении	518
Абрамова Елена Сергеевна	Методы экобиотехнологии и биозащиты для борьбы с биоповреждениями и микробной коррозией	565
Д.Зеленина, Д.Соболев, А.Сафонов	Гиперэвтрофикация водоемов-хранилищ РАО как способ их биогеохимической консервации	584
Красницкайте К.К., Макаров А.В., Сафонов А.В.	Железосодержащие добавки для иммобилизации технеция в цементных матрицах	614
Н.Попова, А.Сафонов	Роль ультрамикробактерий при in situ биоремедиации подземных вод от нитрат-ионов в присутствии актинидов	640

Н.Филиппова, Г.Д. Артемьев, А.В. Сафонов	Сульфидный противоокислительный барьер в подземных водах при консервации пунктов захоронения РАО	660
Герман К.Э., Волков М.А., Ситанская А.Ю.	Каталитическое действие Тс при восстановлении нептуния(VI) гидразином	685
Новиков Антон Петрович	Закономерности формирования кристаллических структур однократно- и двукратнопротонированных азотистых гетероциклов пуринового ряда с тетраэдрическими анионами	705
Новиков Антон Петрович	Теоретические аспекты анализа поверхности Хиршфельда для визуализации и количественного анализа молекулярных кристаллов.	744
Фролова Дарья Валерьевна, Новиков Антон Петрович, Легкодимова Надежда Сергеевна	Использование поверхностей Хиршфельда в анализе взаимодействий бикарбоксилатных аминокислот на примере солей глутаминовой кислоты	763
Герман Анастасия Константиновна	Содержание и практика применения таможенной процедуры для переработки вне таможенной территории	781
Фролов Кирилл, Афанасьев Андрей Викторович, Герман Константин Эдуардович	Термостабильность третичной пиридиновой смолы как основы ионообменников и мембран	804

## Предисловие

К.Э. Герман

Существенные изменения, затронувшие систему высшего университетского и пост-университетского образования в последние годы, произошли и во внутренней их сфере – в научном осмыслении проблем образования на уровне современного педагогического знания. Количественно и качественно изменилась структура высшего образования и аспирантуры. В аспирантурах институтов Российской Академии наук изменился качественный и количественный состав аспирантов. Увеличилось число лиц, занятых подготовкой аспирантов, но возросли и требования к о всем участникам. В 4-х летнем курсе подготовки аспирантов в Российской академии наук наряду со специальными предметами включены также философия (история философии), педагогика (современные образовательные технологии). Современные компьютерные и сетевые возможности, ставшие доступными при выполнении данных курсов, значительно расширили объем перерабатываемой и анализируемой аспирантами информации. Эти возможности позволяют организовать данную работу таким образом, чтобы выйти к моменту ее окончания на разработку аспирантами некоторых материалов, представляющих научный интерес обзорно-аналитического характера. В НОЦ ИФХЭ РАН уже три года реализуется практика использования данных материалов для развития и совершенствования навыков научного анализа и описания у аспирантов. Аналогичная работа выполняется некоторыми соискателями в индивидуальном порядке.

Опыт подготовки и оформления данных работ в виде монографий, выпускаемых НОЦ ИФХЭ РАН ежегодно, показал позитивный стимулирующий характер данной работы, позволяющей включить аспирантов в научную жизнь Институтов РАН на более широкой платформе.



В данной монографии приведены работы аспирантов 2-го года (2021-2022 учебный год), соискателей и преподавателей НОЦ. Данная монография обобщает результат аналитической работы аспирантов и преподавателей Научно образовательных центров ИФХЭ РАН, ИОНХ РАН и РХТУ им. Д.И. Менделеева с акцентом на анализ исторического опыта решения различных научно-технических проблем в области физической химии, радиохимии и электрохимии. В ней изложены ретроспективы и генезис подходов к анализу современного состояния науки по темам их диссертаций.

## **Фотосенсибилизаторы для фотодинамической терапии бактериальных заболеваний**

Бунин Дмитрий Александрович

### **1. Введение**

Революционное открытие пеницилина Александром Флемингом в 1928 году положило начало «эре антибиотиков». С тех пор разработано и введено в клиническую практику множество классов антибиотиков, действующих на различные компартменты и метаболические пути бактериальных клеток.

Однако, из-за простоты генетического аппарата, бактерии к настоящему времени научились успешно справляться с большинством классов антибиотиков двумя основными способами: при помощи спорадических мутаций, а также распространения путем горизонтального переноса внутри популяций генов-транспозонов, участвующих в механизмах защиты. Поэтому, уже в середине XX века возникла проблема антибиотикорезистентности, а в 2014 году Всемирная Организация Здоровья заявила о приближении «пост-антибиотической эры», выделив пять видов бактерий, устойчивых ко всем известным антибиотикам (*E. faecium*, *S. aureus*, *K. pneumoniae*, *A. baumannii*, *P. aeruginosa* и *Enterobacter*, т.н. ESKAPE-группа), расширив этот список до 12 видов бактерий в 2017 году.

По прогнозу некоторых ученых, к 2050 году смертность от инфекционных заболеваний, которые не удастся вылечить из-за антибиотикорезистентности составит 10 млн. чел./год и будет лидировать среди причин смертности от прочих заболеваний.

Очевидно, что необходима разработка новых подходов к борьбе с бактериальными инфекциями. Согласно концепции «магической пули» Пауля Эрлиха, антибиотик высокоспецифичен к определенной мишени в бактериальной клетке, что с одной стороны вызывает направленное терапевтическое действие, а с другой является причиной развития антибиотикорезистентности, так как бактерии могут задействовать ряд

механизмов защиты. Необходим новый принципиально отличный подход, не действующий специфично на какой-либо один процесс в бактериальной клетке. На роль такого подхода претендует антибактериальная фотодинамическая терапия (АФДТ). Для реализации ФДТ требуется три ключевых компонента: кислород воздуха, источник соответствующего излучения и локализованный в очаге бактериального поражения фотосенсибилизатор — вещество, способное опосредованно преобразовывать энергию излучения в токсичные для бактериальных клеток активные формы кислорода (синглетный кислород и кислородсодержащие радикалы). Из-за неспецифичности действия активных форм кислорода у микроорганизмов не развивается резистентность к этому виду терапии.

К фотосенсибилизаторам для фотодинамической терапии предъявляется ряд требований, касающихся фотофизических свойств и биосовместимости. В качестве наиболее перспективных фотосенсибилизаторов рассматриваются тетрапиррольные соединения, в частности, фталоцианины. Уникальное атомно-электронное строение этих макрогетероциклических соединений обуславливает их оптимальные фотофизические свойства для применения в качестве фотосенсибилизаторов, и кроме этого их молекулы могут быть довольно легко модифицированы с целью оптимизации их свойств для применения в практике АФДТ (сродство к клеточным мембранам бактерий, растворимость в биологических средах и подавление агрегации фотосенсибилизатора в них).

В настоящем реферате представлены основные исторические этапы развития АФДТ, рассмотрены фотофизические процессы, протекающие в ходе АФДТ, а также некоторые из существующих классов фотосенсибилизаторов для АФДТ.

Особое внимание уделено фотосенсибилизаторам на основе фталоцианинов, как веществам, обладающим наибольшим потенциалом для применения в практике АФДТ.



## 2. Обзор литературы

В этом разделе будут представлены некоторые исторические сведения об АФДТ (раздел 2.1), рассмотрены основные процессы, протекающие в ходе АФДТ (раздел 2.2) и требования, предъявляемые к фотосенсибилизаторам для АФДТ. Приведены некоторые наиболее широко применяемые классы фотосенсибилизаторов. Основное внимание уделено фталоцианинам (подраздел 2.3.2), как наиболее перспективным фотосенсибилизаторам для АФДТ.

### 2.1. Ретроспектива развития АФДТ

История АФДТ началась в 1900 году, когда Оскар Рааб наблюдал гибель *P. Caudatum* (инфузорий-туфельки) при облучении их светом в растворах, содержащих краситель акридиновый оранжевый [1]. Примерно в то же самое время фон Таппейнер и Джесионек впервые успешно применили фотоактивацию эозина для терапии базальноклеточного рака кожи, впервые применив «фотодинамическое действие» для терапии онкологических заболеваний [1,2].

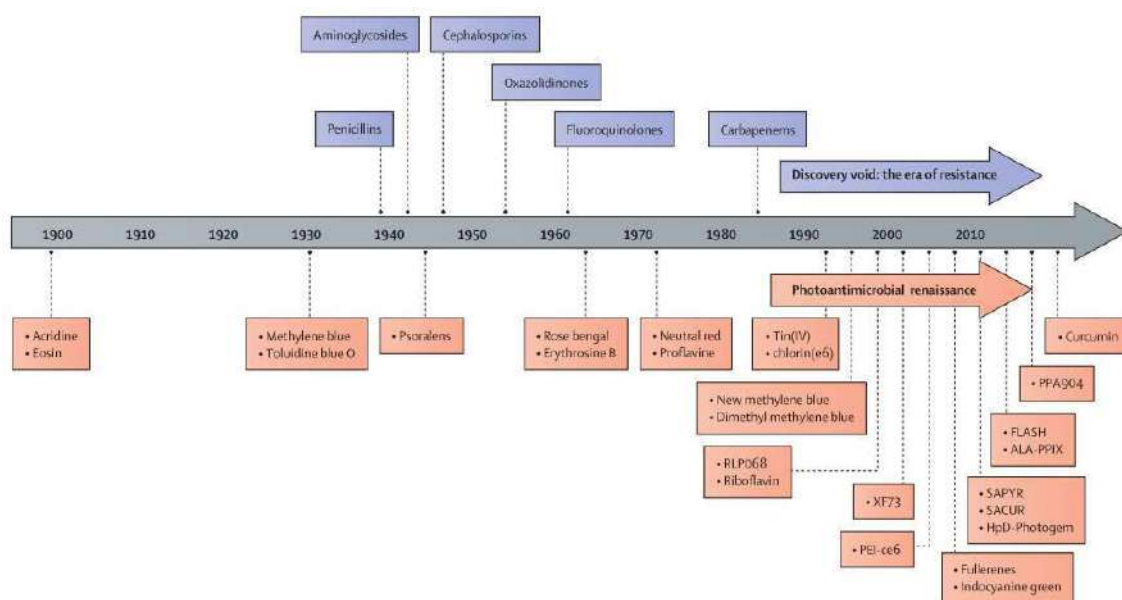


Рис. 1. Основные вехи истории антибактериальной фотодинамической терапии (оранжевые блоки). В синих блоках показано параллельное развитие средств антибиотикотерапии [3].

В 1924 году Поликард заметил флуоресценцию опухолей и связал это с накоплением в них порфиринов, после чего последовала серия работ по оконтуриванию опухолей с использованием открытого Поликардом свойства [1,2]. Шварц выделил производное гематопорфирина (HrD), ответственное за флуоресценцию и нашел его пригодным для использования в качестве фотосенсибилизатора. Позднее очищенные препараты гематопорфирина стали использоваться как коммерческие фотосенсибилизаторы под названием Фотофрин®.

На протяжении XX века было синтезировано множество фотосенсибилизаторов различной природы (Рис. 1). Спектр применения фотодинамического воздействия существенно расширился и уже включает в себя терапию вирусных заболеваний [4], грибковых поражений [5] и обеззараживание [6].

## 2.2. Фотофизические процессы, реализующихся в ходе АФДТ

Для проведения АФДТ требуется три ключевых компонента: фотосенсибилизатор, свет с энергией, достаточной для возбуждения фотосенсибилизатора и кислород воздуха. В основном (невозбужденном) состоянии молекула фотосенсибилизатора находится в синглетном состоянии. При поглощении молекулой фотосенсибилизатора фотона с соответствующей энергией электрон промотируется на более высокую по энергии орбиталь, давая возбужденное синглетное состояние (Рис. 2). Далее, возбужденная молекула фотосенсибилизатора может терять энергию при помощи испускания кванта флуоресценции (с меньшей энергией, чем энергия кванта возбуждения), что является преимущественным процессом, либо переходить в возбужденное триплетное состояние в ходе интеркомбинационной конверсии (ISC). Молекула фотосенсибилизатора в триплетном состоянии может терять оставшуюся энергию испуская квант фосфоресценции и переходя в основное синглетное состояние, но такой переход запрещен

правилами отбора (Рис. 2). Из-за этого время жизни возбужденного триплетного состояния гораздо больше, чем у синглетного [7].

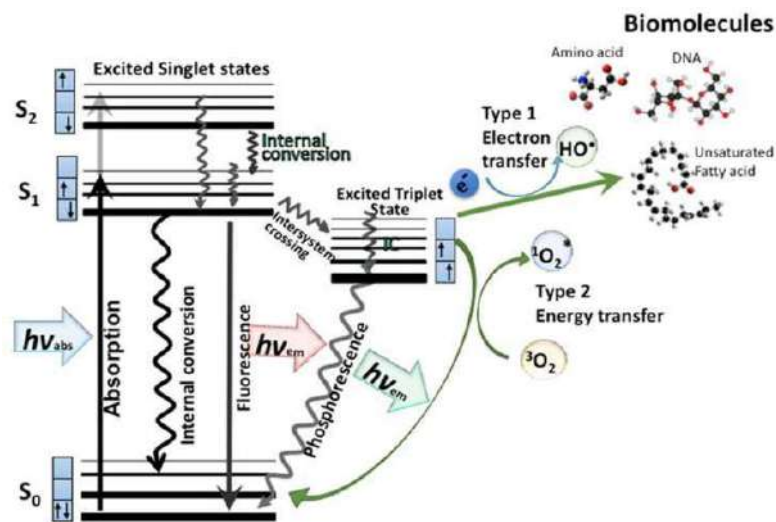


Рис. 2. Диаграмма Яблонского для фотофизических процессов, протекающих при ФДТ. [7]

Благодаря большому времени жизни молекула фотосенсибилизатора в возбужденном триплетном состоянии с высокой вероятностью может столкнуться с молекулой кислорода и передать ей энергию, достаточную для перехода молекулы кислорода из основного триплетного состояния в синглетное. Такое преобразование называют фотохимическим процессом II-го типа. Кроме этого, возможно образование кислородсодержащих радикалов ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{HO}^{\bullet}$ ) и перекиси водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), если происходит перенос электрона. В таком случае говорят о протекании фотохимического процесса I-го типа.

Показано, что введение диамагнитных ионов металлов способно увеличить время жизни возбужденного триплетного состояния фотосенсибилизатора (т.н. «эффект тяжелого атома») и, как следствие, повысить генерацию активных форм кислорода (синглетного кислорода и кислородсодержащих радикалов) фотосенсибилизатором. [8]

Образующиеся активные формы кислорода (синглетный кислород и кислородсодержащие радикалы) токсичны для клеток. Синглетный кислород способен присоединяться к двойным связям и ароматическим остаткам



биомолекул с образованием оксирановых и 1,2-диоксетановых циклов [9]. Кислородсодержащие радикалы чаще всего атакуют липиды, белки и полисахариды [9] и инициируют радикальные реакции с участием этих биомолекул входящих в клетку, что приводит к их деструкции.

### 2.3. Фотосенсибилизаторы для АФДТ

#### 2.3.1. Основные классы фотосенсибилизаторов для АФДТ

В настоящее время получен и исследован широкий спектр фотосенсибилизаторов различной природы (Рис. 3).

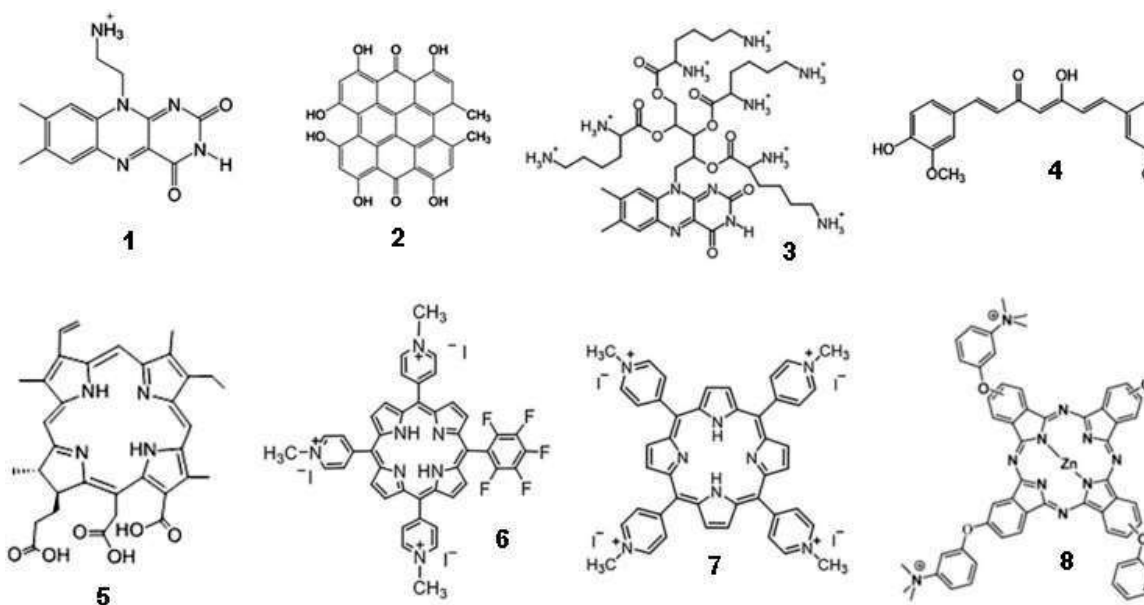


Рис. 3. Некоторые примеры фотосенсибилизаторов: (1,3) – бензоптиридина, (2) – гиперидина, (4) – куркумина, (5) – хлорина е6, (6,7) – порфирина, (8) – фталоцианина. Изображение подготовлено на основе [10].

Далее будут рассмотрены свойства основных классов фотосенсибилизаторов для АФДТ.

Гиперидин. Является антрахиноновым красителем Рис. 3(2)), поглощающим при 593 нм. Конъюгат гиперидина с N-ацетилцистеином нашел применение для фотодинамической инактивации бактерий, образующих биопленки [10,11]. Последние состоят преимущественно из экзополисахаридов и гликопротеинов и служат одним из механизмов защиты

бактерий, ассоциированным с антибиотикорезистентностью. N-ацетилцистеин способен разрушать бактериальные биопленки и будучи конъюгированным с гиперцицином как с фотосенсибилизатором доставляет его в очаг бактериального поражения.

Куркумин. Представляет собой краситель (Рис. 3,4), выделенный из *C. longa*. Сам по себе куркумин имеет низкую гидрофильность, что осложняет его применение в практике АФДТ, однако после некоторых солюбилизирующих модификации было показано, что полученное производное имеет поглощение в диапазоне 300–500 нм и оказывает фотодинамический эффект преимущественно по первому типу (с образованием кислородсодержащих радикалов).

Фуллерены (Рис. 4). Могут вступать во взаимодействие с электронодонорными молекулами и образуют радикалы  $C_{60}^{\bullet}$ - и  $C_{70}^{\bullet}$ -. Имеют сильное поглощение в видимой и УФ-областях из-за обширной  $\pi$ -системы. Однако, сами по себе фуллерены сильно гидрофобны и могут найти применение в качестве фотосенсибилизаторов только в составе конъюгатов с биосовместимыми молекулами [10,13].



Рис. 4.

Молекула  
фуллерена  $C_{60}$ .

Аминолевулиновая кислота. Она не применялась в качестве средства именно для АФДТ, однако является интересным примером т.н. «протофотосенсибилизатора». Будучи введенной в организм, она под влиянием ферментативной активности превращается в протопорфирин IX, который является фотосенсибилизатором [14]. Показана ее эффективность против некоторых видов рака кожи.

Хлорины (Рис. 3,5) имеют в структуре три пиррольных кольца и одно пирролиновое. Дикатионное производное хлорина еб, известное как Фотодитазин®, применяется в практике фотодинамической терапии.

Порфирины (Рис. 3,6,7) являются соединениями тетрапиррольного ряда и широко используются как фотосенсибилизаторы для АФДТ. Они имеют высокое молярное поглощение, их легко синтезировать и модифицировать [10]. Порфирины обычно проявляют фотодинамическую активность по второму типу, генерируя синглетный кислород с квантовым выходом 0,5–0,8, поглощая свет в диапазоне 405–550 нм [13].

В подразделе 2.3.4 отдельно будут обсуждены фотосенсибилизаторы на основе фталоцианинов (Рис. 3,8).

### 2.3.2. Свойства «идеального фотосенсибилизатора» для АФДТ

В ходе исследования процессов сенсибилизации кислорода выработались требования к свойствам «идеального» фотосенсибилизатора, которые касаются как его фотофизических, так и биологических и фармакокинетических свойств. Фотосенсибилизатор для АФДТ должен иметь [10,15,16]:

- высокие квантовые выходы активных форм кислорода (синглетный кислород или свободные радикалы);

- высокую фотостабильность;

- полосу поглощения света при 600–900 нм, где не поглощают биомолекулы (т.н. «терапевтическое окно») (Рис. 5) [15].

- высокую аффинность к клеточным мембранам бактерий (Рис. 16);

- низкую темновую токсичность;

- способность преимущественно связываться с бактериальными клетками, нежели с клетками пораженного органа;

- оптимальные фармакокинетические свойства [10].



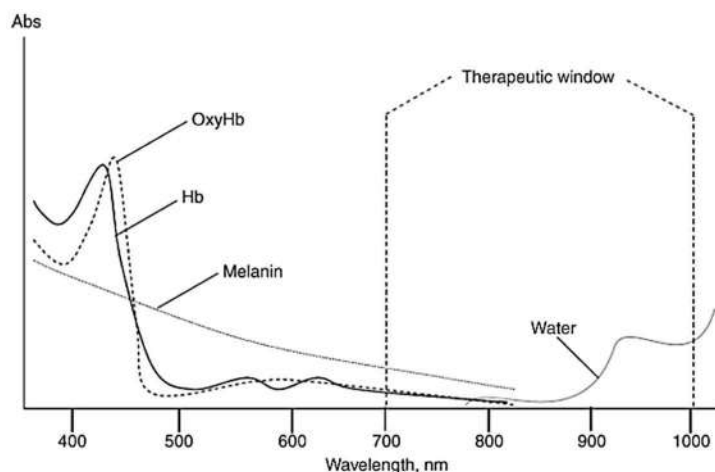


Рис. 5. Полосы поглощения некоторых биомолекул и расположение «терапевтического окна» относительно них. Нб — гемоглобин, ОхуНб — оксигемоглобин [15].

Для эффективного фотодинамического воздействия на бактериальные клетки необходимо связывание фотосенсибилизатора с бактериальной клеточной стенкой. Последние могут быть оснащены дополнительным липополисахаридным слоем, (у Грамм-отрицательных бактерий), который несет отрицательный заряд или не иметь такого слоя (Грамм-положительные бактерии) (Рис. 10) [10].

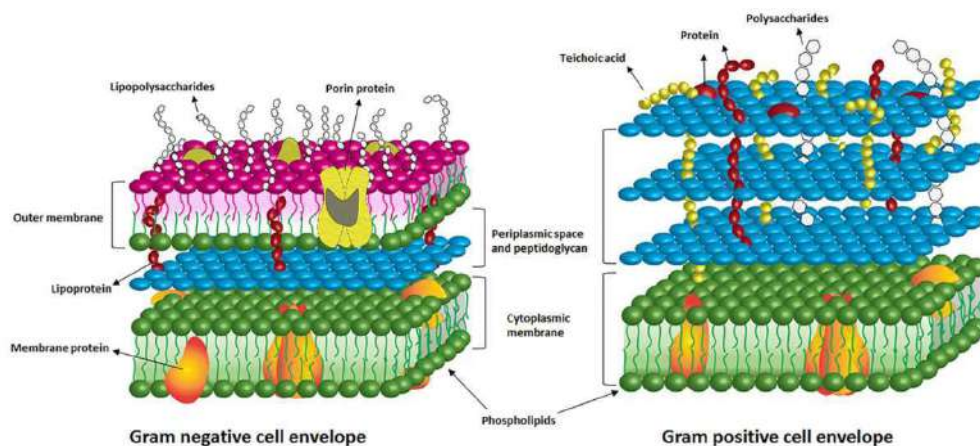


Рис. 6 Строение клеточных стенок Грам-отрицательных и Грам-положительных бактерий [10].

Клеточные стенки Грамм-положительные бактерии также несут отрицательный заряд вследствие экспонированных остатков тейхоевых кислот на поверхности пептидогликанового слоя [10]. Поэтому предполагается, что

целесообразно функционализировать фотосенсибилизаторы положительно-заряженными заместителями.

### 2.3.3. Фталоцианины как фотосенсибилизаторы для АФДТ

Учитывая перечень приведенных выше требований, среди различных типов фотосенсибилизаторов наиболее перспективными представляются фотосенсибилизаторы на основе производных фталоцианинов.

Фталоцианины обладают высоким поглощением ( $\epsilon_{\text{max}} > 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) в области «терапевтического окна» ( $> 670 \text{ nm}$ ), причем они не поглощают (либо незначительно) свет в диапазоне 400–600 нм, где интенсивность поглощения белого света максимальна [17].

Важно, что фталоцианины могут быть легко модифицированы введением периферийных и непериферийных заместителей, улучшающих их фотофизические свойства, растворимость в воде и аффинность к бактериальным клеточным мембранам [17,18]. Фталоцианины могут образовывать очень устойчивые комплексы с катионами металлов и некоторых неметаллов, что может существенно сказываться на эффективности сенсibilизации кислорода. Так, например, показано что комплексы фталоцианинов с диамагнитными ионами с заполненными электронными оболочками (например,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ) приводит к повышенной генерации триплетного состояния фотосенсибилизатора и более долгому времени жизни триплетного состояния, что в конечном итоге выражается в более высоких квантовых выходах синглетного кислорода [19]. В противоположность этому, связывание фталоцианинов с такими ионами как  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  приводит к комплексам с небольшим временем жизни триплетного состояния и низкой эффективностью генерации активных форм кислорода [19].

Существенную роль в модуляции свойств фталоцианинов как фотосенсибилизаторов играет аксиальная координация различных лигандов с молекулами металлокомплексов фталоцианинов. Введение аксиальных лигандов может существенно снизить агрегацию фталоцианина за счет

подавления  $\pi$ -стекинга, что благоприятно сказывается на общей фотодинамической эффективности фотосенсибилизатора. Также, аксиальная координация солубилизирующими лигандами (PEG, пептидные фрагменты, глюкоза) позволяет повысить растворимость фталоцианинов в водной среде.

Далее целесообразно рассмотреть производные фталоцианинов, разделив их на группы в зависимости от заряда заместителей.

Катионные фталоцианины. Подавляющее большинство известных катионных фталоцианинов получают путем кватернизации amino- или пиридил-замещенных фталоцианинов. Будут рассмотрены некоторые примеры существующих фталоцианинов с катионными группами (Рис. 7).

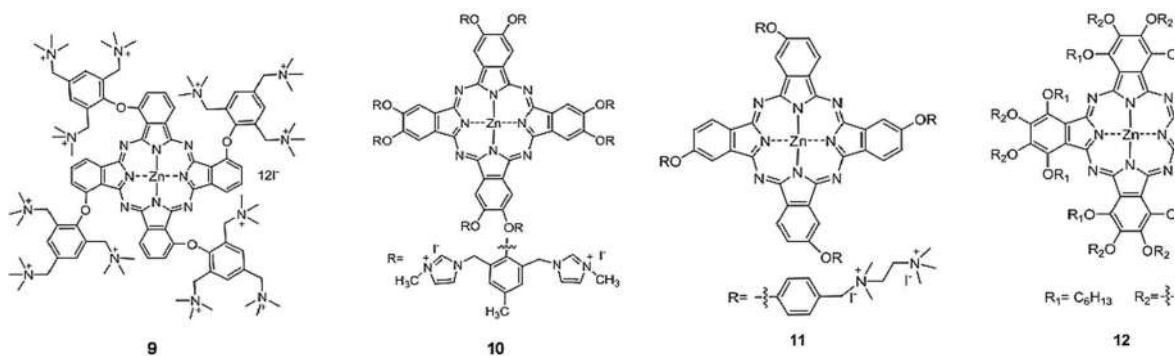


Рис. 7. Некоторые катионные фталоцианины [17].

Показано, что непериферийно-замещенный фталоцианин 9 (Рис. 7) не агрегирует в водных растворах и демонстрирует более высокие выходы синглетного кислорода, чем аналогичный периферийно-замещенный фталоцианин. Кроме этого, продемонстрирована хорошая селективность в отношении клеток грибов *S. Albicans* по сравнению с клеткам млекопитающих [17]. Периферийно-замещенный фталоцианин 10 также не агрегирует в водных растворах, имеет высокую цитотоксичность и в клетках *HeLa* локализуется преимущественно в лизосомах [17].

Аналогично, фталоцианины 11 и 12 не агрегируют в водной среде, однако фталоцианин 12 хорошо растворяется также и в органических растворителях, чего не было отмечено для других растворителей из данной серии.

Стоит отметить общую тенденцию к более выраженной агрегации у периферийно-замещенных производных фталоцианинов, чем у непериферийно-замещенных при одинаковом объеме заместителей [20]. Это можно объяснить тем, что заместители в непериферийном положении находятся вне плоскости фталоцианинового ароматического ядра, и таким образом препятствуют агрегации, которую для фталоцианинов связывают преимущественно с  $\pi$ -стекингом.

Анионные фталоцианины. В качестве анионных центров чаще всего используют карбоксильные, фосфонатные и сульфогруппы, соединенные непосредственно с тетрапиррольным макроциклом или удаленные от него спейсером (Рис. 8) [17].

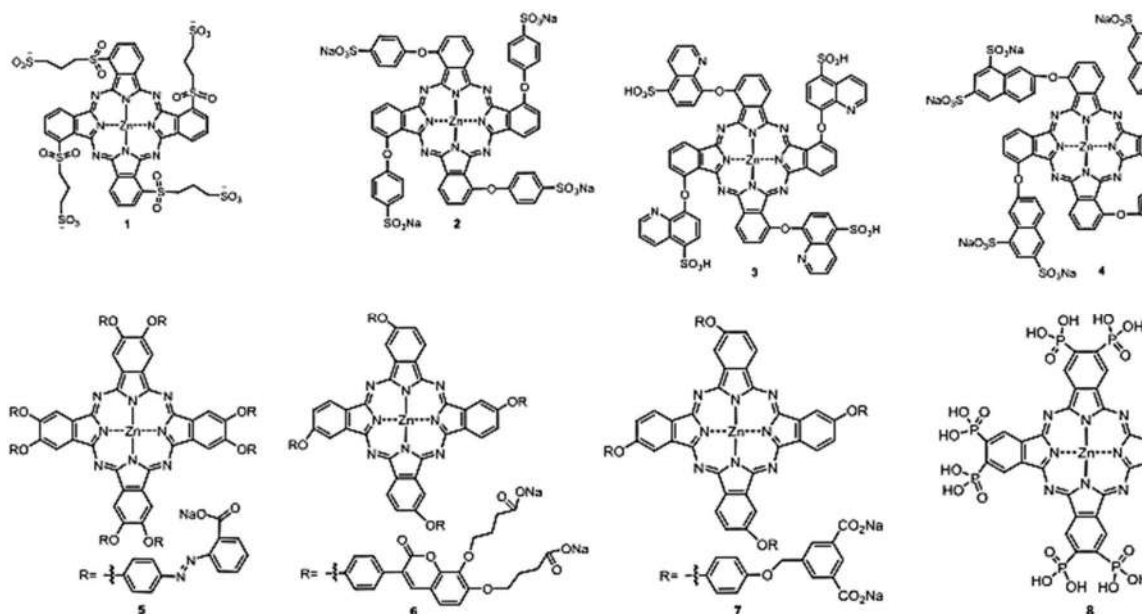


Рис. 8. Некоторые анионные фталоцианины [17]

Анионные фталоцианины демонстрируют хорошую растворимость в водной среде и достаточно высокие выходы синглетного кислорода [17].

В работе [15] проведено масштабное сравнительное исследование некоторых анионных и катионных фталоцианинов (Рис. 9).

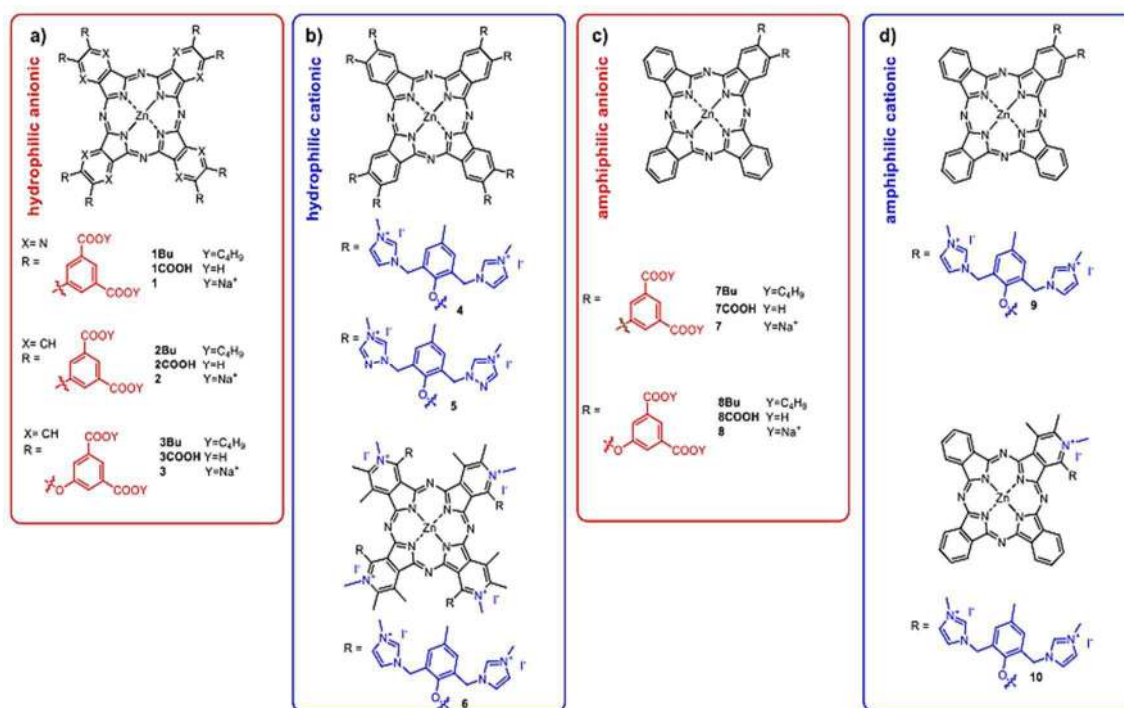


Рис. 9. Катионные и анионные производные фталоцианинов из работы [15].

Стоит отметить более низкую цитотоксичность анионных фталоцианинов по сравнению с катионными (Рис. 10). Кроме этого, агрегативное поведение анионных фталоцианинов сильно зависит от pH и в кислых средах они довольно сильно агрегированы. Так как анионные фталоцианины обычно локализуются в лизосомах — компартментах клетки с низкими значениями pH, то можно предположить, что они имеют пониженную фотодинамическую эффективность вследствие агрегации. Действительно, результаты исследования [15] свидетельствуют об этом.

Там же [15] в ходе модельных экспериментов показано, что анионные фталоцианины склонны вступать во взаимодействия с белком BSA (моделирующий белки плазмы крови), тогда как для катионных фталоцианинов такой тенденции не наблюдается. Это также может послужить обстоятельством, препятствующим широкому применению анионных производных фталоцианинов в практике АФДТ.



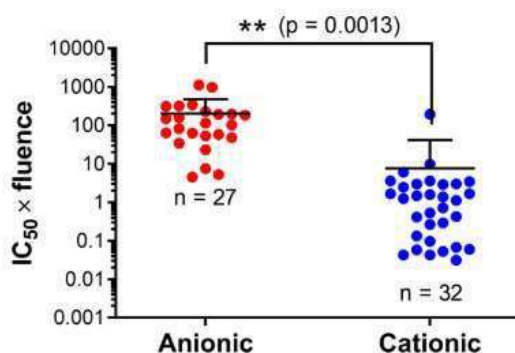


Рис. 10. Сравнение цитотоксичности ( $IC_{50}$ ) некоторых катионных и анионных фталоцианинов [15].

Цвитер-ионные фталоцианины. В литературе описаны некоторые примеры цвиттер-ионных фталоцианинов [17] с сульфопропиламмониевыми, карбоксиламмониевыми и N-оксидными группами (Рис. 11). Все эти фталоцианины растворимы в воде, однако даже в присутствии ПАВ (Тритон-X100) они частично агрегированы. Также они демонстрируют более низкие выходы синглетного кислорода и общую фотодинамическую эффективность [17].

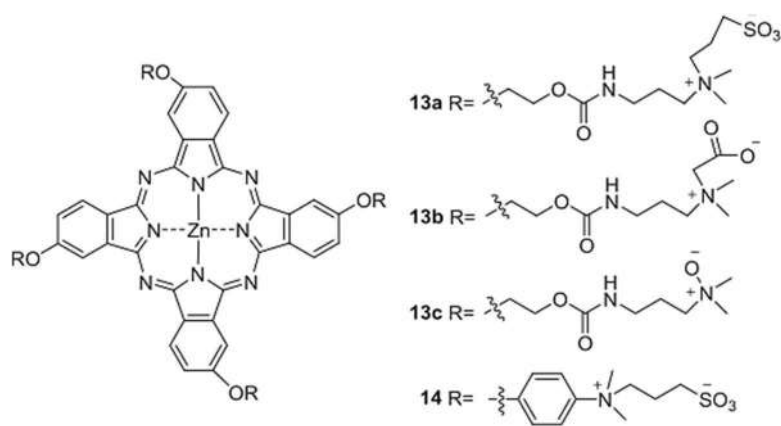


Рис. 11. Некоторые цвиттер-ионные фталоцианины [17].

Неионогенные фталоцианины. В качестве неионогенных солюбилизирующих групп часто выступают фрагменты PEG различной длины и остатки углеводов (Рис. 12) [17].

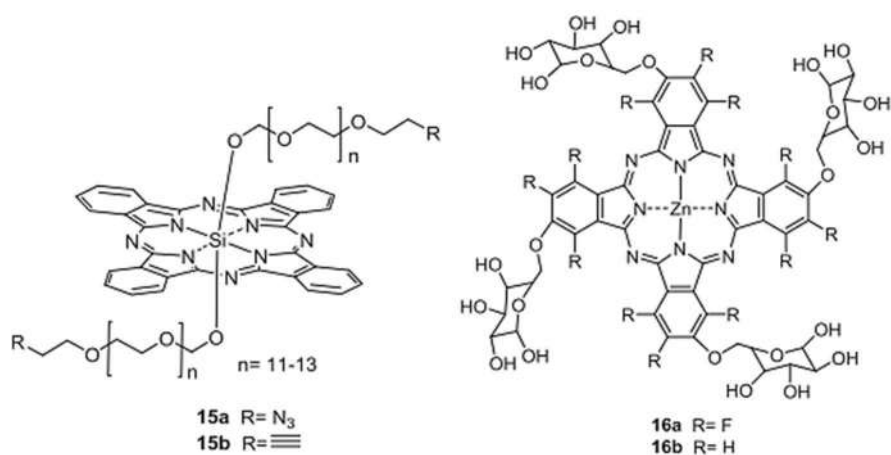


Рис. 12. Некоторые неионогенные фталоцианины, рассмотренные в [17].

Варьирование длины PEG-фрагментов ( $n$ , Рис. 12) позволяет настраивать растворимость фталоцианинов, а терминальные азидо-группы (15a) и алкиновые (15b) позволяют вводить такие производные фталоцианинов в реакции  $[3+2]$ -диполярного циклоприсоединения (т.н. «клик-реакция») для конъюгации с биомолекулами. Введение углеводных остатков также повышает растворимость в водной среде и повышает сродство фотосенсибилизатора к клеточным стенкам и мембранам органелл.

#### 4. Список литературы

1. Daniell M.D. History of photodynamic therapy. // *Photodyn. Ther. From Theory to Appl.* 1991. V. 61. №5. P. 340–348.
2. MacDonald I.J., Dougherty T.J. Basic principles of photodynamic therapy // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. John Wiley and Sons Ltd. 2001. V. 5. №2. P. 105–129.
3. Wainwright M., Maisch T., Nonell S., Plaetzer K., Almeida A., Tegos G.P., Hamblin M.R. Photoantimicrobials—are we afraid of the light? // *Lancet Infect. Dis.* 2017. V. 17. №2. P. 49–55.
4. Ke M.R., Eastel J.M., Ngai K.L.K., Cheung Y.Y., Chan P.K.S., Hui M., Ng D.K.P., Lo P.C. Photodynamic inactivation of bacteria and viruses using two monosubstituted zinc(II) phthalocyanines. // *Eur. J. Med. Chem.* Elsevier Masson SAS. 2014. V. 84. P. 278–283.

5. Liang Y., Lu L.M., Chen Y., Lin Y.K. Photodynamic therapy as an antifungal treatment (Review). // *Exp. Ther. Med.* 2016. V. 12. №1. P. 23–27.
6. Bartolomeu M., Reis S., Fontes M., Neves M.G.P.M.S., Faustino M.A.F., Almeida A. Photodynamic action against wastewater microorganisms and chemical pollutants: An effective approach with low environmental impact. // *Water (Switzerland)*. 2017. V. 9. №9.
7. Abrahamse H., Hamblin M.R. New photosensitizers for photodynamic therapy. // *Biochem. J.* 2016. V. 473. №4. P. 347–364.
8. *Photosensitizers in Medicine Environment and Security* / ed. Nyokong T. Springer. 2012.
9. Sharma S.K., Mroz P., Dai T., Huang Y.Y., Denis T.G.S., Hamblin M.R. Photodynamic therapy for cancer and for infections: What is the difference? // *Isr. J. Chem.* 2012. V. 52. №8–9. P. 691–705.
10. Liu Y., Qin R., Zaat S.A.J., Breukink E., Heger M. Antibacterial photodynamic therapy: overview of a promising approach to fight antibiotic-resistant bacterial infections. // *J. Clin. Transl. Res.* 2015. V. 1. №3. P. 140–167.
11. Kashef N., Karami S., Djavid G.E. Phototoxic effect of hypericin alone and in combination with acetylcysteine on *Staphylococcus aureus* biofilms. // *Photodiagnosis Photodyn. Ther.* Elsevier B.V. 2015. V. 12. №2. P. 186–192.
12. Araújo N.C., Fontana C.R., Bagnato V.S., Gerbi M.E.M. Photodynamic antimicrobial therapy of curcumin in biofilms and carious dentine. // *Lasers Med. Sci.* 2014. V. 29. №2. P. 629–635.
13. Cieplik F., Deng D., Crielaard W., Buchalla W., Hellwig E., Al-Ahmad A., Maisch T. Antimicrobial photodynamic therapy—what we know and what we don't. // *Crit. Rev. Microbiol.* Informa Healthcare USA, Inc. 2018. V. 44. №5. P. 571–589.
14. Allison R.R., Sibata C.H. Oncologic photodynamic therapy photosensitizers: A clinical review. // *Photodiagnosis Photodyn. Ther.* Elsevier B.V. 2010. V. 7. №2. P. 61–75.

15. Wainwright M. Therapeutic applications of near-infrared dyes. // Color. Technol. 2010. V. 126. №3. P. 115–126.
16. Tim M. Strategies to optimize photosensitizers for photodynamic inactivation of bacteria. // J. Photochem. Photobiol. B Biol. Elsevier B.V. 2015. V. 150. P. 2–10.
17. Li X., Zheng B.-D., Peng X.-H., Li S.-Z., Ying J.-W., Zhao Y., Huang J.-D., Yoon J. Phthalocyanines as medicinal photosensitizers: Developments in the last five years. // Coord. Chem. Rev. Elsevier B.V. 2019. V. 379. P. 147–160.
18. Kollar J., Machacek M., Halaskova M., Lenco J., Kucera R., Demuth J., Rohlickova M., Hasonova K., Miletin M., Novakova V., Zimcik P. Cationic Versus Anionic Phthalocyanines for Photodynamic Therapy: What a Difference the Charge Makes. // J. Med. Chem. 2020. V. 63. №14. P. 7616–7632.
19. Ali H., Van Lier J.E. Metal complexes as photo- and radiosensitizers. // Chem. Rev. 1999. V. 99. №9. P. 2379–2450.
20. George R.D., Snow A.W., Shirk J.S., Barger W.R. The alpha substitution effect on phthalocyanine aggregation. // J. Porphyr. Phthalocyanines. 1998. V. 2. №1. P. 1–7.

## **Методология развития и создания нанокompозитных каталитических систем для реакции электровосстановления кислорода**

Вернигор Инна Евгеньевна

### **Введение**

С развитием технологий, современному обществу, с каждым годом требуется все больше электроэнергии. Ископаемые ресурсы, такие как уголь, природный газ и углеводороды, являются основными первичными источниками энергии, однако, они ограничены по объему и могут быть исчерпаны в ближайшие несколько десятилетий [1]. Более того, сжигание природного топлива вносит основной вклад в выбросы диоксида углерода, который является главным компонентом парникового эффекта. С целью защиты окружающей среды и увеличения энергетических мощностей большое внимание привлекают возобновляемые источники энергии [2]. Разрабатываются альтернативные подходы, среди которых большое внимание уделяется топливным элементам и металл-воздушным батареям с целью использования их на электростанциях, в качестве резервных источников питания, в электромобилях и электрических устройствах, а также для хранения электроэнергии [1-3].

Топливный элемент - это электрохимическое устройство, которое преобразует свободную энергию химической реакции в электрическую. Топливные элементы делятся на две основные категории: высокотемпературные топливные элементы и низкотемпературные топливные элементы. Низкотемпературные топливные элементы включают в себя несколько типов, таких как топливные элементы с протонообменной мембраной (PEMFC), прямые метанольные топливные элементы (DMFC), щелочные топливные элементы (AFC) и микробные топливные элементы (MFC). Твердооксидные топливные элементы (SOFC), топливные элементы с расплавленным карбонатом (MCFC) и топливные элементы на фосфорной кислоте (PAFC) являются типами высокотемпературных топливных

элементов. Топливный элемент состоит из анода, катода и электролита, который позволяет заряду перемещаться между электродами, где протекают окислительно-восстановительные реакции с образованием электричества. Анодная реакция в топливных элементах представляет собой либо прямое окисление водорода, либо окисление метанола. Катодная реакция представляет собой реакцию восстановления кислорода из воздуха [4].

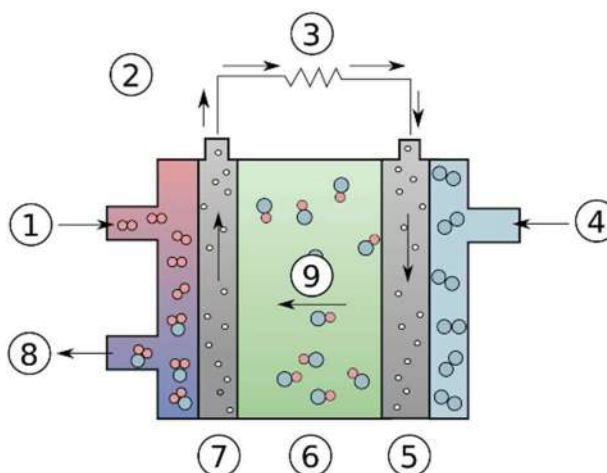


Рисунок 1. Схема водородно-кислородного топливного элемента. 1. Водород, 2. Поток электронов, 3. Нагрузка, 4. Кислород, 5. Катод, 6. Электролит, 7. Анод, 8. Вода, 9. Гидроксид-ионы.

В топливных элементах энергия, получаемая в результате химической реакции, напрямую преобразуется в электрическую. В результате, КПД топливных элементов существенно выше, чем у тепловых электростанций или двигателей внутреннего сгорания, где необходимо сначала преобразовывать получаемую энергию в тепло или механическую работу вращения турбин. Технология топливных элементов является перспективным направлением развития, с целью обеспечения электроэнергией удаленных и труднодоступных районов, где нет доступа к населению или где установка сети передачи электроэнергии вызывает большие трудности. В настоящее время топливные элементы используются как в малых, так и в крупных системах, таких как тепловые электростанции, мобильная энергетика, портативные компьютеры и оборудование связи [5]. Топливные элементы



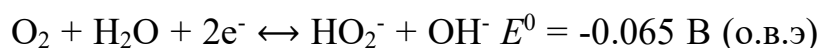
являются экологически чистыми энергетическими системами с меньшим уровнем шума и выбросов загрязняющих веществ [6]. Несмотря на все эти преимущества, существует ряд проблем, ограничивающий масштабное использование топливных элементов. Среди них, короткий срок службы, вызванный деградацией и отравлением катализаторов, используемых в качестве электродов, медленная кинетика токообразующих реакций, низкая выходная мощность на единицу объема, а также их высокая стоимость. Однако в последние годы был достигнут значительный прогресс в развитии технологии топливных элементов благодаря разработке новых каталитических материалов и топлива, что позволило оптимизировать их работу [5]. Топливный элемент с полимерной электролитной мембраной (ПЭМ) считается наиболее многообещающей энергетической системой для экологически чистых транспортных средств, благодаря высокой плотности энергии и быстрой заправке. Мировые производители автомобилей выпустили несколько коммерческих автомобилей на топливных элементах с ПЭМ, однако низкая кинетика токообразующей реакции восстановления кислорода (РВК), ограничивающая общую эффективность системы, оставалась лимитирующим фактором для масштабного производства таких автомобилей [7].

#### 1. Реакция восстановления кислорода

Реакция восстановления кислорода (РВК) была предметом обширных исследований в течение последнего столетия [8]. Во многом это связано с тем, что РВК имеет большое значение для преобразования энергии, в частности, в области топливных элементов (ТЭ) и металл-воздушных батарей, кроме того РВК играет важную роль в коррозии. Выделение кислорода происходит при электролизе воды и нескольких других промышленных процессах [9,10].

Восстановление кислорода в водных растворах происходит в основном по двум конкурирующим механизмам. Первый, это прямое восстановление кислорода до воды, которое включает перенос четырех электронов. Помимо

прямого восстановления кислорода до воды, существует путь последовательного восстановления через образование  $\text{H}_2\text{O}_2$  с переносом двух электронов, а затем последующее восстановление пероксида водорода до воды [9]. Промежуточный  $\text{H}_2\text{O}_2$  может выходить в раствор или каталитически разлагаться на  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$  на поверхности катализатора (Рис. 2). В случае двухэлектронной реакции общий КПД значительно уменьшается. В щелочном электролите эти процессы представлены следующими реакциями [11]:



Процесс восстановления кислорода в кислом электролите описывается следующими реакциями [11]:

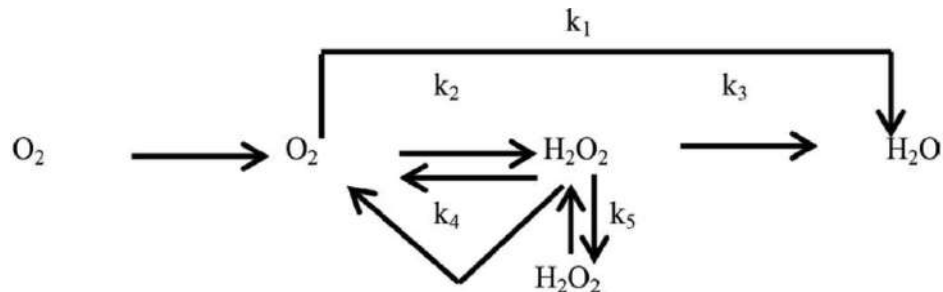
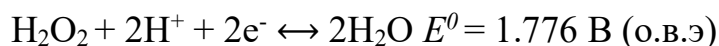
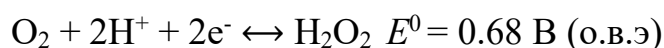
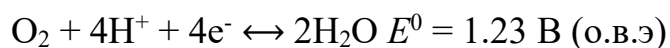


Рисунок 2. Упрощенная схема реакции восстановления кислорода в кислой, и в щелочной среде.

К сожалению, восстановление кислорода является медленным процессом, протекающим со значительным перенапряжением, что делает любой топливный элемент с использованием кислородной реакции неэффективным. Таким образом, эти системы обеспечивают напряжение разомкнутой цепи порядка 0.8 В вместо теоретического термодинамического значения 1.2 В. За последние пять десятилетий была проделана значительная работа по разработке эффективных катализаторов для РВК, способных

повысить эффективность токообразующего процесса восстановления кислорода. Одной из самых серьезных проблем является настройка окислительно-восстановительного потенциала синтезированного катализатора таким образом, чтобы он приближался к термодинамическому потенциалу для РВК при заданном pH, сохраняя при этом селективность для четырехэлектронного восстановления кислорода. Нетрудно сконструировать молекулу или материал, которые будут окисляться при потенциале, близком к тому, при котором  $O_2$  восстанавливается одним электроном с образованием  $O^{2-}$ . Проблема заключается в том, что полное восстановление  $O_2$  требует переноса  $4e^-$  и  $4H^+$ . Поэтому разработка активных и стабильных катализаторов для восстановления кислорода является комплексной задачей, имеющей первостепенное значение, для реализации топливных элементов [9,12].

## 2. Развитие катализаторов восстановления кислорода на основе платины

Катализатор – это вещество, которое способствует ускорению химической реакции. В случае кислородной реакции катализатор используется для индуцирования четырехэлектронного процесса восстановления  $O_2$  до воды [11].

Платина, особенно в дисперсном состоянии, является очень активным катализатором многих химических реакций, в том числе используемых в промышленных масштабах. Она катализирует реакцию присоединения водорода к ароматическим соединениям даже при комнатной температуре и атмосферном давлении. Еще в 1821 немецкий химик И.В. Дёберейнер обнаружил, что платиновая чернь способствует протеканию ряда химических реакций, при этом сама платина не претерпевает изменений. Платиновая чернь – мельчайший порошок платины с размером частиц 20–40 мкм. Как и все дисперсные металлы (даже золото), платиновая чернь имеет черный цвет, за что и получила свое название. Каталитическая активность платиновой черни намного выше, чем у компактного металла.

В 1823 году, Дёберейнер открыл способность губчатой платины при комнатной температуре воспламенять водород. Если смесь водорода и кислорода (гремучий газ) ввести в соприкосновение с платиновой чернью или с губчатой платиной, то сначала идет сравнительно спокойная реакция горения. Но так как эта реакция сопровождается выделением большого количества теплоты, платиновая губка раскаляется, и гремучий газ взрывается.

Было установлено, что платина является наиболее эффективным электрокатализатором для реакции восстановления кислорода. На основании теоретических расчетов свободных энергий промежуточных стадий кислородной реакции, протекающей на поверхности различных металлов, была построена зависимость теоретической активности металлов в РВК от энергии связи с кислородом (Рис. 3). Платина находится на вершине представленного графика, что указывает на ее наибольшую каталитическую активность в отношении РВК [13].

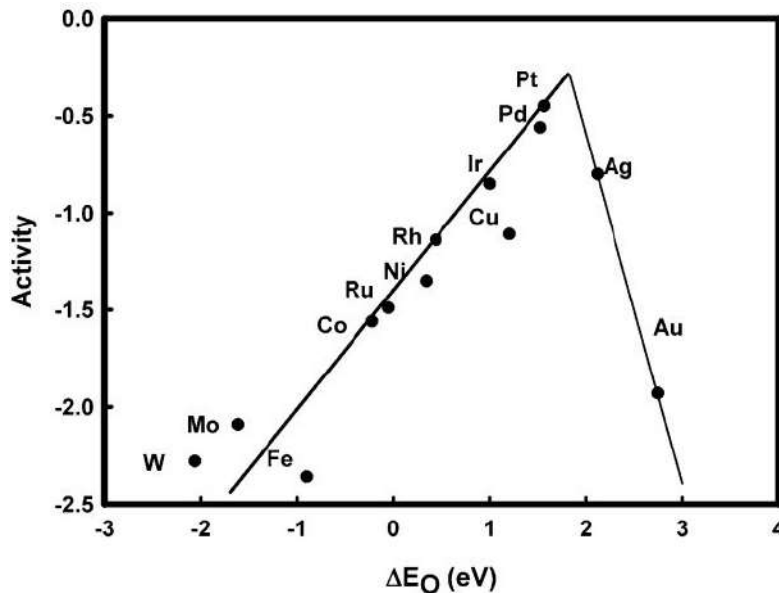


Рисунок. 3. Зависимость активности восстановления кислорода как функция энергии связи кислорода.

Еще в 1960-х годах щелочные топливные элементы с платиной в качестве электрокатализатора РВК были разработаны для лунной миссии

Apollo [14]. Однако, широкомасштабному коммерческому применению систем на основе кислородной реакции препятствует использование Pt-катализаторов, которое является экономически нецелесообразным из-за малой активной площади поверхности, высокой стоимости и ограниченности природных запасов Pt [12,14]. Высокая стоимость Pt остается основным ограничивающим фактором в течение многих лет, и как снизить стоимость за счет уменьшения содержания Pt без ущерба для стабильности и производительности является основным предметом исследований в этой области. Производство автомобилей на топливных элементах требует около 70-105 г Pt. Стоимость за 10 г Pt составляет порядка 1000-2000 долларов США, что объясняет, почему широкомасштабное применение топливных элементов до сих пор не реализовано [15].

Таблица 1. Перечень цен на катализаторы на основе Pt (исходя из цены 2017 г.)

Катализатор	Производитель	Вес, г.	Стоимость, (US\$)	Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г
Pt	BASF	10	1470.00	25-34
80% Pt /C	PK catalyst	10	1671.00	70
Pt black	Aldrich	5	1327.00	25-34
Pt black	HiSPEC	5	1102.00	25-29.8
10% Pt /C	HiSPEC	10	694.00	105

Существует три основных подхода для снижения затрат на

электрокатализаторы РВК [14,16]:

- снижение загрузки Pt за счет осаждения мелкодисперсных наночастиц на материалах носителях,
- синтез катализаторов, не содержащих металлов,
- разработка катализаторов не содержащих драгоценных металлов

## 2.1. Платина на углеродных носителях.

Среди способов повышения эффективности платиновых катализаторов одним из наиболее эффективных оказался способ увеличения площади поверхности за счет диспергирования наночастиц металла на материале носителе [7]. Поскольку восстановление кислорода протекает на поверхности катализатора, наибольшая доступная площадь поверхности ведет к увеличению эффективности токообразующей реакции. Однако, регулирование размера в масштабе нескольких нанометров имеет практическое ограничение, вызванное сильной агрегацией из-за высокой поверхностной энергии наночастиц. Решением данной проблемы является использование подходящего материала носителя, который предлагал бы большое число активных центров для прочного связывания наночастиц металла с поверхностью и предотвращения их агрегации [17]. Таким образом, разработка материала носителя является одной из первоочередных задач, так как это в значительной степени влияет на стоимость, производительность и долговечность катализатора, и всей системы в целом.

Для обеспечения эффективности электрокатализаторов существует ряд требований, предъявляемых к материалам-носителям наночастиц Pt [18]. Среди них:

1. Электрическая проводимость. Высокая электрическая проводимость является основным требованием для материалов носителей, так как носитель является путем для переноса электронов между наночастицами Pt и материалом-носителем. [19].



2. Большая удельная площадь поверхности. Материал-носитель с большой площадью поверхности может обеспечивать необходимое диспергирование наночастиц Pt, что позволяет наночастицам демонстрировать высокую каталитическую активность. Согласно литературным данным [20], площадь поверхности носителя должна превышать  $100 \text{ м}^2/\text{г}$ .

3. Стабильность в условиях эксплуатации топливного элемента (электрохимическая коррозия). Электрохимическая коррозия часто возникает в результате электрохимических реакций на границе раздела между катализатором и раствором электролита [21]. Существует несколько механизмов деградации платиновых катализаторов [22]. Во-первых, это коррозия носителя, которая вызывает уменьшение пористости из-за разрушения структуры, что препятствует массопереносу реагентов в направлении активных центров и инициирует осыпание наночастиц Pt. Второе - это растворение мелких наночастиц Pt. Хотя Pt термодинамически устойчива к растворению при различных pH и в широком диапазоне потенциалов, но согласно диаграмме Pourbaix, Pt подвержена растворению при потенциалах выше 0.85 В (о.в.э.) при значениях pH ниже 2, то есть в условиях эксплуатации электродов в низкотемпературных ТЭ водород-воздух. Третий предложенный механизм потери электрохимической площади поверхности - это рост частиц вследствие агломерации и созревания по Оствальду, что обусловлено различием в поверхностной свободной энергии наночастиц [22].

4. Пористость и структура. Пористая структура является одним из определяющих факторов электрохимических характеристик катализаторов топливных элементов. Распределение пор по размерам, длина пор и их связность влияют на диффузию реагентов в направлении активных центров катализатора. Хотя минимальное значение пористости не было определено для носителей, можно с уверенностью сказать, что материалы, характеризующиеся только микропористой структурой ( $<2 \text{ нм}$ ) не способны

обеспечивать эффективную работу катализатора во время работы топливного элемента. Наличие мезопор (2–50 нм) в структуре носителя обеспечивает достаточный транспортный перенос реагентов и наибольшую площадь поверхности по сравнению с макропорами (> 50 нм) [18].

5. Сильное взаимодействие между наночастицами металла и материалом носителем, а также наличие активных центров на поверхности носителя. Сильное взаимодействие обеспечивает эффективный перенос зарядов между материалом-носителем и наночастицами платины, способствует увеличению стабильности катализатора за счет увеличения силы взаимодействия металла с носителем, что препятствует агломерации и слипанию наночастиц [23].

Многочисленные исследования потенциальных носителей катализаторов, в основном сосредоточенные на углеродных материалах, в силу их выдающихся химических, механических и структурных свойств. Углеродные материалы коррозионно устойчивы в кислых и щелочных средах, обладают хорошей электропроводностью, и характеризуются большой площадью поверхности. Это делает их более перспективными носителями по сравнению с неуглеродными (SiC, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> и т. д.) материалами для использования в электрокатализе [18].

Технический углерод или сажа (carbon black) был одним из первых углеродных материалов, используемых в топливных элементах. Он получил широкое распространение благодаря низкой стоимости, доступности и развитой пористости [24]. В настоящее время, Pt осажденная на сажу Vulcan XC-72 является основным коммерчески доступным катализатором для РВК [22]. Такие системы обеспечивают высокую активность, а также значительно снижают стоимость катализатора, за счет образования дисперсных наночастиц Pt на поверхности углерода. Однако, несмотря на превосходную коррозионную устойчивость металлической платины, катализатор проявляет низкую стабильность, то есть деградирует в процессе длительных испытаний в ТЭ, вследствие пребывания в коррозионно-активной среде, а также под

действием переходных нагрузок в условиях включения/ выключения [22]. Поэтому актуальным является проведение дальнейших исследований по разработке и модификации материалов носителей, способных улучшить не только каталитические, но и коррозионные свойства катализатора.

## 2.2. Материалы носители

### 2.2.1. Карбид кремния

Кремний широко используется в качестве неуглеродного носителя в топливных элементах. Однако относительно низкая электронная проводимость Si препятствует его коммерческому применению. Одним из важных подходов увеличения его электропроводности было добавление углерода в карбид кремния (SiC), который действовал как электронный проводник. SiC оказался подходящим носителем каталитических наночастиц металлов благодаря его высокой удельной емкости, низкому разрядному напряжению и хорошей стойкости к окислению.

В 2010 году [25] полиольным методом осаждения наночастиц платины, был получен платиновый катализатор на Pt/SiC. SiC не показал изменений в области окислительно-восстановительной реакции после окисления в течение 48 ч. При таком же окислении на Vulcan XC-72 наблюдались пики тока, возникающие в результате образования поверхностных оксидов. Это подтвердило, что SiC является более устойчивым к окислению, чем Vulcan XC-72. Однако данный катализатор продемонстрировал низкие значения электрохимически активной поверхности платины, что препятствует его практическому применению в качестве электродного материала.

### 2.2.2. Графен

Графен представляет собой двумерный (2D) плоский лист из  $sp^2$ -плотно связанных атомов углерода толщиной в один атом (0.34 нм) (Рисунок 4). Графен может быть преобразован в несколько форм, например, завернут в сферы нулевого размера (0D), одномерные (1D) УНТ или сложен в трехмерный (3D) графит [26].

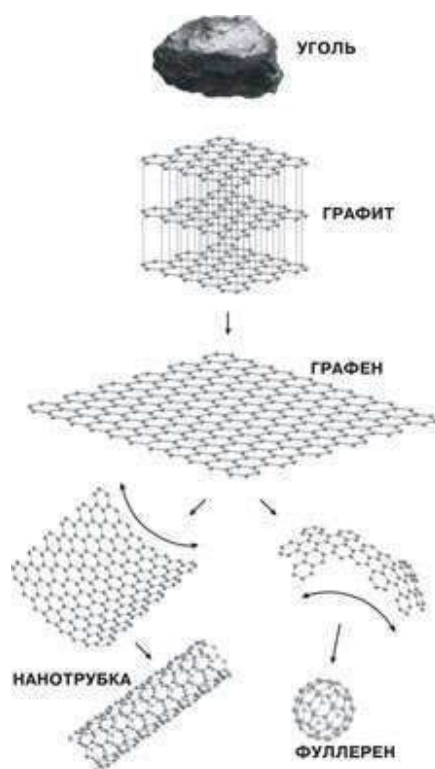


Рисунок 4. Взаимосвязь форм углеродных материалов.

Первые листы графена были открыты в 2004 году путем механического извлечения однослойных листов из трехмерного графита [26]. Графеновые листы могут быть получены химическим осаждением из паровой фазы (CVD), гидротермальным восстановлением оксида графена, термическим отжигом оксида графена и т. д. Среди этих методов широко используются термический отжиг и гидротермальное восстановление оксидов графена из-за простоты проведения процедур получения.

Графен может быть использован в качестве материала носителя благодаря превосходной теплопроводности и электропроводности, высокой скорости переноса электронов и химической стабильности [27]. Графен поддается химическим и структурным модификациям что значительно расширяет область его возможных применений, например, в топливных элементах, накоплении или генерации энергии, электрохимии, суперконденсаторах и батареях.

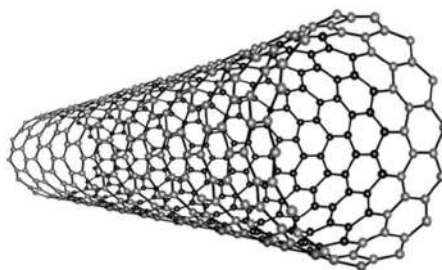
Исследования показали, что Pt, осажденная на графен, является лучшим

катализатором восстановления кислорода, чем Pt/C, с точки зрения стабильности и долговечности [28]. Графен эффективно предотвращает агрегацию платины за счет ее осаждения между порами на увеличенной площади поверхности, а также проявляет большую активность в щелочных и кислых средах по сравнению с сажей, что благоприятно для повышения эффективности катализатора.

### 2.2.2. Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки (УНТ) были открыты в 1991 году Iijima, с помощью электронного микроскопа, во время синтеза фуллеренов [29]. Они характеризуются необычными механическими свойствами, такими как высокая прочность и упругость в сочетании с низкой плотностью (1100-1300 кг/м<sup>3</sup>), они обладают большой удельной площадью поверхности, а также проявляют коррозионную стабильность в щелочных и кислотных средах. Данные преимущества делают УНТ перспективным материалом для широкого круга применений, в том числе, в накопителях энергии, и в качестве материалов для термоизоляции и фильтрации воздуха и воды, в электронике и катализе [30]. Среди методов получения УНТ различают: дуговой разряд, лазерную абляцию, химическое осаждение из паровой фазы, пиролиз, электролиз, облучение электронным или ионным пучком, темплатные методы осаждения и другие.

Рисунок 5. Схематичное изображение структуры одностенной углеродной нанотрубки.



Применение УНТ в качестве материалов носителей в гетерогенном катализе началось в 1994 году [29]. Благодаря таким качествам как: высокая электропроводность, высокая механическая и термическая стабильность, толерантность ко многим растворителям, высокая удельная площадь поверхности от 50 до 500 м<sup>2</sup>/г, и другим преимуществам УНТ стали одними из наиболее перспективных материалов в области электрокатализа. По сравнению с графеном, реакционная способность УНТ повышается, что связано с расхождением  $\pi$ -орбиталей, вызванным искривлением поверхности. На основании этого можно предполагать, что наименьший диаметр УНТ может обеспечивать большую активность.

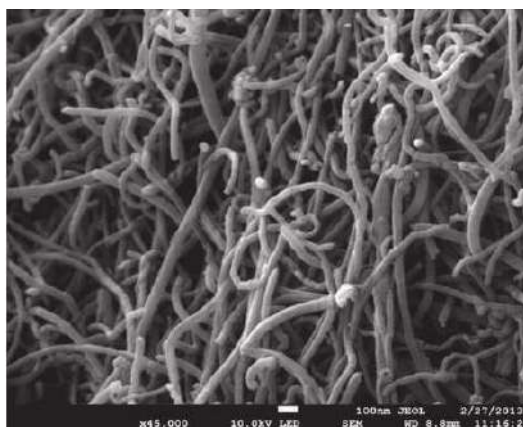


Рисунок 6. СЭМ изображение многослойных углеродных нанотрубок.

Проведение различных химических модификаций делает возможным дальнейшее увеличение активности УНТ, например, по средствам ковалентной/нековалентной функционализации кислородсодержащими группами боковых стенок или торцевых крышек, допированием гетероатомами, или адсорбцией на поверхности определенных типов функциональных групп [31,32]. Сочетание нескольких методов модификации поверхности УНТ обеспечивает образование большого числа активных центров, что позволяет осаждать мелкодисперсные частицы Pt даже при высокой загрузке.

### 2.3. Модификация материалов носителей.



Исходная поверхность углеродных материалов представляет крепко связанные  $sp^2$ -гибридизованные атомы углерода, в результате чего является относительно химически инертной [15]. Для эффективного осаждения наночастиц платины на поверхность углеродных материалов необходима ее активация с целью создания активных центров. Основные методы их создания состоят в образовании дефектов структуры, формировании функциональных групп на поверхности или введение гетероатомов, таких как N, P, B, S в углеродную структуру [31-33].

Химическая активация или функционализация, также известная как окислительная обработка, проводится с использованием различных окислителей, таких как азотная серная кислоты, перекись водорода, щелочи или газообразный озон. Такой тип модификации поверхности приводит к образованию дефектов в структуре с последующим окислением краевых молекул углерода [31], причем в зависимости от условий функционализации возможно образование различных по составу кислородсодержащих групп, таких как карбонильные, кетоновые, спиртовые, ангидридные, фенольные, сложноэфирные и др. (Рисунок 7). Эти кислородсодержащие группы могут улучшить гидрофильность или смачиваемость поверхности УНТ в полярных растворителях, в том числе в воде. С другой стороны, кислородсодержащие группы могут служить в качестве якорных участков для последующих модификаций гетероатомами, адсорбированными полимерными молекулами или наночастицами металлов и оксидов. В области электрохимических применений кислородсодержащие группы, такие как хинон и гидрохинон являются активными окислительно-восстановительными центрами, обеспечивающими большую емкость УНТ [29,34]. Наличие карбоксильных функциональных групп приводит к снижению энергии активации кислородной реакции и способствует облегчению переноса электронов на

поверхности.

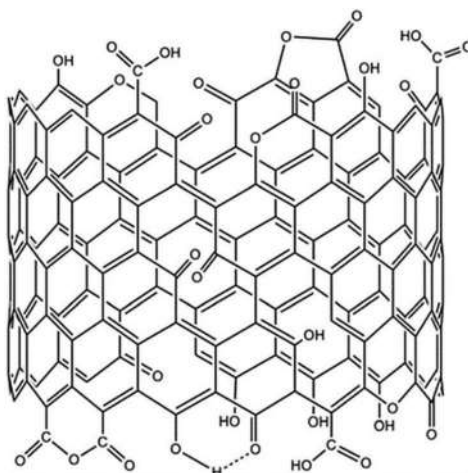


Рисунок 7. Принципиальная схема возможных кислородсодержащих групп на окисленной поверхности УНТ

Присутствие кислородсодержащих групп способствует осаждению хорошо диспергированных металлических наночастиц, усиливает взаимодействия между частицами металла и УНТ, увеличивает электрохимически активную поверхность и, следовательно, обеспечивает высокую каталитическую активность. Poh et al. (2008) [35], доказали, что на обработанной кислотой углеродной поверхности образуются более мелкие наночастицы Pt по сравнению с необработанной углеродной поверхностью. Кроме того, функционализация проводится для удаления примесей с поверхности углеродного материала. Примеси, которые обычно удаляются во время термической обработки, представляют собой металлические примеси, аморфный углерод, оставшиеся после производства. Так, наиболее распространенные методы синтеза УНТ основаны на использовании Fe, Ni и Co металлических катализаторов, которые могут содержаться в конечном продукте в высокой концентрации, и оказывать влияние на электрокаталитические свойства материала [36].

Допирование гетероатомами углеродных материалов является методом дальнейшего повышения их активности. Различия в электроотрицательности между атомами C и допирующими атомами N, P, B вызывает

перераспределение заряда и формирование активных центров на поверхности. Такие модификации могут изменять кинетику зародышеобразования и роста наночастиц металла, что обеспечивает более однородное распределение и меньший размер наночастиц катализатора [35,37]. Чем меньше размер частиц Pt, тем выше доля поверхностных атомов, взаимодействующих с носителем по сравнению с более крупными частицами, что улучшает перенос заряда и увеличивает каталитическую активность [38]. Наличие гетероатомов в структуре УНТ увеличивают силу взаимодействия металла с носителем в результате изменения электронной структуры УНТ, что повышает стабильность и активность системы [39]. Сообщается [40], что увеличение содержания азота привело к уменьшению размеров наночастиц Pt. Так катализаторы содержащие 1.5, 5.4 и 8.4 ат.% азота характеризуются следующими размерами наночастиц Pt  $5.0 \pm 2.3$ ,  $4.8 \pm 2.0$ , и  $4.2 \pm 1.7$  нм, соответственно. Большее содержание азота в структуре носителя обеспечивает большее число активных центров и более высокую электрохимически активную поверхность. Кроме того, было отмечено, что стабильность катализатора напрямую зависит от числа активных центров на поверхности носителя. Так Pt катализатор, содержащий 1.5 ат.% N сохраняет только 20.2% от исходной ЭАП после 4000 циклов. При этом, катализаторы, содержащие 5.4 ат.% и 8.4 ат.% N сохраняют 26.6% и 42.5% ЭАП, соответственно. Увеличение стабильности связано с повышением энергии связи между Pt и атомами C до 1.35 эВ, при увеличении числа соседних атомов N [40].

Поэтому использование УНТ с модифицированной поверхностью в качестве носителя для создания катализатора РВК, является еще одним аспектом увеличения общей активности и стабильности катализатора. Указанные преимущества модифицированных УНТ позволяют снизить процентное содержание Pt в катализаторе и сделать его коммерчески доступным.

#### 2.4. Методы синтеза платиновых катализаторов

Механизм осаждения наночастиц Pt и природа материала носителя играют ключевую роль в определении электрокаталитической активности и коррозионной устойчивости электрокатализаторов. Выбор подходящего метода синтеза с оптимальными условиями для контролируемого осаждения наночастиц платины на подходящем материале носителя, выбор прекурсора (источника) платины и подходящего восстановителя является ключом к производству эффективных и долговечных Pt-катализаторов для топливных элементов. Для синтеза катализаторов было разработано несколько методов, таких как химическое восстановление, электрохимическое осаждение, магнетронное распыление, термическое испарение, химическое осаждение из паровой фазы, осаждение атомных слоев, фотоосаждение, осаждение с помощью плазмы и другие [41].

Наиболее распространенными прекурсорами Pt являются гексахлорплатиновая кислота ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ), хлорид тетраамминплатины (II) ( $\text{Cl}_2\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Pt}$ ) и гексахлороплатинат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ . Они растворимы в воде и имеют низкие температуры разложения 350, 375 и 320 °C соответственно [42].

Метод восстановления этиленгликолем (также известный как полиольный) является одним из наиболее распространенных, простых и понятных методов, используемых для синтеза электрокатализатора на основе Pt [15]. Этиленгликоль является предпочтительным, поскольку он действует не только как восстанавливающий агент, кроме того мягкий и экологически чистый. Исследования показали, что при использовании этиленгликоля в качестве растворителя и восстанавливающего агента полученные наночастицы имеют тенденцию к меньшему размеру и лучше диспергируются на носителе [15].

#### 2.4.1. Электрохимическое осаждение

Электрохимический метод рассматривается как одна из немногих хорошо контролируемых процедур осаждения наночастиц Pt на проводящих

материалах носителях [43]. Размер, форма, кристаллическая структура и распределение по размерам электроосажденных наночастиц Pt могут быть изменены путем варьирования нескольких параметров, таких как потенциалы зародышеобразования и роста, время импульса, концентрация платины в растворе, pH электролита и природа материала носителя. Таким образом, в зависимости от условий электрохимического осаждения, размер частиц Pt может варьироваться от более мелких частиц размером в несколько нанометров до более крупных агрегатов размером до нескольких микрометров [41,43].

Существует, по меньшей мере, два метода электрохимического осаждения, а именно: осаждение при импульсном потенциале и циклическая вольтамперометрия. Вращение электрода во время процесса электрохимического осаждения является важным для преодоления потерь при массопереносе в разбавленном растворе прекурсора и для достижения равномерного осаждения наночастиц Pt на углеродном материале. Наиболее часто используемыми прекурсорами платины для электрохимического осаждения являются  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  или  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  в кислотном электролите. Однако некоторые исследователи выделяют  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$  в качестве альтернативного прекурсора, который позволяет избежать отравления наночастиц катализатора ионами Cl, образующимися в ходе электрохимической реакции.

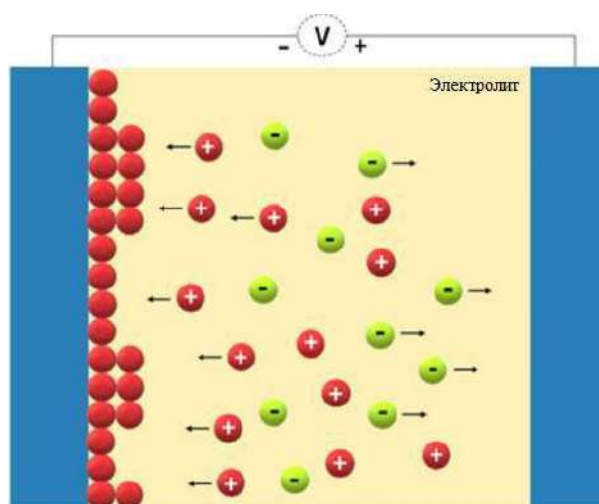


Рисунок 8. Схематичное изображение электрохимического осаждения

наночастиц металла [41].

Наночастицы Pt различных размеров (20-500 нм), формы и плотности были получены на поверхности УНТ путем изменения различных параметров, таких как метод осаждения, время импульса или количество потенциальных циклов, концентрация раствора прекурсора и/или природа электролита [44].

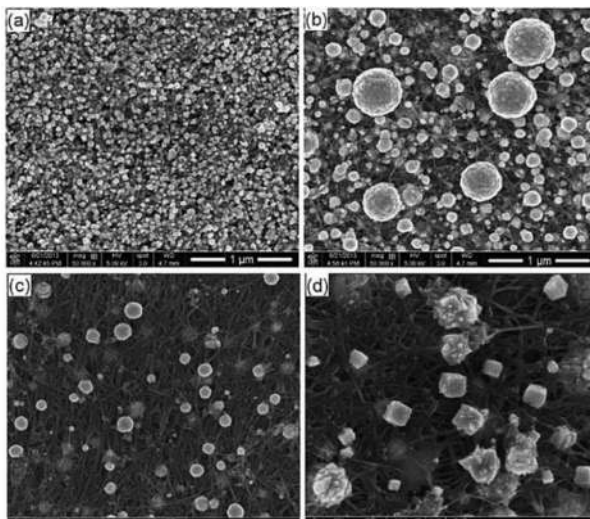


Рисунок 9. Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) частиц Pt на поверхности УНТ, полученных методом электрохимического осаждения [44].

В дополнение к параметрам осаждения, на гранулометрический состав Pt большое влияние оказывает природа поверхности носителя, то есть распределение активных центров/ центров зародышеобразования. Образующиеся частицы Pt обычно являются пористыми или дендритными, что обеспечивает большую активную площадь поверхности для протекания кислородной реакции [44].

#### 2.4.2. Распыление

С момента разработки в 80-х и 90-х годах прошлого века метода магнетронного распыления для осаждения Pt, он считается одним из наиболее эффективных, воспроизводимых и универсальных методов производства Pt нанокатализаторов [45]. Осаждение распылением является предпочтительным для контролируемого и равномерного распределения наночастиц Pt с низким содержанием на носителе и узким распределением по размерам. Распыление



нашло широкий спектр применений в электрокатализе, от осаждения Pt на углеродном носителе, оксидах металлов и оксидно-углеродных композитах до изготовления биметаллических катализаторов и мембранно-электродных сборок. Однако, магнетронное распыление нельзя использовать для селективного и/или трехмерного осаждения. Данный метод предпочтителен для нанесения тонких пленок, иногда толщиной менее 1 нм. При этом, морфология поверхности Pt может быть изменена путем варьирования параметров осаждения, таких как давление плазмы, мощность постоянного тока, температура носителя и расстояние до него, и в основном зависит от массовой загрузки Pt. Низкая загрузка Pt ( $< 3 \text{ мг/см}^2$ ) формирует гранулированные структуры (с узким распределением частиц по размерам), тогда как более высокая загрузка Pt ( $> 20 \text{ мг/см}^2$ ) приводит к образованию равномерного компактного слоя или пленки [45].

Преимущественно, данный метод используется для контролируемого и равномерного осаждения наночастиц Pt с низким содержанием Pt и узким гранулометрическим составом, что увеличивает использование металла, и повышает активность в реакции восстановления кислорода [41,45].

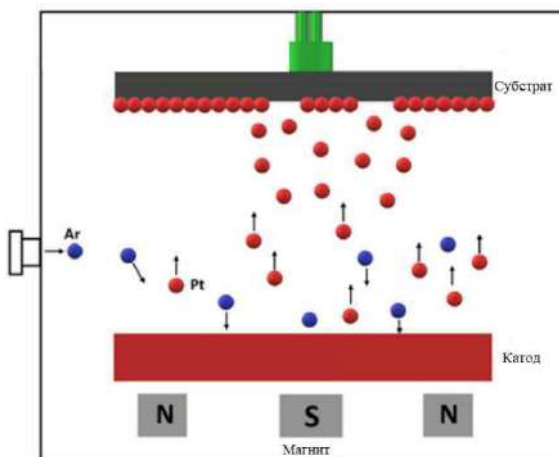


Рисунок 10. Схематичное изображение осаждения наночастиц Pt на субстрат (носитель) методом магнетронного распыления [41].

#### 2.4.3. Фотоосаждение

Фотоосаждение - это процесс осаждения металлических наночастиц из

раствора на материал носитель (преимущественно оксиды металлов) с использованием ультрафиолетового света. Впервые данный метод для фотокаталитических целей был представлен Clark и Vondjic в 1965 году [41]. В этом же направлении, фотоосаждение было применено Kraeutler и Bard в 1978 г. для осаждения Pt на  $\text{TiO}_2$ , в качестве носителя. Данный метод заключается в следующем: рассчитанное количество прекурсора Pt (обычно  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) добавляется к суспензии материала носителя в воде, содержащей небольшое количество спирта. Затем смесь облучают УФ-источником света в фотореакторе в течение определенного времени. Осаждение Pt на поверхность  $\text{TiO}_2$  протекает с фотовосстановлением комплекса  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  электронами и фотоокислением спирта. Платина, нанесенная на коррозионностойкие материалы носители на основе оксидов металлов, продемонстрировала лучшую активность в отношении реакции восстановления кислорода, а также повышенную коррозионную стабильность благодаря сильному взаимодействию между наночастицами Pt и оксидом металла [46].

#### 2.4.4. Осаждение атомного слоя

Метод осаждения атомного (ALD) слоя широко применяется для получения наноструктурированных материалов, включая электрокатализаторы для кислородной реакции, благодаря хорошо контролируемой морфологии и составу получаемой поверхности. Самоограничивающийся механизм хемосорбции атомных слоев позволяет управлять процедурой осаждения на атомарном уровне [47]. Размер частиц Pt и численная плотность на поверхности носителя определяется несколькими факторами, такими как количество циклов осаждения, время воздействия прекурсора и температура. Увеличение количества циклов осаждения увеличивает загрузку Pt, что приводит к различным поверхностным структурам и свойствам.

Gan et al. [48] недавно сообщили, что ALD является эффективным инструментом для контролируемого осаждения более мелких наночастиц Pt

на обработанных кислотой УНТ с узким распределением частиц по размерам. Полученный средний размер частиц Pt составлял  $1.5 \pm 0.1$  нм после 10 циклов осаждения и  $2.4 \pm 0.3$  нм после 35 циклов. Помимо условий, осаждение Pt также зависит от химической и электронной природы, а также доступности активных центров на поверхности материала носителя, что также определяет силу взаимодействия наночастиц Pt с поверхностью. Метод осаждения атомного слоя является предпочтительным для изготовления биметаллических, гибридных Pt катализаторов и катализаторов типа ядро-оболочка. Однако, данный метод является медленным, в результате чего, не подходит для крупномасштабного производства.

## 2.5. Сплавы платины

Помимо диспергирования наночастиц на поверхности модифицированного углеродного носителя, еще одним эффективным методом сокращения содержания дорогостоящей Pt в составе катализатора является использование её сплавов с другими металлами. Развитие сплавов на основе Pt в качестве электрокатализаторов для РВК началось в 1980-х годах, когда корпорация United Technologies (UTC) опубликовала результаты использования сплавов платины (Pt-V, Pt-Co-Cr, Pt-Ir-Cr, Pt-Rh-Fe и др.) в качестве катализаторов восстановления кислорода для топливных элементов на основе фосфорной кислоты [1]. На сегодняшний день, активно изучаются бинарные, тройные и четвертичные сплавы с такими металлами как Ni, Co, Cr, Mn, Fe, Cu и др. Значительное внимание уделяется не только компонентами и составу, но и морфологии и структуре сплавов.

Было продемонстрировано, что катализаторы на основе Pt легированной некоторыми переходными металлами характеризуются высокой каталитической активностью в РВК [49]. Основные эффекты увеличения активности в РВК классифицируются как структурный эффект, эффект ингибирования OHads и электронный эффект [1].

Структурный эффект связан с уменьшением межатомного расстояния

между атомами Pt в кристаллической решетке. Некоторые благородные металлы с меньшими атомными размерами, чем Pt, встраиваются в кристаллическую структуру Pt посредством замещения, что приводит к ее деформации и, таким образом, к уменьшению межатомного расстояния. Установлено, что сплавы со сжатием кристаллической решетки более активны, чем металлическая Pt, тогда как сплавы с расширением кристаллической решетки менее активны [50].

Второй эффект увеличения активности Pt при образовании сплава связан с тем, что сплавы Pt способны ингибировать образование -ОН адсорбированных групп на поверхности Pt и тем самым повышать каталитическую активность в РВК. Предполагается, что поверхностно адсорбированные формы кислорода, такие как -ОН, -О или -ООН являются промежуточными продуктами реакции восстановления кислорода. Однако, некоторые формы поверхностно адсорбированного кислорода считаются отравляющими, то есть, адсорбированный на поверхности -ОН на Pt может быть, как промежуточным, так и отравляющим веществом в РВК. Наличие легирующего металла способствует ослаблению связи Pt-ОН<sub>адс</sub>, что так же способствует увеличению скорости восстановления кислорода [51].

Электронный эффект, связанный с вакансиями d-зоны, также играет важную роль в повышении активности РВК на сплавах Pt. Было обнаружено, что легирование Pt некоторыми переходными металлами, которое приводит к разделению d-электронов Pt с незаполненными d-орбиталями основных металлов, увеличивает вакансию в d-зоне Pt. Степень увеличения зависит от электроотрицательности переходного элемента. Изменение электронной структуры из-за образования сплава также считается причиной сжатия решетки и изменения поверхностных адсорбционных свойств Pt [51].

Однако, были предложены альтернативные гипотезы о причинах увеличения активности при использовании сплавов Pt. Например, в результате растворения или выщелачивания более легко окисляемых основных металлов

в объемных сплавах наблюдалась шероховатость поверхности сплава Pt. Это растворение может привести к более высокой активности за счет увеличения площади поверхности. Также было установлено, что плоскости кристаллов Pt с низким показателем преломления демонстрируют более высокую реакционную способность восстановления кислорода, чем плоскости кристаллов с высоким показателем преломления. Когда Pt образует сплав с другим металлом, доля низкоиндексной кристаллической плоскости увеличивается по сравнению с долей в чистой Pt, что приводит к повышению активности в РВК. На практике эти эффекты часто коррелируют друг с другом образуя синергетический эффект увеличения каталитической активности катализатора в РВК [1].

Растворение и агломерация Pt являются одними из основных причин потери рабочих характеристик топливных элементов. Легирование положительно влияет на стабильность катализаторов Pt, поскольку основные металлы подавляют растворение Pt, и препятствуют ее агломерации. Недавно было сообщено [52], что модификация наночастиц Pt с использованием золота может значительно препятствовать растворению Pt. Этот стабилизирующий эффект катализаторов на основе сплава платины был подтвержден методом ускоренного коррозионного тестирования путем непрерывного циклирования потенциала в диапазоне 0.6–1.1 В. Ожидается, что в этом диапазоне потенциалов происходят циклы окисления/восстановления поверхности Pt, которые включают образование Pt-OH и Pt-O, вызывающее растворение Pt через  $Pt^{2+}$ . Результаты показали, что после 30 000 циклов у катализатора Au / Pt / C наблюдалось ухудшение потенциала полувольты только на 5 мВ, при этом почти не наблюдалась потеря площади поверхности Pt. В то время как катализатор потенциал полувольты для катализатора Pt / C снизился на 39 мВ, и осталось только ~ 55% от исходной площади поверхности Pt.

Основываясь на выше сказанном, можно предполагается, что сплавы на основе Pt могут в несколько раз улучшить удельную и массовую активность в

РВК по сравнению с катализатором из чистой Pt как в кислотном, так и щелочном электролите.

### 3. Наноккомпозитные катализаторы восстановления кислорода

#### 3.1. Допированные углеродные наноматериалы

Наряду с интенсивными исследованиями по сокращению или полной замене электродов на основе платиновых катализаторов на электродные материалы из недорогих металлов, в 2009 году был обнаружен новый класс активных катализаторов на основе углеродных наноматериалов, допированных гетероатомами [3,14]. УНТ и графен привлекают значительное внимание как непосредственно каталитические материалы благодаря наличию свободных  $\pi$ -электронов на внешних энергетических уровнях атомов углерода. Однако, как было сказано ранее, исходная поверхность углеродных материалов представляет крепко связанные  $sp^2$ -гибридизованные атомы углерода, в результате чего  $\pi$ -электроны являются инертными, что не позволяет использовать исходные углеродные материалы непосредственно в качестве катализатора РВК.

Допирование р-элементами может эффективно изменять электронную структуру углеродных материалов, что способствует увеличению их активности [53]. Элементы, богатые электронами, доставляют свободные электроны углеродным материалам, увеличивая электронную плотность и повышая энергетические уровни самых высоких занятых молекулярных орбиталей  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода, в то время как электронно-дефицитные элементы извлекают электроны из углерода, нарушая  $\pi$ -электронную систему, что так же приводит к увеличению активности. Углеродные материалы могут быть легированы азотом (N), бором (B), серой (S), фосфором (P) и йодом (I). Так как электроотрицательность допирующих атомов отлична от электроотрицательности углерода, то введение их в структуру приводит к изменению электронейтральности поверхности, перераспределению плотности заряда, формированию активных центров,



повышению электрокаталитической активности углеродных наноматериалов, и облегчению адсорбции молекулы  $O_2$  на поверхности катализатора [14]. Исследования [54,55], проводимые в лаборатории Электрокатализа Института физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, подтверждают, что модификация углеродных материалов различными гетероатомами способствует увеличению их электрокаталитической активности и стабильности, что делает возможным их практическое применение.

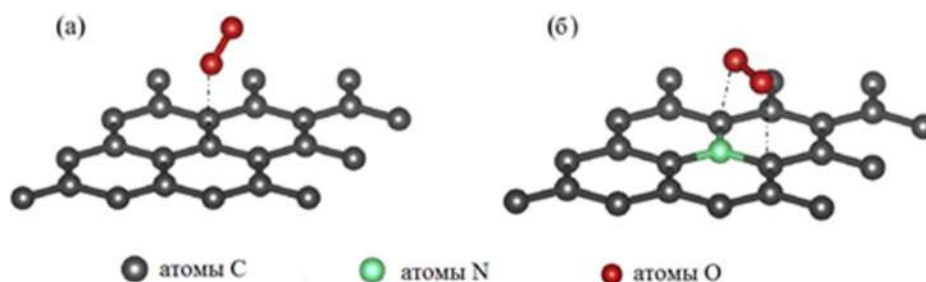


Рисунок 11. Схематическое изображение адсорбции кислорода на чистом углероде (а) и углероде, допированном N (б).

Азот является идеальным допирующим атомом для углеродных материалов из-за того, что он имеет такой же размер, что и атомы углерода, и, следовательно, он может легко заменить углерод в процессе модификации [56]. Допирование углеродных материалов атомами N с большим значением электроотрицательности (3.0) по сравнению с электроотрицательностью атомов C (2.5), вызывает перераспределение электронной плотности и смещение уровня Ферми в зоны проводимости в углеродных наноматериалах, что способствует переносу электронов для ускорения РВК. Более электроотрицательные атомы азота благоприятно изменяют профиль заряда поверхности, что облегчает адсорбцию молекулы кислорода [56].

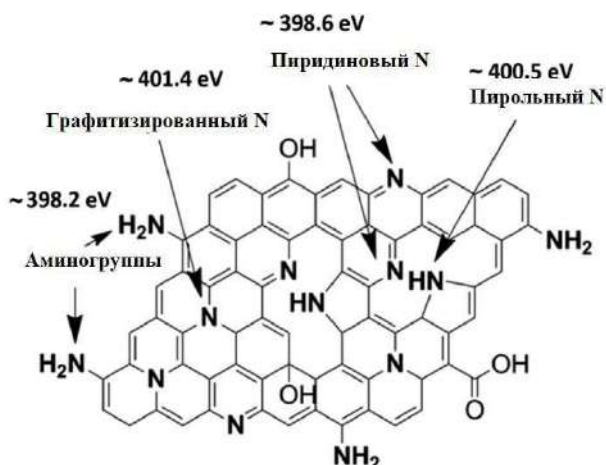


Рисунок 12. Схематическое изображение азотсодержащих функциональных групп на поверхности углеродного наноматериала

Как показано на рисунке 12, азот содержащие функциональные группы могут быть представлены такими конфигурациями как пиррольный N, пиридиновый и графитовый N, а также аминогруппы [57,58]. Пиридиновые атомы N расположены на краях графеновых плоскостей, и каждый атом N связан с двумя атомами C и отдает один  $\pi$ -электрон системе. В случае пиррольных атомов N они включены в гетероциклические кольца, и каждый атом N связан с двумя атомами C, внося два  $\pi$ -электрона в систему. Графитный (или четвертичный) N относится к атомам, которые замещают атомы углерода в плоскости графена. Такие легированные атомы азота могут изменять состояние локальной плотности вокруг уровня Ферми, что может играть ключевую роль в настройке электронных свойств и улучшении их характеристик в отношении РВК [58]. Более того, различные разновидности азота существенно влияют на каталитическую активность атомов углерода, допированного азотом. Так пиридиновый N в основном определяет активность N-допированных катализаторов в РВК, в то время как графитовый N снижает потенциал начала восстановления кислорода [59].

В отличие от азота, атомы фосфора значительно больше атомов углерода. При допировании фосфор может образовывать дефекты замещения, вызванные различием в длине связи  $\text{P}-\text{C}$ , по сравнению с  $\text{C}-\text{C}$ , нарушающие инертную электронную  $\pi$ -систему углеродного материала. Кроме того,

фосфор является более электроотрицательным, чем атомы углерода ( $\chi_P=2.19$ ;  $\chi_C=2.55$ ), что улучшает электронодонорные свойства углеродного материала, и приводит к росту каталитической активности в отношении РВК. Кроме того, было показано, что допированный Р графит имеет более высокую стойкость к окислению, чем простой графит. [59]

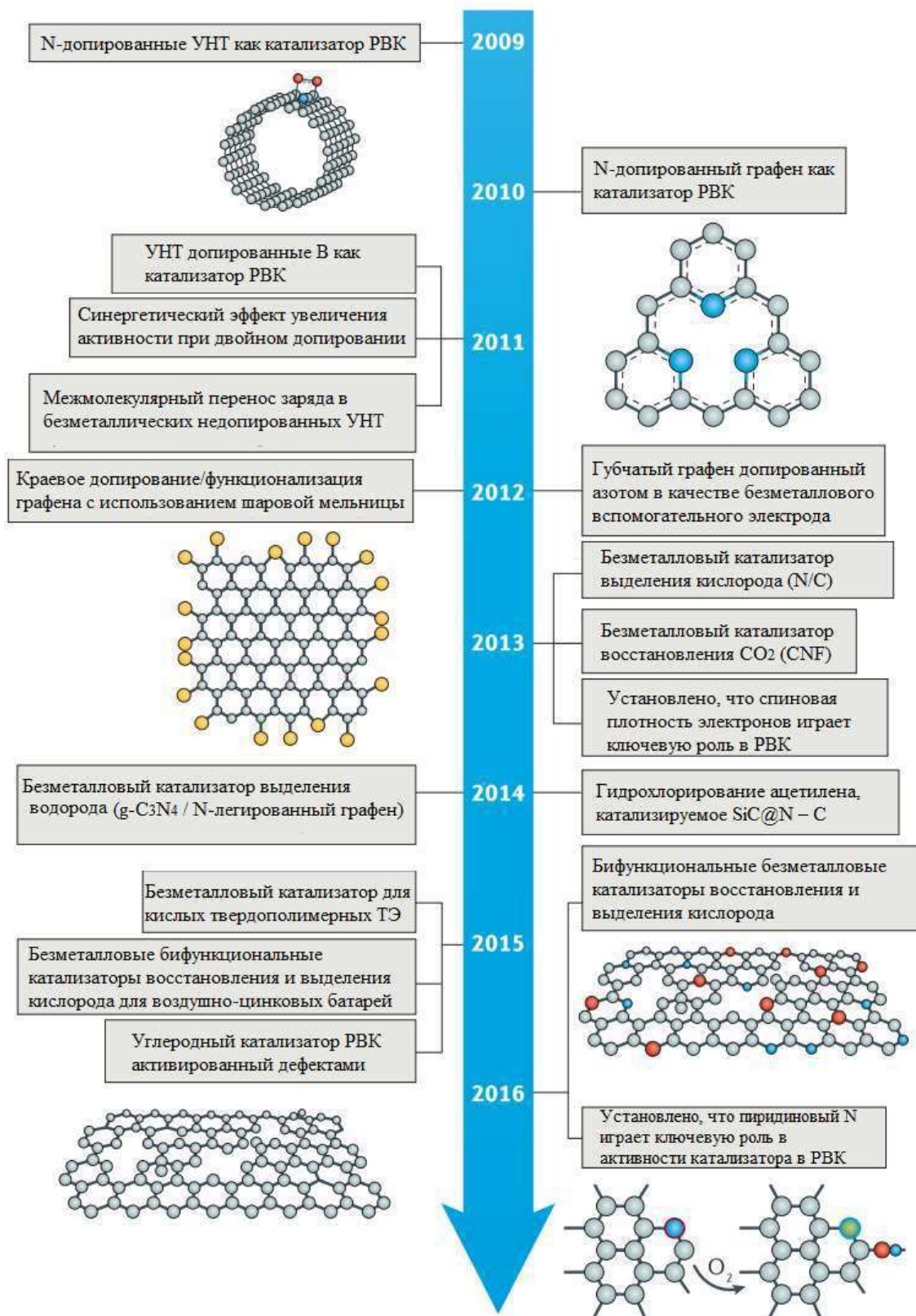


Рисунок 13. Временная шкала, показывающая важные разработки безметалльных катализаторов на основе углерода [14].

Как и в случае фосфора, допирование атомами серы считается более

трудным, чем азотом из-за большего размера атома S. Электроотрицательность атомов S (2.58) близка к электроотрицательности атомов C. Тем не менее, благодаря наличию двух неподелённых пар электронов на внешнем энергетическом уровне в атомах S, допирование ими позволяет изменять ширину запрещенной зоны проводимости углеродного материала, что приводит к увеличению его электропроводности, и как следствие каталитической активности [60]. В отличие от модификации углеродной структуры атомами N, допирование фосфором и серой является относительно новыми направлениями исследований, открывающими новые перспективы использования углеродных материалов.

Все основные методы допирования углеродных материалов можно разделить на две основные категории. Первая, *In Situ* – метод прямого включения гетероатомов в структуру модифицируемых материалов непосредственно во время процесса его синтеза с использованием прекурсоров углерода и гетероатомов. В работе [59], продемонстрирован синтез слоев графита допированного фосфором методом термолиза, в котором толуол использовался в качестве источника углерода, а трифенилфосфин - в качестве источника фосфора. Ко второй категории относятся методы последующей обработки уже имеющихся углеродных материалов методами термической обработки (пиролизом), размола или адсорбции из растворов. В данном случае гетероатомы заменяют собой атомы углерода в структуре, или образуют ковалентно связанные функциональные группы на поверхности [58].

В 2011 году было обнаружено, что совместное допирование углеродных материалов несколькими гетероатомами является эффективным способом дальнейшего улучшения электрокаталитической активности в отношении РВК [14,61]. Расчеты теории функционала плотности (DFT) показали, что допирование бором и азотом может регулировать ширину запрещенной зоны, спиновую плотность и плотность заряда, облегчая восстановление кислорода за счет синергетического взаимодействия и переноса электрона между

допирующими атомами [14]. Кроме того, УНТ, допированные фосфором и азотом, демонстрируют значительно повышенную электрокаталитическую активность в отношении РВК по отношению к УНТ допированным азотом. Эти катализаторы также демонстрируют превосходную стабильность и хорошую устойчивость к отравлению СО и толерантность к метанолу. УНТ, допированные серой и азотом, демонстрируют повышенную активность в РВК как в кислой, так и в щелочной среде по сравнению с УНТ, допированными азотом [41].

### 3.2. Катализаторы на основе переходных металлов

Несмотря на значительные успехи по снижению содержания платины в катализаторах РВК, она все еще составляет почти половину всей стоимости топливных элементов. Это является причиной проведения дальнейших исследований по разработке более дешевых катализаторов для катодов топливных элементов. Обширную группу составляют материалы, известные как катализаторы, не содержащие металлов платиновой группы [62].

Большой интерес представляют макроциклические комплексы металлов  $MN_4$  [62], где  $MN_4$  представляет собой активный центр белковой молекулы, содержащего металл, координированный четырьмя пирольными атомами азота (Рисунок 14),  $M = Fe, Co, Mn, Ni$  и др. Вдохновленные биологическими катализаторами – ферментами, эти комплексы в течение многих лет рассматривались как перспективные материалы. Они обладают высокой каталитической активностью в отношении реакции восстановления кислорода, как в щелочных, так и в кислых средах [62].



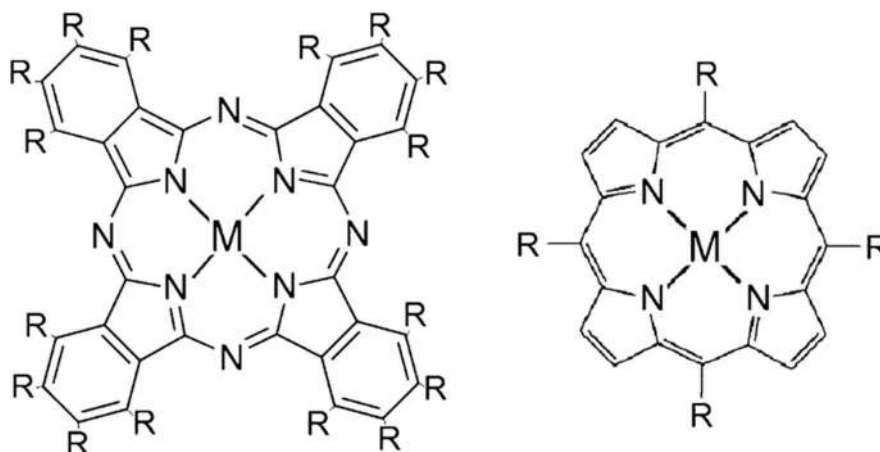


Рисунок 14. Структура  $MN_4$  - комплексов, исследованных в РВК. Слева: фталоцианин. Справа: порфирин.

Большинство изученных макроциклических комплексов включают фталоцианины и порфирины переходных металлов, нанесенные или адсорбированные на углеродных материалах. Такие катализаторы являются гетерогенными, поскольку они могут представлять различные типы активных центров. Методы приготовления катализаторов  $M-N-C$  можно разделить на два основных подхода [63]. Первой стратегией является прямая карбонизация органических материалов в присутствии прекурсоров азота и переходных металлов, где допирование происходит одновременно с образованием графитовых углеродных структур. Азотсодержащие органические полимеры используются как источники  $N$  и  $C$ , например, полианилин, полиэтиленмин, меламиновая смола, и др. Структуру и распределение пор по размерам получаемых материалов можно эффективно контролировать, используя в основном твердосплавные матрицы на основе силикагеля [63].

Другой подход к синтезу катализаторов  $M-N-C$  заключается в обработке существующих наноуглеродных материалов, таких как углеродная сажа, УНТ, оксид графена, и углерод, полученный из карбида. Обычно синтез осуществляется высокотемпературным пиролизом в присутствии прекурсоров азота и металлов. Основным преимуществом этого пути является то, что структура углеродного субстрата сохраняется, что позволяет выбрать наноуглерод [63].

Катализаторы, полученные данными методами, проявляют достаточно высокую активность в отношении реакции восстановления кислорода, однако характеризуются не высокой стабильностью, необходимой для долговременной работы в топливном элементе. Одной из стратегий, используемых для повышения стабильности  $MN_4$  каталитических комплексов, является термическая обработка (до 700 °C) в инертной атмосфере или в  $NH_3$ . Получаемые материалы M-N-C из упорядоченных металлоорганических соединений, проявляют высокую каталитическую активность как в кислой, так и в щелочной среде из-за образования Fe,  $CoN_x$  или других активных центров, а также большой электрохимически активной площади поверхности [62].

На высокую каталитическую активность M-N-C катализаторов для РВК сильно влияют такие параметры, как морфология, а именно дефекты структуры, размер пор и толщина графитового слоя, количество, тип и основность азотсодержащих функциональных групп. Все эти факторы вызывают смещение делокализованных  $\pi$ -электронов углеродной структуры, что в свою очередь изменяет число электронов на металлическом активном центре [64]. Для металлических порфиринов, фталоцианинов и других комплексов  $MN_4$  электронная плотность металлического центра может быть легко изменена путем модификации углеродного лиганда электроноакцепторными или электронодонорными заместителями. Как в Fe-N-C, так и в  $FeN_4$ , изменение электронной плотности металлического центра напрямую влияет на взаимодействие с молекулами  $O_2$ , что увеличивает его каталитическую активность. Следовательно, контроль факторов, которые могут изменять электронную плотность активного центра, является основной задачей при изготовлении катализаторов данного типа.

Электрокаталитические процессы восстановления кислорода на M-N-C катализаторах включают взаимодействие молекулы кислорода или промежуточного соединения с активным центром. Поэтому энергия связи  $M-O_2$  и окислительно-восстановительный потенциал катализатора могут

рассматриваться как основные критерии реакционной способности. В кислой среде,  $O_2$  адсорбируется на металлическом центре по внутрисферному механизму [64]. После адсорбции восстановление может идти разными путями в зависимости от присутствия других металлических частиц или функциональных групп азота. В щелочных средах восстановление кислорода протекает по четырехэлектронному пути. Однако депротонирование групп азота и насыщение центров железа гидроксильными группами может блокировать взаимодействие с  $O_2$ , способствуя конкурентной внешнесферной реакции при  $pH > 10,5$  [64].

Помимо фталоцианинов и порфиринов переходных металлов, фосфиды переходных металлов  $MxPy$  ( $M = Ni, Co, Fe, Mn$  или  $Cu$  и т. д.) являются весьма перспективными нанокompозитными электродными материалами для топливных элементов и металл-воздушных аккумуляторов [65].  $MxPy$  материалы обладают как металлоидными характеристиками, так и собственно металлической природой, способствующей превосходной электропроводности и быстрому переносу электронов на границе раздела фаз электрод/электролит. Среди фосфидов переходных металлов  $Ni_2P$  имеет практическое применение как функциональный материал в сфере фотокатализа, суперконденсаторов и электрокатализа.  $Ni_2P$  характеризуется большим количеством связей  $Ni-Ni$  и  $Ni-P$ , что выражается в более высокой электронной проводимости, термической и химической стабильности, чем для богатого фосфором  $NiP_2$  или  $NiP_3$ , с большим количеством связей  $P-P$ . Синергетический эффект между  $Ni_2P$  и углеродным носителем может создавать многочисленные активные центры и улучшать стабильность системы, повышая электрокаталитические характеристики  $Ni_2P$ . Кроме того, исследования показали, что электронная структура поверхности катализатора оказывает значительное влияние на его каталитическую активность. Таким образом, создание поверхностных дефектов на  $Ni_2P$  для модуляции электронной структуры поверхности имеет большое значение для улучшения

его каталитической активности [65].

### 3.3. Оксиды переходных металлов

Подобно N-координированным ионам металлов, которые проявляют достаточную каталитическую активность в отношении кислородной реакции, оксиды переходных металлов также демонстрируют значительное ускорение реакции восстановления кислорода [3]. Установлено, что тип переходного металла является одним из основных факторов, влияющих на общие характеристики электрокатализаторов на основе оксидов переходных металлов. Среди наиболее перспективных носителей из числа оксидов, оксиды Mn продемонстрировали множество преимуществ, таких как низкая стоимость, хорошая электрохимическая стабильность и довольно высокая каталитическая активность. Было показано [66], что среди оксидов переходных металлов, таких как  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ , осажденных на углеродные допированные N нанотрубки (УНТ), образец  $\text{MnO}_2$  / УНТ показал наилучшую каталитическую активность в отношении РВК. Однако активность и механизм действия оксидного Mn-электрода до сих пор остаются спорными. Исследователи обнаружили, что каталитическая активность может быть объяснена уникальными свойствами пары Mn (IV) / Mn (III), где Mn (IV) представляет собой  $\text{MnO}_2$ , а Mn (III), скорее всего, представляет собой  $\text{MnOOH}$  в соответствии с анализами структуры.

### 3.4. Ферменты

В природе существует два класса ферментов, которые эффективно восстанавливают  $\text{O}_2$ , а именно, цитохром-с-оксидаза (CcO), лакказа и билирубин оксидаза. Эти биокатализаторы привлекли значительное внимание из-за их способности катализировать электрохимическую реакцию восстановления кислорода до воды при иммобилизации на углеродных электродных материалах [67]. Лакказа и билирубин оксидаза, называемые синими мульти-медными оксидазами, демонстрируют хорошую активность по сравнению с синтетическими системами и, кроме того, понимание механизмов

их действия позволило продвинуться в понимании механизма относящихся к синтетическим катализаторам. Понимание связей между их структурой и функцией помогает при разработке молекулярных электрокатализаторов РВК.

Естественная активность ферментов группы лакказ сочетает окисление органических субстратов с восстановлением  $O_2$  до  $H_2O$ . Ферменты этого семейства обладают гомологичной структурой с активным центром, образованным 4 атомами меди. В первом атоме меди, называемом типом CuT1, происходит окисление субстрата. Это точка входа электронов в белок.

Второй центр - это место, где происходит восстановление  $O_2$ . Этот сайт состоит из кластера меди, который образован атомом меди 2-го типа и димером меди 3-го типа. Электроны от окисления субстрата переносятся через цепочку аминокислот от атома меди типа 1 к кластеру меди, где они соединяются с  $O_2$ , производя его восстановление до  $H_2O$ . Электровосстановление кислорода на электроде с иммобилизованной лакказой протекает в условиях прямого переноса электрона между электродом и активным центром фермента [68]. Чтобы достичь эффективного катализа РВК, иммобилизация фермента на электроде должна обеспечивать правильную ориентацию, оставляя медный кластер типа 2/3 открытым для раствора, без изменения его трехмерной структуры. Это способствует быстрому переносу электронов между электродом и белком [67].

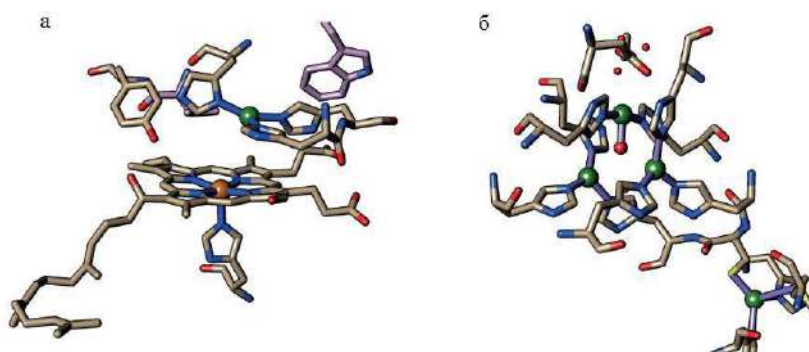


Рисунок 15. а – Модель молекулы цитохром с оксидазы; б- Модель молекулы лакказы. Атомы Fe (оранжевый) и Cu (зеленый) показаны сферами, атомы С (желтовато-коричневый), О (красный), N (синий) и S (желтый).

Атомы Н для ясности опущены [63].

### 3.5. Упорядоченные мезопористые структуры

Недавно было установлено, что рационально разработанные композитные материалы с четко определенной пористой структурой, проявляют превосходную стабильность и высокую плотность мощности, необходимую для работы в топливных элементах.

Среди всех синтезированных пористых материалов наиболее изученными являются мезопористые цеолиты. Сочетание нескольких уникальных свойств, таких как способность к ионному обмену, однородная и стабильная структура пор, а также хорошая термическая и механическая стабильность, делает их подходящими для широкого круга применений, в том числе и в катализе. После изобретения первого поколения упорядоченного мезопористого диоксида кремния, огромное внимание было уделено разработке новых композиций и структур [69]. За последние несколько десятилетий появилось несколько инновационных технологии производства и улучшения структурных характеристик цеолитов.

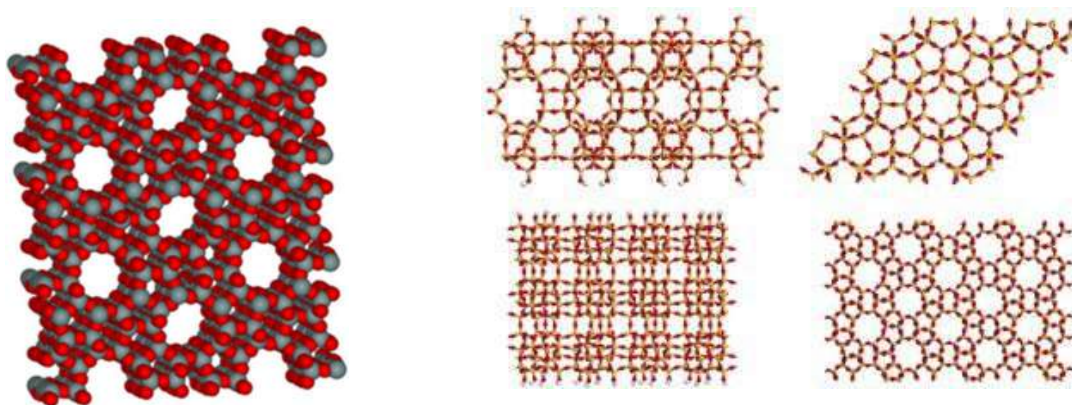


Рисунок 16. Возможные структуры цеолитов.

Новый класс подобных цеолитам соединений можно назвать как мезопористые мезоструктурированные материалы. Такие материалы имеют гексагональную структуру типа «пчелиных сот» с толщиной стенок порядка 1–10 нм и определенным размером каналов-пор, который можно целенаправленно изменять в диапазоне от 3 до 50 нм. Мезопористый материал



характеризуется высокоупорядоченной "дальней" структурой, но стенки его пор имеют аморфную внутреннюю структуру. Подобные структуры, характерны для фаз, промежуточных между аморфными и кристаллическими, например, для жидких кристаллов. Однако, в данном случае такой структурой обладает твердый материал, стабильный при нагревании до 700°C. Поэтому такие материалы называют мезоструктурированными [70].

Мезопористые материалы, подобно цеолитам, можно называть молекулярными ситами, т.к. они способны разделять молекулы по размерам. Размер пор в цеолитах изменяется в диапазоне 0.3–1.2 нм, мезопористые материалы характеризуются размером пор порядка 10 нм и более. Кроме того, некоторые материалы данного класса превосходят известные типы цеолитов по величине удельной поверхности и объему пор, что важно при их использовании в катализе и адсорбции.

Были предложены различные синтетические подходы для изготовления неорганических мезопористых материалов. Существует несколько ключевых параметров синтеза, которые могут влиять на структурные и морфологические характеристики конечных материалов, включая температуру, значения pH и тип используемого реактора. Однако основными критериями является синтез тип поверхности-активного вещества и механизм взаимодействия между шаблоном (если он используется) и компонентом мезопористого материала. Именно особенности синтеза мезопористых мезоструктурированных материалов вызывают значительный интерес к ним, который осуществляется путем самоорганизованной сборки структуры из неорганического компонента на мицеллярной поверхности поверхностно-активного вещества (ПАВ). В общем виде процесс сборки мезопористого материала можно описать следующими процессами. Молекулы ПАВ диссоциируют с образованием сложного катиона с гидрофильной "головой" и гидрофобным нейтральным "хвостом". Уже при очень малых концентрациях в воде эти ионы ПАВ образуют цилиндрические мицеллы, поверхность

которых образована положительно заряженными головами. При введении в такой мицеллярный раствор противоположно заряженных неорганических анионных комплексов, эти анионы сорбируются на поверхности мицеллы, образуя регулярную гексагональную упаковку. Далее неорганические комплексы, сорбированные на поверхности мицеллы полимеризуются при нагревании. В результате между мицеллами образуется каркас из аморфной фазы. Органическая часть мицеллы после сушки выжигается прокалкой на воздухе при 400-700°C или экстрагируется.

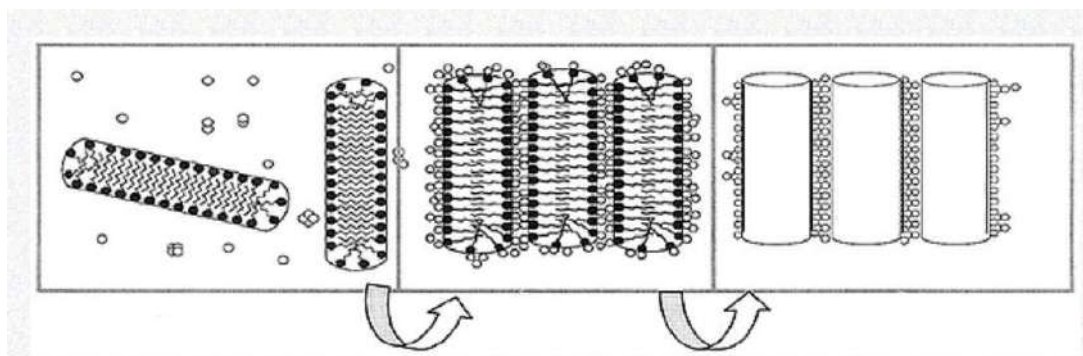


Рисунок 17. Схематичное изображение процесса сборки мезопористого материала [66].

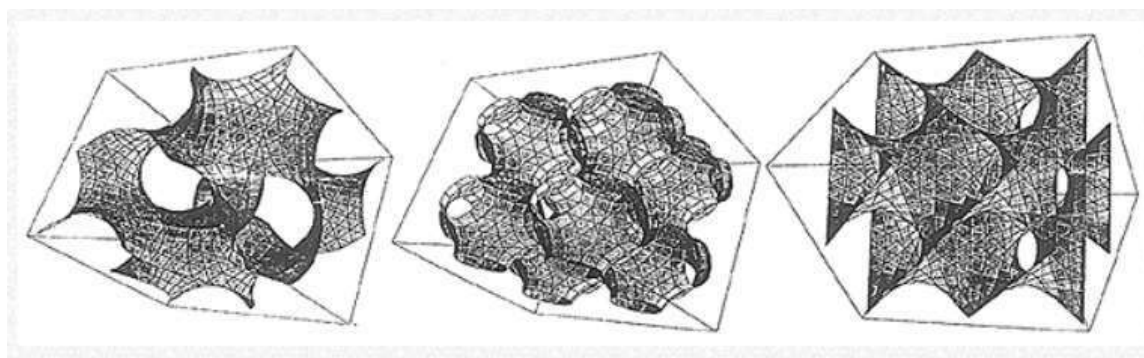


Рисунок 18. примеры относительно сложных мицеллярных поверхностей [66].

Форма мицеллярной поверхности зависит от концентрации и структуры ПАВ, температуры, вида противоположно заряженных ионов и т.д. В настоящее время синтезированы мезопористые материалы с разной геометрией из оксидов кремния, алюминия, титана и других элементов, однако

основное внимание уделяется силикатам, допированным другими элементами. Также ставится задача формирования структур с определенными комбинациями элементов на поверхности. Среди вариантов получения таких систем — в использовании "многоголовых" ПАВ, где каждая из голов способна селективно извлекать определенные ионы, или в использование полимерных ПАВ имеющие по длине центры селективной сорбции [70].

#### 4. Характеристики некоторых нанокompозитных катализаторов для РВК

Катализатор	Условия	Характеристики	ef.
Pt/C  Коммерческий катализатор HisPEC	0.1 М КОН, 5 мВ/с, 1500об/мин	20ат.% Pt ЭАП <sub>Pt</sub> =48.5 м <sup>2</sup> /Г <sub>Pt</sub> E <sub>1/2</sub> = 0.88 В (о.в.э.) j <sub>масс</sub> (при 0.9 В) = 55.7 мА/мг Pt	7
Pt/CNT <sub>HNO3+N</sub>  Pt на УНТ обработанных HNO <sub>3</sub> и допированных меламинам	0.1 М КОН, 5 мВ/с, 1500об/мин	21.2 ат.% Pt ЭАП <sub>Pt</sub> =46.7 м <sup>2</sup> /Г <sub>Pt</sub> E <sub>1/2</sub> = 0.88 В (о.в.э.) j <sub>масс</sub> (при 0.9 В) = 73 мА/мг Pt	7
Pt/rPGO  Платина осажденная на восстановленный пористый оксид графена	0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 10 мВ/с, 1600об/мин	19.87 wt% Pt ЭАП = 74.4 м <sup>2</sup> /г j <sub>масс</sub> (при 0.9 В) = 9.7 мА/мг Pt	7
Pt/BNG  Листы графена с двойным допированием бором и азотом	0.1 М HClO <sub>4</sub> , 5 мВ/с, 1600об/мин	26.7 ат.% Pt E <sub>1/2</sub> = 0.9 В (о.в.э.); ЭАП = 63.1 м <sup>2</sup> /г j <sub>масс</sub> (при 0.9 В) = 213.6 мА/мг Pt j <sub>уд</sub> (при 0.9 В) = 0.350 мА/см <sup>2</sup> <sub>Pt</sub>	2
SNC20_TSC_d  Графен, допированный S и N из тиосемикарбазида (TSC)	0.1 М КОН, 10 мВ/с, 1900об/мин	E <sub>onset</sub> =-0.11 В (SCE) E <sub>1/2</sub> = -0.21 В (SCE) j <sub>d</sub> (при -1.2 В) = -5.23 мА/см <sup>2</sup>	3
CNF-OH	0.1 М КОН, 10 мВ/с, 1600об/мин	S <sub>БЭТ</sub> =127.03 м <sup>2</sup> /г E <sub>onset</sub> =-0.144 В (Ag/AgCl) n=2.19	4

Углеродные нановолокна с гидроксильными функциональными группами			
Pt/NMC Платина, осаждённая на модифицированный азотом углерод	0.1 M HClO <sub>4</sub> , 20 мВ/с, 1600об/мин	$E_{1/2} = 0.912 \text{ В (о.в.э.)};$ $\Delta \text{АП} = 74.1 \text{ м}^2/\text{г}$ $j_{\text{масс}}$ при 0.9 В) = 542 мА/мг Pt $j_{\text{уд}}$ (при 0.9 В) = 0.71 мА/см <sup>2</sup> Pt	9
D-PtCo/HSC Сплав Pt Co на углероде с высокой поверхностью (HSC)	0.1 M HClO <sub>4</sub> , 50 мВ/с	$\Delta \text{АП} = 33 \text{ м}^2/\text{гPt}$ $j_{\text{масс}}$ (при 0.9 В) = 0.49 А/мг Pt $j_{\text{уд}}$ (при 0.9 В) = 1.1 мА/см <sup>2</sup> Pt	9
CNT 1-N Углеродные нанотрубки функционализированные NaOH и допированные меламинам	0.1 M KOH, 5 мВ/с, 1500об/мин	$S_{\text{БЭТ}} = 269 \text{ м}^2/\text{г}$ $E_{1/2} = 0.79 \text{ В (о.в.э.)}$ $i_{\text{кин}} = 1.02 \text{ А/см}^2$ (при 0.813 В)	5
MnO <sub>2</sub> /CNT Оксид молибдена осажденный на УНТ	0.1 M KOH, 10 мВ/с, 1600об/мин	50 ат. % $S_{\text{БЭТ}} = 83 \text{ м}^2/\text{г}$ $E_{1/2} = 0.84 \text{ В (о.в.э.)}$ при 2 мА/см <sup>2</sup> $E_{\text{onset}} = 0.98 \text{ В (о.в.э.)}$	6

### Заключение

В данной работе кратко рассмотрены основные типы каталитических материалов для реакции восстановления кислорода, а также методы их синтеза и модификации. За последние годы, значительное число исследований было направлено на разработку новых методов синтеза, рационализацию состава и структуры, однако платиновые катализаторы по-прежнему остаются главным фактором, ограничивающим крупномасштабное производство топливных

элементов. Основными направлениями развития каталитических материалов для использования в топливных элементах являются: разработка материалов носителя для металлических наночастиц и сплавов на основе Pt, исследования и синтез катализаторов на основе неблагородных металлов, или углеродных материалов. Актуальными остаются исследования, направленные на оптимизацию состава, структуры и морфологии катализатора, с целью увеличения электрохимически активной площади поверхности и повышения коррозионной стабильности.

Рассмотрены носители металлических катализаторов. Актуальные исследования в данной области, в основном сосредоточенные на углеродных материалах. Это связано с превосходными структурными и механическими характеристиками, высокой удельной площадью поверхности, развитой пористостью и высокой стабильностью в щелочных и кислых средах. Эффекты взаимодействия углеродного носителя с наночастицами металла рассматриваются как основной фактор, определяющий стабильность каталитической системы в целом. Поэтому значительное внимание уделяется модификации углеродных материалов, которая позволяет повысить каталитическую активность системы, а также делает возможным использование катализаторов как в щелочной, так и в кислой среде. Значительные успехи достигнуты в области допирования углеродных материалов как одиночными, так и несколькими гетероатомами. Работы в данной области демонстрируют, что допированные углеродные материалы могут быть использованы не только как материалы носители металлических наночастиц, но и как самостоятельные катализаторы восстановления кислорода. При этом они проявляют достаточную каталитическую активность, улучшенную коррозионную стабильность, толерантность к спиртам и отравлению CO, и более низкую стоимость. Экспериментальные исследования и теоретические расчеты позволяют проводить целенаправленную модификацию углеродных материалов, с целью получения заданных свойств.

Значительно развитие получили сплавы на основе Pt с целью улучшения каталитической активности катализаторов в отношении РВК, а также для уменьшения содержания дорогостоящей Pt в составе катализаторов для ТЭ. В последние годы был достигнут большой прогресс в области синтеза и осаждения сплава, понимания механизма увеличения активности в РВК и исследования стабильности.

В последние годы значительное внимание уделяется катализаторам на основе переходных металлов. Рассматриваемые М-N-C системы, в частности порфирины и фталоцианины, демонстрируют превосходную активность в отношении реакции восстановления кислорода и гораздо лучшую стабильность, чем катализаторы Pt/C в щелочной среде, что делает их одними из наиболее перспективных систем для дальнейших исследований. В тоже время большое развитие получили молекулярные катализаторы на основе ферментов, сочетающие в себе несколько активных центров восстановления кислорода и органические лиганды. Данные типы катализаторов показывают важность моделирования и создания рациональной структуры для эффективного катализа кислородной реакции. В настоящее время активно изучаются материалы с упорядоченной мезопористой структурой и высокой удельной площадью поверхности. Возможность изменять в широком диапазоне условия синтеза таких материалов, и доступность большого количества вариантов функционализации предоставляет расширенные возможности для моделирования структуры материалов, и позволяет целенаправленно настраивать структурные, и физико-химические свойства этих материалов на молекулярном уровне. Это делает возможным получение новых материалов со строго определенными свойствами для конкретного типа применения.

Несмотря на достоинства и перспективы использования топливных элементов как экологически чистых источников энергии, вопрос об оптимизированном катализаторе, как о главном факторе, ограничивающем



эффективность топливных элементов, остается актуальным.

Список использованной литературы

1. F. Barbir, PEM Fuel Cells: Theory and Practice //, Elsevier Academic Press, New York. – 2005
2. M.Z. Jacobson, W.G. Colella, D.M. Golden. Cleaning the air and improving health with hydrogen fuel-cell vehicles // Science. –2005. –V. 308, – P. 1901–1905.
3. M.Thandavarayan, S. Saji Viswanathan. Electrocatalysts for Low Temperature Fuel Cells. Fundamentals and Recent Trends // Wiley-VCH, Weinheim, Germany. – 2017
4. R. Shah, S. Basu (Ed.). Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology, Springer, Inc, New York. – 2007. – P. 1–9.
5. M.L.Perry, T.F. Fuller. A historical perspective of fuel cell technology in the 20th century // J. Electrochem. Soc. – 2002, – V.149. – P.59–67.
6. J.M. Mora-Hernández, Y. Luo, N. Alonso-Vante. What Can We Learn in Electrocatalysis, from Nanoparticulated Precious and/or Non-Precious Catalytic Centers Interacting with Their Support // Catalysts. – 2016, – V.6. – № 145.
7. S.Y. Kang, H.J. Kim, Y.-H. Chung. Recent developments of nano-structured materials as the catalysts for oxygen reduction reaction // Nano Convergence. –2018. –P. 5-13
8. C. Song, J. Zhang.. PEM Fuel Cell Electrocatalyst: Fundamentals and Applications // Springer, London. –2008. – P. 89-134.
9. W Schmickler, E. Santos. Interfacial Electrochemistry // Oxford: Oxford University Press. –1996. – №. 272.
10. W. Xing, G. Yin, J. Zhang, Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts, 1st ed // Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, –2014. – P. 322.

11. Lindiwe Khotseng, Electrocatalysts for Fuel Cells and Hydrogen Evolution - Theory to Design
12. M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, R. Chenitz, Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction // *Chem. Rev.* – 2016. – V. 116, – P. 3594–3657.
13. J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jossan. Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 17886–17892.
14. X. Liu, L. Dai. Carbon-based metal-free catalysts // *Nature reviews | Materials* – 2016. – V. 1. – 16064.
15. S. Samad, K. S. Loh, W. Y. Wong, T. K. Lee, J. Sunarso, S. T. Chong, W. R. Wan Dau Carbon and non-carbon support materials for platinum-based catalysts in fuel cells // *International journal of hydrogen energy.* – 2018. – V. 43. – P. 7823-7854.
16. R. Wang, Z. Chen, N. Hu, C. Xu, Z. Shen, J. Liu. Nanocarbon-Based Electrocatalysts for Rechargeable Aqueous Li/Zn-Air Batteries // *Chem Electro Chem.* – 2018, – V. 5, – P. 1-20
17. V.A. Bogdanovskaya, I.E. Vernigor, M.V. Radina, V.N. Andreev, O.V. Korchagin. Carbon Nanotubes Modified with Oxygen- and Nitrogen-Containing Groups as Perspective Catalysts for the Oxygen Electroreduction Reaction // *Catalysts.* – 2021. – V. 11. – №3 – P. 335.
18. A. Capelo, M.A. Esteves, A.I. de Sa; R.A. Silva, L. Canguero, A. Almeida, R. Vilar, C.M. Rangel. Stability and durability under potential cycling of Pt/C catalyst with new surface-functionalized carbon support // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2016, – V. 41. – P. 12962-12975.
19. F.T. Wagner, S.G. Yan, P.T. Yu. Catalyst and catalyst-support durability. Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications, advances in electrocatalysis, materials, diagnostics and

durability // Chichester, UK: Wiley. 2009. – V. 5. – P. 250.

20. Y-J. Wang, D.P. Wilkinson, J. Zhang. Noncarbon support materials for polymer electrolyte membrane fuel cell electrocatalysts // Chem Rev. – 2011. – V. 111. – P. 7625–51.

21. A.V. Virkar, Y. Zhou. Mechanism of catalyst degradation in proton exchange membrane fuel cells // J Electrochem Soc. – 2007. – V. 154. – P. B540–7.

22. L.Dubau, L.Castanheira, F. Maillard, M. Chatenet, O. Lottin, G. Maranzana, J.Dillet, A.Lamibrac, J.C.Perrin, E. Moukheiber. A review of PEM fuel cell durability: Materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies // WIREs: Energy Environ. – 2014. – V.3. – P. 540–560.

23. S.C. Halla, V. Subramaniana, G. Teeter, B. Rambabu. Influence of metal–support interaction in Pt/C on CO and methanol oxidation reactions // Solid State Ionics – 2004. –V. 175. – P. 809 – 13.

24. M.J. Laazaro, L. Calvillo, V. Celorrio, J.I. Pardo, S. Perathoner, R. Moliner. Study and application of carbon black Vulcan XC-72R in polymeric electrolyte fuel cells // Carbon black:production, properties and uses. – 2011. – V. 41.

25. H. Lv, S. Mu, N. Cheng, M. Pan. Nano-silicon carbide supported catalysts for PEM fuel cells with high electrochemical stability and improved performance by addition of carbon // Appl Catal B Environ. – 2010. – V.100. – P. 190-6.

26. P. Avouris, C. Dimitrakopoulos. Graphene: synthesis and applications // Mater Today –2012. – V.15. – P. 86-97.

27. K. Cheng, D. He, T. Peng, H. Lv, P. Mu. S. Mu. Porous graphene supported Pt catalysts for proton exchange membrane fuel cells // Electrochimica Acta. –2014. – V. 132. – P. 356–363.

28. L. T.Soo, K.S. Loh, A. B. Mohamada, W. Ramli, W. Dauda, W.

Y. Wong. An overview of the electrochemical performance of modified graphene used as an electrocatalyst and as a catalyst support in fuel cells // *Applied Catalysis A: General*. – 2015. – V.497. –P. 198–210.

29. Y. Yan, J.Miao, Z.Yang, F.-X. Xiao, H. B. Yang, B.Liu, Y. Yang. Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications // *Chem. Soc. Rev.* – 2015, – V. 44. – P. 3295—3346

30. Q. Zhang, J.-Q. Huang, W.-Z. Qian, Y.-Y. Zhang, F. Wei. The Road for Nanomaterials Industry: A Review of Carbon Nanotube Production, Post-Treatment, and Bulk Applications for Composites and Energy Storage // *Small*. – 2013. –V. 9. –P. 1237–1265.

31. X.Wang, C.Ouyang, S.Dou, D. Liu; S. Wang. Oxidized carbon nanotubes as an efficient metal free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction // *RSC Adv.* – 2015. – V.5. – P. 41901–41904.

32. J. Zhu, G. He, Z. Tian, L. Liang, P. K. Shen. Facile synthesis of boron and nitrogen-dual-doped graphene sheets anchored platinum nanoparticles for oxygen reduction reaction // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 194. –P. 276–282.

33. R. Sibul, E. Kibena-Pöldsepp, U.Mäeorg, M. Merisalu, A. Kikas, V. Kisan, A. Treshchalov, V.Sammelselg, K.Tammeveski. Sulphur and nitrogen co-doped graphene-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline medium // *Electrochem. Comm.* –2019. – V. 109. – № 106603.

34. Zhong R.-Sh., Qin Y.-H., Niu D.-F., Tian J.-W., Zhang X.-Sh, Zhou X.-G., Sun Sh.-G., Yuan W.-K. Effect of carbon nanofiber surface functional groups on oxygen reduction in alkaline solution// *J. Power Sources*. . –2013, . –P. 192-199.

35. L. Perini, C. Durante, M. Favaro, V. Perazzolo; S. Agnoli, O. Schneider, G. Granozzi, A. Gennaro. Metal-support interaction in platinum and palladium nanoparticles loaded on nitrogen-doped mesoporous carbon for

oxygen reduction reaction // ACS Appl. Mater. Interfaces. –2015. – V. 7. –P. 1170-1179.

36. M. Melchionna, S. Marchesan, M. Prato, P. Fornasiero. Carbon nanotubes and catalysis: the many facets of a successful marriage // Catal. Sci. Technol. – 2015. – V. 5. – P. 3859–3875.

37. Y. Zhou, K. Neyerlin, T.S. Olson, S. Pylypenko, J. Bult, H.N. Dinh. Enhancement of Pt and Pt-alloy fuel cell catalyst activity and durability via nitrogen-modified carbon supports // Energy Environ Sci. –2010. – V. 3. – P. 1437-1446.

38. D. Li, C. Wang, D.S. Strmcnik, D.V. Tripkovic, X. Sun; Y. Kang, M. Chi, J.D. Snyder, D. Vliet, Y. Tsai, V.R. Stamenkovic, S. Sun, N. M. Markovic. Functional links between Pt single crystal morphology and nanoparticles with different size and shape: the oxygen reduction reaction case // Energy Environ. Sci. –2014. – V. 7. – P. 4061-4069

39. R. Brandiele, C. Durante, M. Zerbetto, N. Vicentini, T. Kosmala, D. Badocco, P. Pastore, G. A. Rizzi, A. A. Isse, A. Gennaro. Probing the correlation between Pt-support interaction and oxygen reduction reaction activity in mesoporous carbon materials modified with Pt-N active site // Electrochimica Acta. – 2018. – V. 277. – P. 287-300.

40. Y. Chen, J. Wang, H. Liu, R. Li, X. Sun, S. Ye. Enhanced stability of Pt electrocatalysts by nitrogen doping in CNTs for PEM fuel cells // Electrochem. Commun. –2009. – V. 11/ – P. 2071–2076.

41. S. Hussain, H. Erikson, N. Kongi, A. Sarapuu, J. Solla-Gullon, G. Maia, A M. Kannan, N Alonso-Vante, K Tammeveski. Oxygen reduction reaction on nanostructured Pt based electrocatalysts // A review. International journal of hydrogen energy. – 2020. – V. 45. – P. 3775 – 31797.

42. B. Beyribey, B. Corbacioglu, Z. Altin. Synthesis of platinum particles from  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  with hydrazine as reducing agent // Gazi Univ. J. Sci. – 2009. – V. 22 – № 4. – P. 351-357

43. C.R.K. Rao, D.C. Trivedi. Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications // *Coord Chem. Rev.* –2005. – V. 249. – P. 613-631.
44. Y. Chen, X.X. Wang, B. Li, X.X. Huang, J.N. Wang. Porous Pt aggregates deposited on a carbon nanotube film with high catalytic activity and durability // *ChemElectroChem.* – 2016. – V.3/ – № 11. – P. 1908-1914.
45. O.K. Alexeeva, V.N. Fateev. Application of the magnetron sputtering for nanostructured electrocatalysts synthesis // *Int J Hydrogen Energy.* – 2016. – V. 41. – № 5. – P. 3373-3386.
46. N. Alonso-Vante, L.A. Estudillo-Wong, G. Ramos-Sanchez, L. Calvillo, G. Granozzi. The support interaction effect on platinum nanoparticles on non-, Y-, Ce-doped anatase and its implication on the ORR in acid and alkaline media // *ChemElectroChem.* – 2017. – V. 4. – P. 1-13.
47. K. Cao, J. Cai, B. Shan, R. Chen. Surface functionalization on nanoparticles via atomic layer deposition // *Sci Bull.* – 2020. – V. 65. – № 8. – P. 678-688.
48. J. Gan, J. Zhang, B. Zhang, W. Chen, D. Niu, Y. Qin, Active sites engineering of Pt/CNT oxygen reduction catalysts by atomic layer deposition // *J. Energy Chem.* – 2020. – V. 45. – P. 59-66.
49. Q. Jia, K. Caldwell, K. Strickland, J. M. Ziegelbauer, Z. Liu, Z. Yu, D. E. Ramaker, S. Mukerjee/ Improved Oxygen Reduction Activity and Durability of Dealloyed PtCox Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Strain, Ligand, and Particle Size Effects// *ACS Catal.*,. – 2015. – V. 5. – P.176–186.
50. V. Jalan, E.J. Taylor. Importance of interatomic spacing in catalytic reduction of oxygen in phosphoric acid // *J. Electrochem. Soc.* – 1983. – V.130. –P.2299–302.
51. S. Mukerjee, S. Srinivasan, M.P. Soriaga. Role of structural and electronic properties of Pt and Pt alloys on electrocatalysis of oxygen

reduction // J. Electrochem. Soc. – 1995. – V.142. – P.1409–22.

52. J. Zhang, K. Sasaki, E. Sutter, R.R. Adzic. Stabilization of platinum oxygen-reduction electrocatalysts using gold clusters// Science. – 2007. – V. 315. – P. 220–2.

53. D.S. Su, S. Perathoner, G. Centi. Nanocarbons for the development of advanced catalysts // Chem. Rev. – 2013. – V. 113. – P. 5782–5816.

54. V.A. Bogdanovskaya, M.V. Radina, O.V. Korchagin, N.A. Kapustina, L.P. Kazanskii. Carbon Nanotubes Modified with Oxygen- and Nitrogen-Containing Groups as Perspective Catalysts for the Oxygen Electroreduction Reaction// Russian Journal of Electrochemistry. – 2020. – V. 56. – №10. – P. 203–238.

55. V.A. Bogdanovskaya, I.E. Vernigor, M.V. Radina, V.N. Andreev, O.V. Korchagin, V.T. Novikov. Carbon Nanotubes Modified with Oxygen- and Nitrogen-Containing Groups as Perspective Catalysts for the Oxygen Electroreduction Reaction // Catalysts. – 2020. – V. 10. – №8 – P. 892.

56. Y. Shea, J. Chen, C. Zhang, Z. Lu, M. Ni, P. H.-L. Sit, M. K.H. Leung. Nitrogen-doped graphene derived from ionic liquid as metal-free catalyst for oxygen reduction reaction and its mechanisms // Applied Energy. – 2018. – V. 225. – P. 513–521.

57. X. Xu, S. Jiang, Z. Hu, S. Liu. Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes: High Electrocatalytic Activity toward the Oxidation of Hydrogen Peroxide and Its Application for Biosensing // ACS Nano. – 2010. – V. 4. – P. 4292–4298.

58. J. Sun, S. Wang, Y. Wang, H. Li, H. Zhou, B. Chen, X. Zhang, H. Chen, K. Qu, J. Zhao. One Simple Strategy towards Nitrogen and Oxygen Codoped Carbon Nanotube for Efficient Electrocatalytic Oxygen Reduction and Evolution // Catalysts. – 2019. – V. 9. – № 159.



59. Z.W. Liu, F. Peng, H.J. Wang, H. Yu, W.X. Zheng, J.A. Yang. P-doped graphite layers with high electrocatalytic activity for the O<sub>2</sub> reduction in an alkaline medium // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – V. 50. – P. 3257–3261.
60. P.A. Denis, R. Faccio, A.W. Mombru. Is it possible to dope singlewalled carbon nanotubes and graphene with sulfur // *ChemPhysChem.* – 2009. – V. 10. – P. 715–722.
61. D. Yu, Y. Xue, L. Dai. Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays Co-doped with Phosphorus and Nitrogen as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2012. – V. 3. – P. 2863–2870.
62. R. Venegas, K. Munoz-Becerra, C. Candia-Onfray, J. F. Marco, J. H. Zagal, F. J. Recio. Experimental reactivity descriptors of M-N-C catalysts for the oxygen reduction reaction // *Electrochimica Acta.* – 2020. – V. 332. – № 135340.
63. A. Sarapu, E. Kibena-Poldsepp, M. Borghei, K. Tammeveski. Electrocatalysis of oxygen reduction on heteroatom-doped nanocarbons and transition metal–nitrogen–carbon catalysts for alkaline membrane fuel cells // *J. Mater. Chem. A.* – 2018. – V. 6. – P. 776–804.
64. C. Zúñiga, C. Candia-Onfraya, R. Venegas, K. Muñoz, J. Urrea, M. Sánchez-Arenillas, J. F. Marco, J. H. Zagal, F. J. Recio. Elucidating the mechanism of the oxygen reduction reaction for pyrolyzed Fe-N-C catalysts in basic media // *Electrochemistry Comm.* – 2019. – V. 102. – P. 78–82.
65. Z. Ran, C. Shu, Z. Ho, P. Hei, T. Yang, R. Liang, J. Li, J. Long. Phosphorus vacancies enriched Ni<sub>2</sub>P nanosheets as efficient electrocatalyst for high-performance Li-O<sub>2</sub> batteries // *Electrochimica Acta.* – 2020. – V. 337. – №. 135795
66. N.I. Andersen, A. Serov, P. Atanasov. Metal oxides/CNT nanocomposite catalysts for oxygen reduction/oxygen evolution in alkaline

media // Appl. Catal. B. – 2015. – V. 163. – P. 623–627.

67. S. Dey, B. Mondal, S. Chatterjee, A. Rana, S. Amanullah, A. Dey. Molecular electrocatalysts for the oxygen reduction reaction // Nature reviews | Chemistry. – 2017, –V.1. – 0098.

68. Богдановская В.А., Осина М.А., Аркадьева И.Н. Биоэлектрокаталитическое восстановление кислорода лакказой, иммобилизованной на различных углеродных носителях// Электрохимия. –2017, –V. 53. – P. 1506–1516.

69. S. Soltani, N. Khanian, U. Rashid, T. S. Y. Choong. Fundamentals and recent progress relating to the fabrication, functionalization and characterization of mesostructured materials using diverse synthetic methodologies// RSC Adv. –2020. – V. 10. – P. 16431–16456.

70. В. Фенелонов. Биомиметический синтез — новая стратегия получения неорганических материалов // Наука в Сибири. – 2001. – № 30-31. – P. 2316-2317

**Методология хромато-масс-спектрометрии изомерных  
гетероциклических продуктов трансформации несимметричного  
диметилгидразина**

Гриневи́ч Оксана Игоре́вна

Введение

Актуальность проблемы.

1,1-диметилгидразин (несимметричный диметилгидразин, НДМГ) используется в качестве основного компонента ракетного топлива во многих странах, в том числе и в России. В связи с бурным развитием ракетно-космической промышленности все больше объектов окружающей среды подвергаются загрязнению НДМГ, который попадает в почву и сточные воды после падения отработанных ступеней ракет-носителей или ввиду аварийных проливов топлива. НДМГ является высокотоксичным и реакционноспособным соединением. Известно, что НДМГ способен мигрировать через грунтовые и сточные воды, накапливаться в течение длительного времени и подвергаться атмосферному окислению. В ходе подобных превращений происходит образование большого количества азотсодержащих соединений, которые, как и сам НДМГ, являются высокотоксичными и так же способны накапливаться в течение многих лет в окружающей среде, представляя угрозу для экологии и здоровья человека. В связи с этим, проблема качественного и количественного определения НДМГ и продуктов его трансформации активно изучается странами, использующими 1,1-диметилгидразин в качестве ракетного топлива, такими как Россия, Казахстан и Китай. Однако, на настоящее время проблема все еще остается нерешенной. Это обусловлено тем, что в предыдущих исследованиях проводился анализ весьма узкого круга соединений и уже известных экотоксикантов, таких как N-нитрозодиметиламин, являющийся канцерогенным веществом.

Тем не менее, в зависимости от природных условий, состава почв и воды, в ходе подобных реакций возможно образование и других соединений, среди которых особый интерес могут представлять азотсодержащие гетероциклические соединения. Многие из таких соединений имеют выраженную биологическую активность, однако, ранее проводилось определение только 1-метил-1Н-1,2,4-триазола, несмотря на то, что среди продуктов трансформации НДМГ могут присутствовать и другие представители производных 1,2,4-триазола, пиразола и других классов гетероциклических соединений. В свою очередь, сами гетероциклические соединения зачастую присутствуют в смесях в виде изомеров, каждый из которых может обладать различной физиологической активностью. Основные проблемы полного и глубокого определения как можно более широкого круга потенциально токсичных продуктов трансформации НДМГ заключаются в необходимости разработки методики с максимально низкими пределами определения концентрации и качественном разделении изучаемых соединений, по возможности, без использования препаративных методик.

Исследование проб на содержание продуктов трансформации НДМГ проводится преимущественно методами газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) и tandemной газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС/МС) с использованием микротвердофазной экстракции. Наиболее разработана проблема определения исследуемых компонентов в образцах почвы, однако, ввиду повышенной миграционной способности соединений, на текущий момент более актуальным является анализ водных образцов сточных вод и смывов с поверхностей загрязненных материалов. Решаются проблемы подбора оптимального сорбента и условий хроматографического разделения аналитов, режима масс-спектрометрического детектирования, а также возможности упрощения процесса пробоподготовки. Последнюю проблему, в частности, можно решить путем использования высокоэффективной жидкостной

хроматографии с масс-спектрометрическим или tandemным масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС и ВЭЖХ-МС/МС), что особенно актуально при анализе многих высококипящих или нестабильных гетероциклических соединений, однако работ в данной теме практически не представлено, что, с одной стороны, обусловлено невозможностью использования библиотек масс-спектров в рамках при использовании жидкостной хроматографии, что осложняет идентификацию аналитов. Наконец, практически отсутствуют работы по изучению структурных изомеров гетероциклических продуктов превращения НДМГ, что также можно объяснить сложностью расшифровки масс-спектров таких соединений, структуры которых однозначно удастся установить лишь с помощью спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Таким образом, ведущей проблемой, выдвигаемой в работе, является проведение анализа некоторых изомерных гетероциклических продуктов окисления НДМГ с помощью ВЭЖХ-МС/МС, которая позволит облегчить пробоподготовку и саму процедуру анализа, особенно высококипящих соединений, в комбинации с ГХ-МС, где последняя будет использована для облегчения идентификации летучих соединений.

Цель работы: идентификация некоторых изомерных гетероциклических продуктов трансформации НДМГ в образцах воды методами хромато-масс-спектрометрии и оценка их потенциальной токсической активности.

Объект исследования: изомерные гетероциклические продукты окислительных трансформаций НДМГ

Предмет исследования: хромато-масс-спектрометрические методики количественного определения изомерных гетероциклических продуктов

окислительных трансформаций НДМГ в анализе водных проб с возможностью последующей токсикологической оценки.

#### Методология исследования.

Для решения поставленной проблемы необходимо проведение анализа на эмпирическом уровне. В качестве основного метода вычленения и исследования объекта исследования будет использован прямой лабораторный химический эксперимент, который по своей цели является измерительным. Измерения будут проводиться с использованием лабораторного оборудования, среди которых основными являются газовый и жидкостный хроматограф для проведения аналитического хроматографического разделения исследуемых соединений, tandemный квадрупольно-времяпролетный масс-спектрометр для их качественной и количественной идентификации. Возможно дополнительное использование спектрометра ядерного магнитного резонанса в качестве вспомогательного инструмента для детальной идентификации и установления структур изомеров. Помимо этого в настоящей работе будет использовано оборудование для проведения цитотоксических тестов.

Полученные результаты будут обработаны и систематизированы с помощью аппарата математической статистики в соответствии с требованиями государственных стандартов по оценке точности и прецизионности. Проведение статистических расчетов и построение корреляционных зависимостей будет осуществляться с помощью компьютерного программного обеспечения, разработанного для работы с данным лабораторным оборудованием.

В результате проведенной работы по сбору и анализу данных будет проверена выполнимость гипотезы настоящего исследования.

### Научная новизна.

В работе будут впервые проанализированы некоторые ранее не изученные изомерные гетероциклические продукты окислительных превращений НДМГ в водных объектах методом ВЭЖХ-МС/МС. Будет проанализирована вновь разработанная методика анализа данных соединений и оценены ее преимущества и недостатки по сравнению с теми, в которых используется газохроматографическое разделение смесей. Согласно поставленной гипотезе, предполагается в ходе анализа различных модельных и реальных образцов с использованием аналитических стандартов обнаружить исследуемые соединения, провести их разделение, количественную оценку и идентификацию структур. Планируется доказать наличие токсического воздействия данных структурных изомеров на организм человека ввиду повышенной миграционной способности соединений через грунтовые и сточные воды.

#### 1. Теоретический обзор проблемы

1.1. Определение продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина методами газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

В ходе изучения данных, представленных в литературе, можно встретить различные методики качественного и количественного анализа НДМГ и различных продуктов его трансформации с применением газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Такие методики являются одними из наиболее распространенных и подробно описаны в работах.

Авторы статьи [1] проводили разделение и идентификацию НДМГ и продуктов его окисления с помощью газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ-МС). Были взяты два образца НДМГ, один из которых подвергали окислению перманганатом калия в токе вытяжного



воздуха в течение нескольких циклов; перед началом процесса окисления, после шести и восьми его циклов проводили газохроматографическое определение с масс-спектрометрическим детектированием. Вторым образцом представлял собой раствор, содержащий НДМГ, который хранился 18 лет. В ходе анализа первого образца было установлено, что он уже изначально содержал три примеси как продукты самопроизвольного окисления НДМГ: диметиламин, диметилгидразон формальдегида и диметилгидразон ацетальдегида. После шести циклов окисления в смеси появились небольшие количества воды, азометана, а также N-нитрозодиметиламина и 1,1,4,4-тетраметил-2-тетразена. Поскольку молекулы двух последних соединений имеют систему сопряженных связей, они способны поглощать свет в видимом диапазоне – бесцветный раствор исследуемого образца пожелтел. В ходе дальнейшего окисления получали спектры более 17 соединений, среди которых также много молекул с системой сопряженных связей. В ходе сравнительного анализа второго образца было установлено наличие 14 соединений, среди которых были все те, что были ранее определены для первого образца. Авторы, таким образом, сделали вывод о многообразии и сложности окисления НДМГ в атмосферных условиях, которое приводит к ряду продуктов, среди которых есть такие канцерогены, как N-нитрозодиметиламин.

Авторы статьи [2] проводили исследование модельных сорбентов, на поверхности которых образуются продукты трансформации НДМГ. Был смоделирован процесс окислительного разложения ракетного топлива, протекающий в сточных водах и почвах, с помощью кинетических кривых накопления продуктов. Показано, что в ходе изучения кинетики разложения НДМГ можно в дальнейшем проводить оценку возможных источников загрязнения природных объектов с разным сроком загрязнения. С помощью ГХ-МС были определены концентрации основных полученных продуктов превращения как в модельных образцах водных смывов, так и в экстрактах

глины, хранившейся в течение полугода, года и четырех лет. Показана устойчивость N,N-диметилформамида и триазолов в течение длительного времени.

Изучение модельных растворов, содержащих НДМГ, проводили и в последующих работах [3]. В течение различного времени водные растворы выдерживали на воздухе для последующей идентификации образовавшихся продуктов разложения методом ГХ-МС. Для пробоподготовки была предложена методика жидкость-жидкостной экстракции, включающая в себя превращение НДМГ в гидразон. Добавление ацетона позволило исключить разложение НДМГ, не подвергавшегося окислению на воздухе, в ходе экстракции. В ходе количественного анализа были определены концентрации семнадцати продуктов окислительных превращений, причем шесть из них не были идентифицированы.

Уникальной среди прочих является работа [4], авторы которой предложили методику отбора и анализа не воды и почв, а проб воздуха в рамках гигиенической оценки загрязненности атмосферы на Международной космической станции (МКС) летучими производными НДМГ. Ввиду того, что сам НДМГ и продукты его разложения являются высоко реакционноспособными и могут нанести вред здоровью персоналу, работающему на МКС, появилась необходимость в разработке методики для мониторинга качества воздуха на борту, а именно разработать простую методику пробоотбора для дальнейшего анализа на Земле с помощью ГХ-МС. Все эксперименты по получению загрязненных образцов проводились на модельных газовых смесях, которые подвергали хемосорбции на силикагеле, что обеспечило надежное связывание НДМГ и его летучих продуктов, предотвращающее дальнейшие их превращения. Далее был проведен качественный и количественный анализ модельных смесей, показавших присутствие тетраметилтетразена и бис(диметилгидразон) этандиальдегида.

Тем не менее, для решения практических задач более актуальна разработка методики для определения содержания НДМГ и продуктов в трансформации в реальных образцах воды и почвы. Так, в работе [5] был реализован подход для одновременного определения N,N-диметилгидразида муравьиной кислоты и 1-метил-1Н-1,2,4-триазола (одни из экотоксикантов, образующихся в ходе окислительных превращений несимметричного диметилгидразина) методом ГХ-МС в пробах почв, отобранных в местах вблизи падения отработанных ступеней ракет-носителей. Разработанный метод с пробоподготовкой экстракцией из метанольного раствора на аппарате Сокслета позволил определить исследуемые соединения в пробах в пределах концентраций 0,05-50 мг/кг.

В работе [6], выполненной совместно российскими и казахстанскими учеными, для количественного определения продуктов превращения НДМГ в образцах озерной воды вблизи падения ступеней ракет-носителей, были предложены методики твердофазной микроэкстракции в свободном пространстве (ТФМЭ СП) в сочетании с ГХ-МС и tandemной ГХ-МС/МС. ТФМЭ СП основана на экстракции аналитов из паровой фазы, находящейся над образцами, с помощью нанесения микрополимера, которое сопровождается термической десорбцией аналитов в узел газового хроматографа. Такая методика, по сравнению с другими методами анализа на ГХ-МС, проще, более автоматизирована и позволяет проводить определение на более низких пределах концентрации. В данной работе было определено 13 соединений в модельных образцах, среди которых присутствовали азотистые гетероциклические соединения, обладающие выраженной биологической активностью, в частности, токсичные пиридин и 1-метил-1Н-1,2,4-триазол, канцерогенные N-нитрозодиметиламин и N,N-диметилформамид. Однако, было отмечено, что количественное определение 1-формил-2,2-диметилгидразина, формамида и 1Н-пиразола не обеспечивает необходимую точность ввиду проявления матричных эффектов.

За несколько лет до этого учеными из Казахстана, США, Нидерландов и Дании была опубликована работа [7], более подробно описывающая новую методику ТФМЭ СП для последующего анализа методом ГХ-МС, которая особенно актуальна для пробоотбора и пробоподготовки высокореактивных и токсичных соединений, таких, как продукты превращения НДМГ. В работе изучалось несколько волокон, используемых для экстракции, оптимальная температура и время пробоотбора, количество воды и добавок соли, а так же температура узла ввода пробы в газовом хроматографе. Было установлено, что покрытие с диаметром 85 мкм обеспечивает наивысшую селективность, пробоотбор следует проводить в течение 1 ч при температуре 40°C, а разбавление водой образцов почвы приводит к значительному снижению отклика почти всех основных продуктов превращения НДМГ. Подобная методика позволяет сократить время пробоподготовки, снизить расход реагентов, более того, возможно расширение числа аналитов вплоть до одновременного анализа сразу 27 образцов, среди которых могут быть как летучие, так и полуметучие соединения.

Ранее [8] командой казахстанских и датских специалистов было проведено определение непосредственно 1-метил-1Н-1,2,4-триазола в образцах почвы. Выбор именно этого соединения для анализа среди прочих продуктов трансформации был обусловлен его высокой устойчивостью в сухих почвах. Кроме того, его неограниченная растворимость в воде дает предпосылки к значительной миграции этого соединения в глубокие слои почвы, которое будет сопровождаться загрязнением грунтовых вод. Был проведен количественный анализ на модельных и реальных образцах почвы методом ГХ-МС с предварительной экстракцией на экстракторе Сокслета. Было установлено присутствие 1-метил-1Н-1,2,4-триазола в образце почвы, отобранном из области падения ступеней ракет, в пределах концентрации от 0,02 до 100 мг/кг.

После этой работы авторы продолжили [9] определение продуктов трансформации НДМГ в образцах почвы и провели расширенный анализ образцов почвы в 2009 и 2010 годах, отобранных в нескольких местах вблизи падения отработанных ступеней ракет-носителей, с помощью метода ТФМЭ-ГХ с масс-спектрометрическим детектированием, для образцов 2010 года было осуществлено количественное определение основных продуктов трансформации НДМГ. Результаты исследования показали, что все образцы с мест падения содержали пиразолы, N-нитрозодиметиламин и триазолы. Что касается триазолов, то помимо ранее изучавшегося 1-метил-1H-1,2,4-триазола (концентрация в трех образцах составила 57,3, 44,9 и 13,3 мг/кг соответственно), были также найдены другие производные: 1-этил-1,2,4-триазол (5,45, 3,66 и 0,66 мг/кг) и 1,3-диметил-1H-1,2,4-триазол (24,0, 17,8 и 4,9 мг/кг). В двух из трех образцах был также обнаружен 4-метил-4H-1,2,4-триазол в концентрациях 4,2 и 0,66 мг/кг соответственно. В целом, в ходе анализа помимо известных продуктов превращения НДМГ были обнаружены еще 18 ранее неизвестных его продуктов, которые могут образовываться только в полевых условиях, что было доказано путем сравнения состава реальных и модельных образцов. Было отмечено, что загрязнение почв продуктами разложения НДМГ было зафиксировано только в эпицентре мест падения в радиусе 4-5 м от приземления ступеней ракет-носителей. В ходе подробного изучения распределения аналитов установили, что они способны мигрировать на глубину вплоть до 120 см, а их наивысшие концентрации определялись на глубине от 20 до 60 см. Однако, авторы отмечают, что эти значения могут меняться в зависимости от типа соединений, влажности и физических свойств почвы, особенностей ландшафта и других условий. Как правило, в поверхностном слое удастся определить только полувolatile продукты превращения, что обусловлено быстрым испарением и биodeградацией летучих соединений.

Специалисты из Северного федерального университета в работе [10] использовали метод ГХ-МС/МС для определения восьми основных продуктов окисления НДМГ из водных образцов. Анализировали четыре образца: ракетное топливо, которое хранилось в течение года, находясь в периодическом контакте с воздухом; приготовленный водный раствор НДМГ, который хранился 120 дней на воздухе при комнатной температуре; третий и четвертый образцы представляли собой поверхностные воды с болотистых почв вблизи и в эпицентре падения отработанных ступеней ракет-носителей. Пределы обнаружения находились в интервале концентраций 0,3-2,3 нг/мл, что на один-два порядка ниже, чем при детектировании с помощью одного масс-спектрометра. В ходе анализа образцов с болотистых почв было установлено, что N,N-диметилформамид и 1-метил-1Н-1,2,4-триазол превалируют среди других продуктов окисления НДМГ в природных водах. Новая методика позволила существенно повысить чувствительность и селективность определения исследуемых соединений при анализе объектов окружающей среды.

В совместной работе авторов из Северного федерального университета и Московского университета [11] описан метод ГХ-МС/МС для определения продуктов трансформации НДМГ в почвах. Была предложена методика ускоренной экстракции из растворителя восьми основных продуктов трансформации НДМГ (диметилгидразон формальдегида, ацетальдегида и 2-фураальдегида; 1,1,4,4-тетраметил-2-тетразен; N,N-диметилформамид; N-нитрозодиметиламин; 1-метил-1Н-1,2,4-триазол; 1-формил-2,2-диметилгидразин). Экстракцию из почв производили с помощью субкритического ацетонитрила под давлением в 100 бар, и уже через 30 мин выход продукта составил более 70% при соответствующих условиях. По сравнению с другими методиками, данная позволяет определять продукты трансформации НДМГ в сложных системах, такие как почвы с высоким содержанием органических веществ, такой метод экстракции значительно



превышает экстракцию на экстракторе Сокслета и ультразвуковую экстракцию по эффективности и скорости исполнения. При этом нижние пределы обнаружения составляют от 1.8 до 15 мкг/кг и используется прямое введение экстракта в хроматографическую систему. Следовательно, была предложена быстрая методика с простой пробоподготовкой, низким расходом реагентов и образцов (5 г), возможностью одновременного определения восьми соединений и на 1-2 порядка улучшенной чувствительностью. Она была успешно использована для анализа образцов торфяных почв с места падения первой ступени ракеты-носителя.

## 1.2. Определение продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина методами жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

Несмотря на широкую повсеместность использования газовой хроматографии для решения настоящей проблемы, такой метод не лишен своих недостатков. В то же время высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), в которой в качестве подвижной фазы используется не газ, а жидкость, в настоящее время является ведущим методом анализа нелетучих и легкоразлагающихся при нагревании веществ. Вместе с масс-спектрометрическим детектированием он также находит применение для решения вопроса определения содержания несимметричного диметилгидразина и продуктов его трансформации в образцах воды и почвы. Как правило, для хроматографического разделения исследуемых соединений применяют методики ионной или ионообменной хроматографии.

Так, авторы статьи [12] отмечают, что определение продуктов окисления с помощью газовой хроматографии не всегда является удобным, учитывая, что многие продукты превращения НДМГ существенно отличаются по температурам кипения. Низкие коэффициенты молярного поглощения не позволяют проводить спектрофотометрическое детектирование, в то время как вклады различных классов химических соединений усложняют выбор

подходящего агента для дериватизации для превращения исходных соединений в форму, подходящую для анализа. Амперометрическое детектирование также не подходит для решения этой задачи, поскольку далеко не все продукты являются электроактивными. В связи с этим была разработана новая методика определения четырех продуктов окисления НДМГ в почвах с помощью ВЭЖХ-МС в почвах: 1-формил-2,2-диметилгидразина, которое анализировали отдельно в виде N,N-диметилгидразида муравьиной кислоты (аналитический диапазон составил 0,01-20 мг/кг); 1-метил-1Н-1,2,4-триазол (0,05-100 мг/кг); 1,1-диметилгуанидин (0,05-100 мг/кг); диметиламин (0,25-250 мг/кг). Измерения проводились в режиме химической ионизации под атмосферным давлением за счет регистрации положительно заряженных ионов, которые отвечают протонированным формам определяемых компонентов смеси. Для разделения аналитов использовали ионообменную хроматографию, а для пробоподготовки – экстракцию на аппарате Сокслета с метанолом (для 1-формил-2,2-диметилгидразина) и ультразвуковую экстракцию из слабощелочных буферных растворов (для остальных соединений). Представленная методика характеризуется низкими пределами обнаружения и высокой селективностью, которая позволяет довольно быстро определить данные соединения в образцах загрязненных почв.

Авторы статьи [13] изучали химические превращения НДМГ в образцах почвы и проводили качественное определение продуктов окисления помощью ВЭЖХ-МС. Подтверждено присутствие двенадцати азотсодержащих соединений, среди которых помимо хорошо изученных встречались такие соединения, как 1,5,5-триметилформазан и 1-метил-1,6-дигидро-1,2,4,5-тетразин. Структуры обнаруженных компонентов были подтверждены в независимых испытаниях при использовании ГХ-МС, ЯМР и ультрафиолетовой спектроскопии. Отмечается, что применение в качестве основного метода анализа именно жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием обусловлено универсальностью

анализа самых разнообразных соединений и возможностью использования различных механизмов хроматографического разделения для достижения оптимальной селективности и неискаженных масс-спектров. Показано, что продукты разложения НДМГ, как и само ракетное топливо, обладают высокой миграционной подвижностью в почвах.

В статье [14] освещена актуальная проблема коррозии поверхностей конструкционных материалов в ходе разложения ракетного топлива и некоторых технологических жидкостей в ходе работы орбитальных станций. Авторы описывают методику, представленную в литературе ранее [4], отмечая ее главный недостаток – невозможность анализа малолетучих компонентов, которые также могут присутствовать на поверхности конструкционных материалов и нести угрозу для здоровья. В связи с этим была описана методика анализа смывов с поверхностей алюминиевых сплавов, которые широко используются в качестве конструкционных материалов, с применением ВЭЖХ-МС/МС. Для сравнения полученных результатов и поиска возможных олигомерных продуктов превращения НДМГ смывы изучались при помощи масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ). Описаны некоторые подходы для идентификации соединений, которые образовались в ходе окисления НДМГ, протекавшего на поверхности сплава. Отмечены трудности, связанные с распознаванием структур некоторых олигомерных соединений, при этом разработанный метод уже может рассматриваться как индикаторный для установления контакта НДМГ с данным конструкционным материалом.

Методики с применением ионообменной хроматографии (как разновидность ионной с анализом на катионообменниках) и ион-парной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием в режиме электрораспылительной ионизации представлены в статье [15]. После подбора оптимальных условий авторами было проведено одновременное определение не только продуктов разложения НДМГ, но и не вступившего в

реакции самого несимметричного диметилгидразина, в водных растворах. Был разработан метод определения НДМГ и следующих продуктов его трансформации: гидразин, метилгидразин, диметиламина, N-нитрозодиметиламина и тетраметилтетразен. Выбор данных аналитов был обусловлен наличием для каждого из них установленного предела допустимых концентраций (ПДК). Были определены концентрации каждого из соединений в растворе НДМГ, подвергнутом самопроизвольному окислению на воздухе, причем гидразин и тетраметилтетразен в рамках данных пределов обнаружения (десятки мкг/л) найдены не были. Затем авторами был описан метод с применением ион-парной хроматографии, в которой удерживание аналитов происходит сразу по нескольким механизмам, что позволяет разделять даже незаряженные вещества. Такая методика является весьма перспективной ввиду повышенной селективности, однако ввиду шумов из-за присутствия ион-парного реагента пределы обнаружения несколько снижаются. Тем не менее, оба метода показали высокую селективность и потому могут совместно использоваться при изучении трансформации НДМГ в воде.

В работе [16], выполненной учеными из Архангельска и Москвы, был предложен высокочувствительный и селективный метод ионообменной жидкостной хроматографии в сочетании с tandemной масс-спектрометрией (ВЭЖХ-МС/МС) для одновременного определения самого НДМГ, а также более широкого круга продуктов его разложения, чем в работах, представленных ранее (метилгидразин, N,N-диметилформамид, 1-метил-1H-1,2,4-триазол, диметилгуанидин, N-нитрозодиметиламин и 1,1,4,4-тетраметилтетразен), в образцах почвы. Жидкостная хроматография авторами предлагается как альтернатива газовой хроматографии ввиду сильной полярности аналитов, их достаточно высокой реакционной способности и основности – все эти факторы усложняют прямой газохроматографический анализ. Использование ВЭЖХ позволяет не проводить предварительную

derivatизацию гидразинов, часто применяемую для образования стабильных аналитов, таких как диметилгидразоны, поскольку такая процедура достаточно трудоемка и занимает много времени. В этой работе ионообменное хроматографическое разделение проводилось в изократическом режиме на аналитической колонке с сильнокислотным сульфокатионитом, а в качестве подвижной фазы использовали водно-метанольный раствор с 25% содержанием органического модификатора и  $\text{pH}=5.4$ , который достигается введением аммонийно-ацетатного буфера. В ходе анализа образцов торфяников с эпицентра падения были обнаружены все аналиты, кроме N-нитрозодиметиламина, причем содержание НДМГ (2,96 мг/кг) превысило ПДК в почве в 30 раз. Пределы обнаружения варьировались от 40 пг/мл для диметилгуанидина до 18 нг/мл для метилгидразина, что позволяет применять метод для определения следовых количеств продуктов трансформации НДМГ.

В более поздней работе [17] этой команды ученых использовали другую разновидность ЖХ-МС, а именно цвиттер-ионную гидрофильную хроматографию-тандемную масс-спектрометрию, которая была предложена в качестве альтернативы ионообменному хроматографическому методу, рассмотренному ранее. Гидрофильная хроматография является перспективной среди прочих ВЭЖХ методов для разделения гидразинов и сильнополярных продуктов их превращений, она характеризуется высокой эффективностью разделения, быстрой скоростью анализа и хорошим удерживанием сильнополярных соединений. Было осуществлено количественное определение НДМГ и аналогичных шести его продуктов с пределами обнаружения 0,02-7 мкг/л и для большинства соединений эти пределы оказались ниже, чем в методе ионообменной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием, даже несмотря на меньший объем введенной пробы. Основным преимуществом данного метода является возможность его сочетания с высокоэффективной экстракцией под давлением

для анализа образцов загрязненной почвы без необходимости смены растворителя или разбавления пробы.

В статье [18] описывается перспективная методика ВЭЖХ-МС, в которой для получения ионов анализируемых соединений предлагается использовать фотоионизацию при атмосферном давлении (ФИАД), которая снижает вероятность разложения образцов по сравнению с традиционной химической ионизацией и электрораспылением. Авторы отмечают, что азотсодержащие соединения, которыми являются продукты превращения НДМГ, имеют сравнительно низкую энергию ионизации, и потому в данной методике проводилась прямая фотоионизация без использования модифицирующих добавок. По данной методике были определены концентрации ключевых продуктов превращения НДМГ – диметилгидразон формальдегида, N,N-диметилформамид, диметилгуанидин, а также пяти азотсодержащих гетероциклических соединений, которые являются родоначальниками соответствующих гомологических рядов продуктов НДМГ – 1,2,4-триазол, пиридин, имидазол, пиазин и пиазол. Все определения проводились из водных растворов модельных образцов, кроме того, методика была успешно применена при анализе речной воды и двух водных образцов, изначально содержащих ракетное топливо. Авторами были подобраны оптимальные условия фотоионизации, которая позволила достичь высокой чувствительности масс-спектрометрического детектирования, сопоставимого с той, которая имеет место при использовании электрораспылительной ионизации и химической ионизации при атмосферном давлении. Применение ФИАД-МС с предварительным разделением сорбатов на колонке с пористым графитизированным углероде обеспечило количественное определение всех аналитов с пределами обнаружения в 1-10 мкг/л без предварительного концентрирования. Кроме того, использованная технология детектирования показала широкий линейный диапазон и отсутствие матричных эффектов при анализе исследуемых объектов.

В следующей работе [19] авторами предлагается использование ВЭЖХ-МС и ВЭЖХ-МС/МС с хроматографическим разделением на пористом графитизированном углероде для разделения 1-метил-1Н-1,2,4-триазола, N-нитрозодиметиламина, N,N-диметилформамида и диметилгидразонов формальдегида и ацетальдегида в модельных образцах и реальных пробах вод как с мест потенциального загрязнения, так и вдали от них. Кроме того, был отобран образец загрязненной ракетным топливом почвы с торфяных болотистых местностей. В ходе изучения механизма сорбции аналитов было установлено, что он носит смешанный характер, включающий в себя как гидрофобные взаимодействия, типичные для обращенно-фазовой ВЭЖХ, так и индукционные взаимодействия сорбента с сорбатами, что обусловлено высокой полярностью исследуемых соединений. В ходе проведения анализа было достигнуто эффективное разделение аналитов и их количественное определение в пределах обнаружения 0,6-7 мкг/л. Была показана применимость методики для анализа не только водных растворов, но и образцов почв, с учетом оптимизации условий его проведения. Было обнаружено, что образец почвы преимущественно загрязнен N,N-диметилформамидом, концентрация которого по сравнению с 1-метил-1Н-1,2,4-триазолом и N-нитрозодиметиламином выше в два раза. Авторами было отмечено, что для определения прочих продуктов трансформации НДМГ в почвах с помощью ВЭЖХ требует использования более жестких методик экстракции, например, субкритической из ацетонитрила в присутствии гидроксида бария, которая была описана ранее [11].

Авторы статьи [20] использовали метод ВЭЖХ и ГХ с масс-спектрометрией высокого разрешения (МСВР) и спектроскопией ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для выделения и дальнейшей характеристики новых высокополярных и потенциально токсичных продуктов трансформации НДМГ из водных растворов. Целью работы стало изучение смеси, образовавшейся в ходе длительного хранения сточных вод, содержащих



НДМГ, и отделение с последующей идентификацией сильнополярных нелетучих продуктов превращения, которые имеют сравнительно большие молекулярные массы ( $> 130$  а. е. м.). Авторы отмечают, что данные, полученные при использовании МСВР в сочетании с хроматографическим удерживанием и ЯМР спектроскопией, позволяют установить структуры неизвестных соединений, а также обеспечить идентификацию продуктов окисления НДМГ без использования аналитических стандартов, что особенно важно, когда подобные стандарты коммерчески недоступны. Исследование с помощью ГХ-МС подтвердило присутствие ряда азотсодержащих соединений, которые наблюдаются в сточных водах и были описаны ранее в литературе: триметиламин, N,N-диметилформаид, 1-метил-1Н-1,2,4-триазол, диметилгидразон, формальдегида, диметилметиленигидразин, диметиламиноацетонитрил, метилпиразол, 1,1-диметилмочевина, 1,4-диметилтриазол. В ходе анализа две группы изомеров производных триазолов, не представленных ранее в литературе, с высокой ионизацией в поперечном сечении в режиме ионизации электрораспылением были изолированы с помощью нескольких циклов препаративной ВЭЖХ. Структуры изомеров были установлены с помощью МСВР и ЯМР: N,N-диметил-N'-(1-метил-1Н-1,2,4-триазол-3-ил)формимидаид, N,N-диметил-N'-(1-метил-1Н-1,2,4-триазол-5-ил)формимидаид, N,N-диметил-N'-(4-метил-1Н-1,2,4-триазол-3-ил)формимидаид (три структурных изомера с отношением массы к заряду  $m/z=154$ ); N',N''-(1-метил-1Н-1,2,4-триазол-3.5-диил)бис(N,N-диметилформимидаид) и N',N''-(4-метил-1Н-1,2,4-триазол-3.5-диил)бис(N,N-диметилформимидаид) (два структурных изомера с  $m/z=224$ ). Помимо этого, в отличие от всех описанных ранее работ, в данной был проведены испытания по оценке цитотоксичности новых изомеров с использованием МТТ теста. По результатам теста был установлен индекс цитотоксичности изомеров, равный 7 мкг/мл – 36 мкг/мл. Таким образом, токсичность новых изомеров оказалась примерно сопоставимой с

токсичностью НДМГ (при содержании не менее 10 мкг/мл) или даже может быть несколько выше.

#### Список литературы

1. Investigation on oxidation products of UDMH under normal environmental conditions / H. Guo, X. Wang, R. Yang [et al.]. – DOI 10.2514/6.2003-4646. – Текст : электронный // 39th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit (Huntsville, Alabama, 20–23 July 2003). – New York : AIAA, 2003. – P. 4646–4650. – URL: <https://arc.aiaa.org/doi/10.2514/6.2003-4646> (дата обращения: 10.12.2020). – Режим доступа: платный.
2. Исследование продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина на модельных сорбентах методом газохроматографии/масс-спектрометрии / А. К. Буряк, О. Г. Татаурова, А. В. Ульянов. – Текст : электронный // Масс-спектрометрия. – 2004. – Т. 1, № 2. – С. 147–152. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9441998> (дата обращения: 11.12.2020). – Режим доступа: для зарегистрированных пользователей.
3. Хромато-масс-спектрометрическое исследование продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в водных растворах / П. М. Кабанов, О. Б. Муратовская, О. Г. Татаурова [и др.]. – Текст : электронный // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т. 6, вып. 2. – С. 218–226. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12914381> (дата обращения: 11.12.2020). – Режим доступа: для зарегистрированных пользователей.
4. Перспективная методика гигиенической оценки загрязненности воздушной среды модулей международной космической станции производными гидразина / К. Н. Микос, Л. Н. Мухамедиева, А. А. Пахомова [и др.]. – Текст : электронный // Авиакосмическая и экологическая медицина. – 2009. – Т. 43, №. 2. – С. 53–57. – URL:

- <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20921800> (дата обращения: 11.12.2020). – Режим доступа: для зарегистрированных пользователей.
5. Determination of the Products of the Transformation of Unsymmetrical Dimethylhydrazine in Soils Using Chromatography/Mass Spectrometry / R. Smirnov, I. Rodin, A. Smolenkov [et al.]. – DOI 10.1134/S1061934810120117. – Текст : электронный // Journal of Analytical Chemistry. – 2010. – V. 65, No. 12. – P. 1266–1272. – URL: [https://www.researchgate.net/publication/251186390\\_Determination\\_of\\_the\\_products\\_of\\_the\\_transformation\\_of\\_unsymmetrical\\_dimethylhydrazine\\_in\\_soils\\_using\\_chromatographymass\\_spectrometry](https://www.researchgate.net/publication/251186390_Determination_of_the_products_of_the_transformation_of_unsymmetrical_dimethylhydrazine_in_soils_using_chromatographymass_spectrometry) (дата обращения: 09.12.2020). – Режим доступа: для зарегистрированных пользователей.
6. Quantification of Transformation Products of Unsymmetrical Dimethylhydrazine in Water Using SPME and GC-MS / N. V. Bakaikina, B. N. Kenessov, N. V. Ul'yanovskii. [et al.]. – DOI 10.1007/s10337-017-3286-2. – Текст : электронный // Chromatographia. – 2017. – V. 80, No. 6. – P. 931–940. – URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10337-017-3286-2> (дата обращения: 09.12.2020). – Режим доступа: платный.
7. Screening of transformation products in soils contaminated with unsymmetrical dimethylhydrazine using headspace SPME and GC-MS / B. N. Kenessov, J. A. Koziel, T. Grotenhuis [et al.]. – DOI 10.1016/j.aca.2010.05.040. – Текст : электронный // Analytica Chimica Acta. – 2010. – V. 674, No. 1. – P. 32–39. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0003267010006938> (дата обращения: 09.12.2020). – Режим доступа: платный.
8. GC-MS Determination of 1-Methyl-1H-1,2,4-triazole in Soils Affected by Rocket Fuel Spills in Central Kazakhstan / B. Kenessov, S. Batyrbekova, M. Nauryzbayev [et al.]. – DOI 10.1365/s10337-008-0535-4. – Текст : электронный // Chromatographia. – 2008. – V. 67, No. 5–6. – P. 421–424. – URL:

<https://link.springer.com/article/10.1365/s10337-008-0535-4> (дата обращения: 09.12.2020). – Режим доступа: платный.

9. Transformation products of 1,1-dimethylhydrazine and their distribution in soils of fall places of rocket carriers in Central Kazakhstan / B. Kenessov, M. Alimzhanova, Y. Sailaukhanuly [et al.]. – DOI 10.1016/j.scitotenv.2012.04.017. – Текст : электронный // Science of the Total Environment. – 2012. – V. 427–428. – P. 78–85. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969712005141> (дата обращения: 09.12.2020). – Режим доступа: платный.

10. Determination of Transformation Products of 1,1-Dimethylhydrazine by Gas Chromatography–Tandem Mass Spectrometry / N. V. Ul'yanovskii, D. S. Kosyakov, S. A. Pokryshkin [et al.]. – DOI 10.1134/S1061934815130080. – Текст : электронный // Journal of Analytical Chemistry. – 2015. – V. 70, No. 13. – P. 1553–1560. – URL: <https://link.springer.com/article/10.1134/S1061934815130080> (дата обращения: 09.12.2020). – Режим доступа: платный.

11. Rapid determination of 1,1-dimethylhydrazine transformation products in soil by accelerated solvent extraction coupled with gas chromatography–tandem mass spectrometry / D. S. Kosyakov, N. V. Ul'yanovskii, S. A. Pokryshkin [et al.]. – DOI 10.1080/03067319.2015.1090569. – Текст : электронный // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2015. – V. 95, No. 14. – P. 1321–1337. – URL: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03067319.2015.1090569> (дата обращения: 10.12.2020). – Режим доступа: платный.

12. Превращения несимметричного диметилгидразина в почвах / И. А. Родин, Д. Н. Москвин, А. Д. Смоленков [и др.]. – Текст : электронный // Журнал физической химии. – 2008. – Т. 82, № 6. – С. 1039–1044. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=10008417> (дата обращения: 11.12.2020). – Режим доступа: для зарегистрированных пользователей.

13. Determination of the Products of the Oxidative Transformation of Unsymmetrical Dimethylhydrazine in Soils by Liquid Chromatography/Mass Spectrometry / I. A. Rodin, I. A. Anan'eva, A. D. Smolenkov [et al.]. – DOI 10.1134/S1061934810130150. – Текст : электронный // Journal of Analytical Chemistry. – 2010. – V. 65, No. 13. – P. 1405–1410. – URL: <https://link.springer.com/article/10.1134/S1061934810130150> (дата обращения: 10.12.2020). – Режим доступа: платный.

14. Хроматографическое и масс-спектрометрическое исследование поверхностей конструкционных материалов после контакта с 1,1-диметилгидразином / С. Д. Ярцев, И. С. Пыцкий, И. Г. Зенкевич [и др.]. – DOI 10.7868/S0044450217060172. – Текст : электронный // Журнал аналитической химии. – 2017. – Т. 72, № 6. – С. 536–544. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29384010> (дата обращения: 09.12.2020). – Режим доступа: для зарегистрированных пользователей.

15. Применение ионной и ион-парной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием для определения несимметричного диметилгидразина и продуктов его трансформации / А. Д. Смоленков, И. А. Родин, Р. С. Смирнов [и др.]. – Текст : электронный // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 2012. – Т. 53, № 5. – С. 312–319. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-ionnoy-i-ion-parnoy-hromatografii-s-mass-spektrometriceskim-detektirovaniem-dlya-opredeleniya-nessimetrichnogo/viewer> (дата обращения: 09.12.2020).

16. Simultaneous determination of 1,1-dimethylhydrazine and products of its oxidative transformations by liquid chromatography–tandem mass spectrometry / D. S. Kosyakov, N. V. Ul'yanovskii, K. G. Bogolitsyn [et al.]. – DOI 10.1080/03067319.2014.940342. – Текст : электронный // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2014. – V. 94, No. 12. – P. 1254–1263. – URL: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03067319.2014.940342> (дата обращения: 10.12.2020). – Режим доступа: платный.

17. Determination of 1,1-Dimethylhydrazine and its Transformation Products in Soil by Zwitterionic Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry / N. V. Ul'yanovskii, D. S. Kosyakov, I. I. Pikovskoi [et al.]. – DOI 10.1007/s10337-018-3522-4. – Текст : электронный // *Chromatographia*. – 2018. – V. 81, No. 6. – P. 891–900. – URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10337-018-3522-4> (дата обращения: 10.12.2020). – Режим доступа: платный.

18. Применение фотоионизации при атмосферном давлении для определения продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / масс-спектрометрии / М. С. Попов, Н. В. Ульяновский, Д. С. Косяков. – DOI 10.25703/MS.2019.16.36. – Текст : электронный // *Масс-спектрометрия*. – 2019. – Т. 16, № 6. – С. 205–213. – URL: <https://www.researchgate.net/publication/336669710> (дата обращения: 06.12.2020). – Режим доступа: для зарегистрированных пользователей.

19. Применение неподвижной фазы на основе пористого графитизированного углерода для определения продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина методом жидкостной хроматографии–масс-спектрометрии / Н. В. Ульяновский, Д. С. Косяков, М. С. Попов [и др.]. – DOI 10.31857/S0044450220040155. – Текст : электронный // *Журнал аналитической химии*. – 2020. – Т. 75, № 4. – С. 338–347. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?doi=10.31857/S0044450220040155> (дата обращения: 06.12.2020). – Режим доступа: для зарегистрированных пользователей.

20. Isomeric derivatives of triazoles as new toxic decomposition products of 1,1-dimethylhydrazine / A. L. Milyushkin, K. P. Birin, D. D. Matyushin [et al.]. – DOI 10.1016/j.chemosphere.2018.10.155. – Текст : электронный // *Chemosphere*. – 2018. – V. 217. – P. 95–99. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653518320174> (дата обращения: 10.12.2020). – Режим доступа: платный.

21. СТП-14.621.21.0008.12-2015. Методика определения цитотоксичности веществ МТТ-тестом на культуре нормальных клеток человека НЕК293 : издание официальное : утвержден и введен в действие директором ИФАВ РАН, чл.-корр. РАН С.О. Бачуриным от 25 декабря 2015 г. / подготовлен Институтом физиологически активных веществ Российской академии наук. – Черноголовка, Московская область, 2015. – Текст : электронный. – URL: [http://www.ipac.ac.ru/docs/ckp/metod\\_17.pdf](http://www.ipac.ac.ru/docs/ckp/metod_17.pdf) (дата обращения: 14.01.2021).



## **История возникновения резистентности бактерий к антибиотикам**

Карнаева Анастасия Евгеньевна

### **Введение**

Антибиотики по праву называют чудо-лекарствами, но шестидесятилетнее применение и неправильное использование антибиотиков привело к повышению частоты резистентности большинства комбинаций антибиотиков и бактерий. На самом деле, эта адаптивная эволюция бактерий была настолько успешной, что некоторые бактериальные инфекции почти не поддаются лечению антибиотиками. Для любого механизма устойчивости бактерия изменяется не только в своей способности противостоять препарату, но и потенциально во взаимодействии с хозяином и окружающей средой. Появление у микроорганизмов устойчивости к воздействию антибиотиков следует рассматривать как одно из проявлений способности адаптироваться к негативным влияниям внешней среды. Способность проявлять устойчивость к медицинским препаратам в общем смысле называют «антимикробной резистентностью» (antimicrobial resistance – AMR) — AMP. Устойчивость бактериальных возбудителей инфекционных болезней к различным терапевтическим препаратам определяется как «антибактериальная резистентность», а их устойчивость к антибиотикам ( $\beta$ -лактамам, аминогликозидам, макролидам, тетрациклинам и др.) — веществам биологического происхождения или полусинтетическим производным, полученными на их основе, — как «антибиотикорезистентность» [1].

Успехи антибактериальной терапии, программ вакцинации, а также возможность обеспечения населения качественной водой и продуктами питания создали в конце 60-х годов иллюзию близкой и окончательной победы над инфекционными заболеваниями. Так, выступая в 1969 г. в Конгрессе США, Вильям Стюарт (Surgeon General) заявил, что пришла пора «закрыть книгу инфекционных болезней». Однако на рубеже XX–XXI столетий стало совершенно очевидным, что эта книга не только не закрыта, но еще далеко не

прочитана. Возвращение «старых» и появление «новых» инфекционных болезней (гепатитов, ВИЧ, ТОРС, «птичьего» гриппа и др.) является серьезной угрозой благополучию и здоровью человечества [1]. Так же необходимо учитывать тот факт, что появление резистентности к препаратам приводит к резкому снижению эффективности лечения от инфекционных заболеваний. Возникновение из-за этих проблем при терапии хоть и не вызывает общественного резонанса, как появление новых инфекций, но тем не менее вызывает обеспокоенность международных медицинских сообществ. В докладе Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), опубликованном в апреле 2014 года говорится, что «эта серьезная опасность уже не представляет собой лишь прогноз на будущее, поскольку она уже проявляется прямо сейчас в каждом регионе мира и может отрицательно сказаться на каждом, независимо от возраста, в каждой стране. Устойчивость к антибиотикам — явление, когда бактерии меняются настолько, что антибиотики больше не оказывают никакого воздействия на организм людей, которые нуждаются в них для борьбы с инфекцией, и это сейчас одна из серьезнейших угроз для здоровья людей.» [2] Предотвращение формирования и распространения антимикробной резистентности признано ВОЗ, странами Европейского Союза и Северной Америки в качестве глобальной проблемы, а также в качестве национального приоритета. В США распространение антимикробной резистентности рассматривается как одна из угроз национальной безопасности.

Необходимо учитывать, что возникающая устойчивость микроорганизмов к антибиотикам является естественным природным механизмом. Гены резистентности к антибиотикам, как и сами антибиотики, существовали задолго до того, как человек начал свою деятельность. Антибиотики загрязняют окружающую среду с момента их введения через отходы жизнедеятельности человека (лекарства, сельское хозяйство), животных и фармацевтической промышленности. Таким образом

устойчивость к антибиотикам проблема нового времени, которая затрагивает не только человека, но и животных, и окружающую среду. Вместе с отходами от производства или использования антибиотиков в среду попадают антибиотикоустойчивые бактерии. Резистентные бактерии размножаясь, способны также передавать гены резистентности другим бактериям, заражая всю экосистему. Таким образом, даже если конкретный антибиотик больше не вводится в окружающую среду, гены резистентности к антибиотикам будут сохраняться благодаря бактериям, которые с тех пор реплицировали без постоянного воздействия этих препаратов.

### 1 Открытие резистентности бактерий к антибиотикам

Сэр Александр Флеминг, вернувшись с летних каникул в сентябре 1928 года, обнаружил пенициллин, глядя на агаровую пластину, где рост загрязняющей плесени тормозил рост золотистого стафилококка. Позднее плесень была идентифицирована как *Penicillium notatum*, а химическое вещество, вызывающее ингибирование, было названо пенициллином. Очистка, производство в достаточных количествах и использование пенициллина в лечении пациентов были реализованы в 1940 году группой исследователей в Оксфордском университете (в частности, Эрнст Борис Цепь и Говард Уолтер Флори). Эти три ученых получили Нобелевскую премию по физиологии и медицине в 1945 году [3].

Устойчивость к антибиотикам была описана вскоре после этого, и в интервью газете "Нью-Йорк Таймс" в 1945 году Флеминг предупредил, что неправильное применение пенициллина может привести к отбору устойчивых "мутантных форм" *Staphylococcus aureus*, которые могут вызвать более серьезные инфекции у хозяина или у других людей, с которыми хозяин контактировал, и, таким образом, могут передать резистентный микроб. Он был прав, и в течение одного года после широкого применения этого препарата значительное количество штаммов этой бактерии стали

устойчивыми к пенициллину. Только несколько лет спустя, более 50% из них уже не были восприимчивы к этому новому препарату.

Данные об антибиотикоустойчивых бактериях при инвазивных инфекциях, связанных с медицинским обслуживанием (главным образом, при инфекциях, связанных с кровообращением), имеются в Европейской системе надзора за резистентностью к противомикробным препаратам (EARSS) для государств-членов ЕС, Исландии и Норвегии за каждый год в период 2002-2007 гг. Доля различных антибиотикоустойчивых видов среди выделенных из крови организмов, особенно грамотрицательных бактерий (например, *Escherichia coli*, устойчивых к цефалоспорином (рис.1)), неуклонно росла в течение этого периода. В Европейском союзе устойчивость к антибиотикам высока среди бактерий, вызывающих тяжелые инфекции у человека, и достигает 25% и более в нескольких государствах-членах ЕС. Большую озабоченность вызывают штаммы с множественной лекарственной устойчивостью, на которые приходится половина из примерно 27 000 смертей в год от инфекций, связанных со здравоохранением, в 27 государствах-членах Европейского союза [4]. Различные другие системы контроля, имеющиеся в Европейском союзе, также демонстрируют общую тенденцию к повышению распространенности устойчивости к антибиотикам у большинства патогенных бактерий, переносимых с пищей на энтеральном уровне.

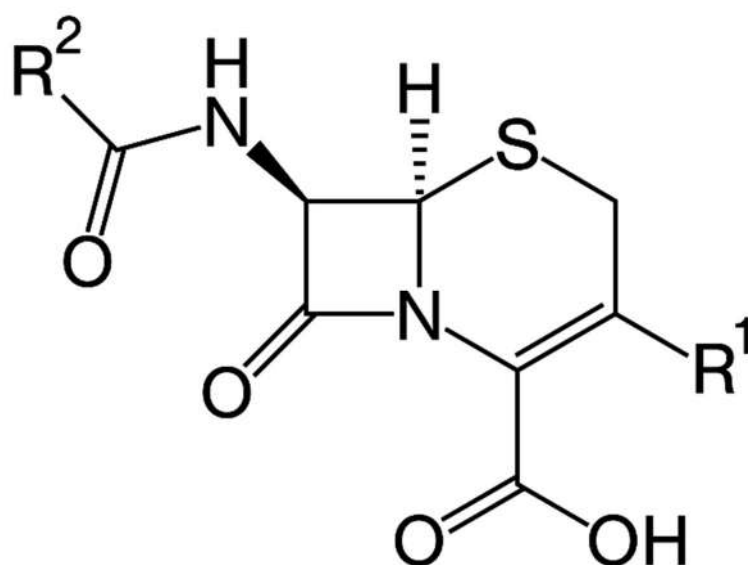


Рисунок 1 – Общая структурная формула цефалоспоринов

В США в последние годы заметно выросла распространенность резистентности к противомикробным препаратам, как в отношении энтеральных, так и в отношении инфекций, связанных со здоровьем. Например, устойчивый к метициллину (рис.2) стафилококк *Staphylococcus aureus* - микроорганизм, ассоциированный со здравоохранением, который также может передаваться при употреблении в пищу и обращении с зараженными продуктами, был впервые выделен в Соединенных Штатах в 1968 году. К началу 1990-х годов на устойчивых к метициллину приходилось от 20% до 25% изолятов *Staphylococcus aureus* от госпитализированных пациентов. В 1999 году на метициллинустойчивых приходилось более 50% изолятов *S. aureus* от пациентов в отделениях интенсивной терапии (ОИП) Национальной системы наблюдения за нозокомиальной инфекцией (ННИС); в 2003 году 59,5% изолятов. Аналогичный рост распространенности произошел в энтерококках, устойчивых к ванкомицину. Ванкомицинустойчивые бактерии (ВРБ) вызывают нозокомиальные инфекции, а также может передаваться от животных через прием внутрь или прямой контакт, колонизируя человека и иногда вызывая инфекцию. С 1990 по 1997 год распространенность ВРБ в энтерококковых изолятах у госпитализированных пациентов возросла с менее 1% до примерно 15%. ВРБ составляли почти 25% изолятов энтерококка в ОИП ННИС в 1999 году и 28,5% в 2003 году.

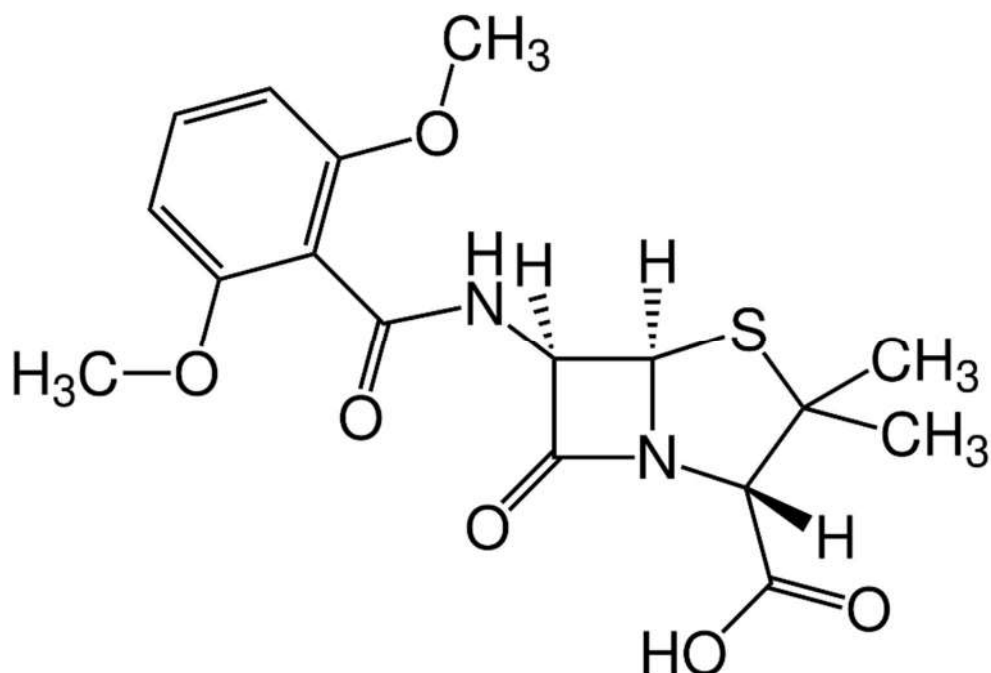


Рисунок 2 – Структурная формула метициллина

Также возросла распространенность грамотрицательных бактерий, устойчивых к бета-лактамазам расширенного спектра, фторхинолонам, карбапенемам и аминогликозидам. Например, в 1997 г. программа противомикробного надзора SENTRY обнаружила, что среди штаммов пневмонии *Клебсиелла*, выделенных в США, уровень резистентности к цефтазидиму и другим цефалоспорином третьего поколения составил 6.6%, 9.7%, 5.4% и 3.6% соответственно при инфекциях кровотока, пневмонии, раневых заболеваниях и мочевых путях. В 2003 г. 20,6% всех изолятов *K. pneumoniae* (рис. 3) из реанимационных отделений ННИС были устойчивы к этим препаратам. В период 1994-2000 гг. национальный обзор грамотрицательных бактерий, выделенных из пациентов отделения интенсивной терапии в 43 штатах, показал, что общая восприимчивость к ципрофлоксацину снизилась с 86% до 76% и была временно связана с повышенным использованием фторхинолонов в США.



Рисунок 3 – Штамм *Klebsiella pneumoniae*

Больше всего угрожают болезни, вызванные бактериями, устойчивыми практически ко всем имеющимся в настоящее время лекарствам (пан-устойчивые штаммы). Растущее развитие таких организмов поднимает призрак постантибиотической эры и может превратиться в мировую катастрофу. Первый американский случай пан-устойчивых бактерий сообщили McGann и др., которые идентифицировали штамм кишечной палочки *Escherichia*, выделенный из культуры мочи, в резистентной как к колистину и  $\beta$ -лактамазе [5]. В 2016 году в США был зарегистрирован случай пневмонии "Клебсиэлла" у женщины, которая недавно прибыла из Индии и была госпитализирована в больницу Невады. Показано, что штамм *K. pneumoniae*, выделенный из ее тазобедренного абсцесса, устойчив ко всем 26 протестированным антимикробным препаратам, включая В-лактамы, колистин и аминогликозиды.

По мере появления пан-стойких бактерий во всем мире, для того, чтобы предотвратить неправильную терапию, методы тестирования на восприимчивость должны быть современными и способными обнаруживать эти штаммы. Кроме того, необходим быстрый геномный анализ для выявления механизмов резистентности, при этом для мониторинга моделей



резистентности необходимо сообщать об этих штаммах и вести наблюдение за ними.

## 2 Распространение антибиотиков

Наверное, с открытия пенициллина (рис. 4) А.Флемингом в 1928г. и началась гонка у исследователей с возбудителями инфекций, кто быстрее – синтезируют ли антибиотик или микроорганизм успеет выработать устойчивость. Резистентность возникает одним из трех способов: природная резистентность у некоторых типов бактерий; генетическая мутация; или путем приобретения резистентности одними видами бактерий от других.

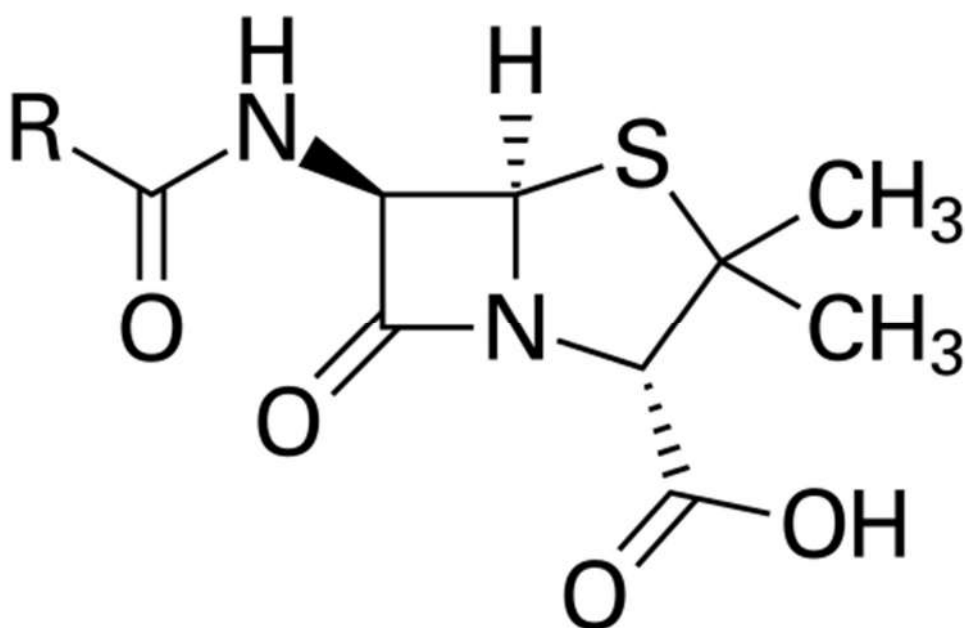


Рисунок 4 – Структурная формула пенициллина

Резистентность может появляться спонтанно вследствие произвольных мутаций; или чаще всего в результате постепенного накопления со временем, и из-за неправильного применения антибиотиков или противомикробных препаратов (рис.5). Таким образом постоянное употребление человеком антибиотиков усугубляет эту ситуацию.



Рисунок 5 – Тест на устойчивость бактерий к воздействию антибиотиков

## 2.1 Использование антибиотиков человеком

В 2013 году общее измеренное потребление антибиотиков в Англии составило 27,4 СПД на 1000 жителей в день (общая практика 79%, больничные 15% и другое общественное потребление (преимущественно стоматологами) 6%), что соответствует среднему показателю по всей Европе в 2011 году – 21,3 СПД на 1000 жителей в день, где СПД – это предполагаемая средняя поддерживающая доза в день для препарата, используемого по основным показаниям у взрослых. В общей сложности было прописано 66 различных антибиотиков, причем на 15 основных антибиотиков в общей практике и на больницы приходилось 98 и 88% потребления соответственно [6]. В 2010 году Индия была крупнейшим потребителем антибиотиков при оценке общего объема потребления, однако их показатель потребления на душу населения (7.5 ед.) был низким по сравнению с Австралией и Новой Зеландией, которые зарегистрировали одни из самых высоких показателей – 87 и 70 единиц на душу населения. Единицей измерения объемов антибиотика в данном исследовании было определено через количество проданных доз (т.е. таблеток, капсул или ампул) [7]. Китай был вторым крупнейшим потребителем антибиотиков в мире при оценке общего объема продаж, но, по

аналогии с Индией, зарегистрировал относительно низкий уровень потребления антибиотиков на душу населения (7,5 ед.).

Гетерогенность использования антибиотиков воспроизводится, казалось бы, в каждом конкретном географическом регионе. Например, в рамках более крупных глобальных различий в странах с меньшей территорией, например, в Турции было использовано почти на 300% больше антибиотиков, чем в Армении. В Европе самая высокая суточная доза антибиотиков (амбулаторных) на душу населения установлена во Франции (32 ед.) и Греции (30 ед.). Различия между странами часто объясняются легкостью самолечения в странах Восточной и Южной Европы (например, Болгария, Греция, Испания, Кипр, Литва и Румыния), демонстрируя более широкий доступ к антибиотикам без рецепта, тем самым увеличивая их использование и злоупотребление. В целом, потребление антибиотиков на душу населения в Европе в северных регионах является самым низким, в восточных - умеренным, а в южных - самым высоким [3]. В Отчете ESPAUR за 2014 год отмечается, что в тех районах Великобритании, которые сообщают о высоком уровне назначенных антибиотиков, также сообщается о более высоком уровне антибиотикорезистентности. Остается неисследованным вопрос о том, приводят ли эти региональные различия в рецептах на антибиотики к различиям в риске выбора и поддержания устойчивости к антибиотикам в окружающей среде.

## 2.2 Использование антибиотиков в животноводстве

По данным доклада "Состояние антибиотиков в мире к 2015 году", две трети всех антибиотиков, производимых в мире ежегодно (65 000 тонн из 100 000 тонн), используются в животноводстве [8]. Различия между странами в использовании ветеринарных противомикробных препаратов в пищевых продуктах для животных только в пределах стран с высоким уровнем доходов могут быть значительными. Продажи ветеринарных противомикробных препаратов среди 26 стран ЕС в 2013 г., выраженные в мг антибиотиков на

единицу популяции (mg/PCU), ставят Норвегию в число стран с наименьшим значением mg/PCU – 3,7, при этом в Великобритании этот показатель составляет 62,1. Эта величина является стандартной единицей измерения, которая учитывает количество животных в стране и их средний вес в локации, в которой они, скорее всего, будут подвергаться обработке, что позволяет оценить общую массу продукта, производящегося животным. Лидерами по использованию ветеринарных противомикробных препаратов в ЕС являются Италия (301,6 mg/PCU), Испания (317,1 mg/PCU) и Кипр (425,8 mg/PCU). Большая часть этих препаратов приходится на классы тетрациклина и пенициллина, составляющие 6-56% и 11-61% от общего количества антибиотиков, продаваемых в каждой стране для животных, употребляемых в пищу. В сочетании с сульфаниламидами эти три класса антибиотиков составляют 71% от общего объема продаж в этих 26 странах Европейского Союза (ЕС)/Европейской экономической зоны (ЕЭЗ) в 2013 году [3].

В 2013 году общий объем продаж антибиотиков для терапевтического применения у животных составил 420 тонн, что составляет около 44% от общего объема использования антибиотиков в Великобритании. поголовье крупного рогатого скота в Великобритании в 2013 году составило: крупный рогатый скот (9,8 млн.), свиньи (4,9 млн.), овцы (32,8 млн.), курица (162,6 млн.). Миллиграммы активного вещества критически важных антибиотиков, проданного в расчете на одного PCU для пищевых животных в 2013 году, составили: крупный рогатый скот (8 mg/pcu.), свиньи и птица (172 mg/pcu.). Тетрациклины были наиболее часто используемыми антибиотиками у животных (43,5%), за ними следовали пенициллины (21,7%), что зеркально отражает картину использования среди людей, пенициллины (64%), за которыми следовали тетрациклины (10%). По оценкам, примерно 44% антибиотиков, используемых в Великобритании, предназначены для использования в ветеринарии, что значительно ниже, чем в других странах, таких как США, где, по оценкам, >70% антибиотиков используется в

животноводстве [1]. Антибиотики важны для поддержания здоровья и благополучия животных. Антибиотики часто назначаются для лечения или профилактики инфекций. Их часто добавляют в воду или пищу для животных в качестве прагматического решения того факта, что они выращиваются в замкнутых пространствах, что затрудняет их изоляцию и лечение только инфицированных (рис.6).



Рисунок 6 – Использование антибиотиков на ферме

Кроме того, усилия по изоляции животных могут быть стрессовыми для животного и иногда опасными для ветеринара, который вводит антибиотик. Использование антибиотиков для стимулирования роста было запрещено в Европе и снижается в Северной Америке. Крупнейшие поставщики продуктов питания, такие как Tyson, McDonalds, Chick-fil-A, Subway и Taco Bell, неохотно принимают новые обязательства по сильному ограничению использования антибиотиков в производстве продуктов питания, особенно в птицеводстве.

### 3 Пути попадания антибиотиков в окружающую среду



### 3.1 Муниципальные и промышленные сточные воды

Большая часть потребляемых человеком антибиотиков выводится из организма человека в биологически активной форме [10]. Антибиотики, выделяемые человеком, попадают в систему водоотведения и водоочистных сооружений с одной из трех судеб: биodeградация; превращение в осадок сточных вод; или сброс без очистки в окружающую среду.

Сохранение антибиотика в системе водоотведения и водоочистных сооружений зависит от состава влияющих веществ (промышленность, коммунальное хозяйство); солености; температуры; характера самой системы (например, наличие фильтров, активный ил и мембранный биореактор); и времени гидравлического удержания. Исследование 16 британских водоочистных сооружений выявило присутствие эритромицина, офлоксацина и окситетрациклина (единственные три, по которым они провели анализ) в каждой [11]. Средняя концентрация эритромицина составляла 2.0 мкг/л. Средняя концентрация офлоксацина составляла 0,18 мкг/л, а окситетрациклина – 3,6. В связи с свойством окстетрациклина связываться с осадком в нем наблюдается относительно высокая концентрация (1,15-43 мг/кг) по сравнению с другими фармацевтическими препаратами.

### 3.2 Бытовые сточные воды

116



безопасного использования в различных областях, включая ирригацию и смыв туалетов. Черная вода - это переработанная, очищенная сточная вода.

Увеличение количества антибиотикоустойчивых бактерий в системе распределения регенерируемой воды мало изучено, но представляет потенциальный риск для человека и окружающей среды. Как в очищенных сточных водах, так и в сточных водах, используемых для кормления животных, могут содержаться высокие уровни растворенных органических веществ и биогенных веществ, а также сильно варьируются активность и состав микробных сообществ. Взаимодействие между микробным сообществом, антибиотиками и растворенным органическим веществом может значительно повлиять на судьбу антибиотиков в почвенной среде за счет сочетания биodeградации и адсорбции.

### 3.3 Ветеринария и животноводство

При использовании антибиотиков в животноводстве в окружающую среду выделяется до 90% с отходами жизнедеятельности. Наиболее часто встречаемые антибиотики согласно исследованиям на фермах в продуктах жизнедеятельности крупного скота – окситетрациклин, доксициклин и сульфадiazин (рис.8), а также тетрациклин, флюмекин, линкомицин и тилозин. Наблюдавшаяся передача генов устойчивости через инфицированные подстилки коров и телят и почву подчеркивает важность биобезопасности и необходимость отделять животных, проходящих лечение от стада (где это возможно), и не использовать повторно подстилку от инфицированных и обработанных животных [12]. Внутримышечное лечение здоровых телят цефтиофуrom или флорфениколом, в соответствии с рекомендациями производителя, оказалось достаточным для создания запаса лекарственно-устойчивой кишечной палочки в фекалиях, почве и подстилке обработанных животных. Таким образом можно дополнительно выделить факторы, затрудняющих контроль АМР в условиях работы с животными:

- стойкость и попадание препарата в окружающую среду через отходы жизнедеятельности животных;
- попадание антибиотикоустойчивых организмов в окружающую среду;
- распространение лекарственно-устойчивых микробов, попавших в организм из окружающей среды.

В литературе продемонстрирована передача антибиотикоустойчивых бактерий и генов от животных к человеку. Передача АМР на фермах была охарактеризована в литературе для широкого круга животных: свиней, коров и насекомых. Недавний обзор научной литературы, в которой рассматривается вопрос об использовании антибиотиков в сельском хозяйстве, показывает, что только семь исследований (5%) утверждают, что связь между потреблением антибиотиков у животных и резистентностью у человека отсутствует, в то время как 100 (72%) нашли доказательства наличия такой связи [Ошибка! Закладка не определена. 3]. То, в какой степени такая передача от животных к человеку, и наоборот, представляет большой интерес и имеет значительные последствия для здоровья населения и животных.

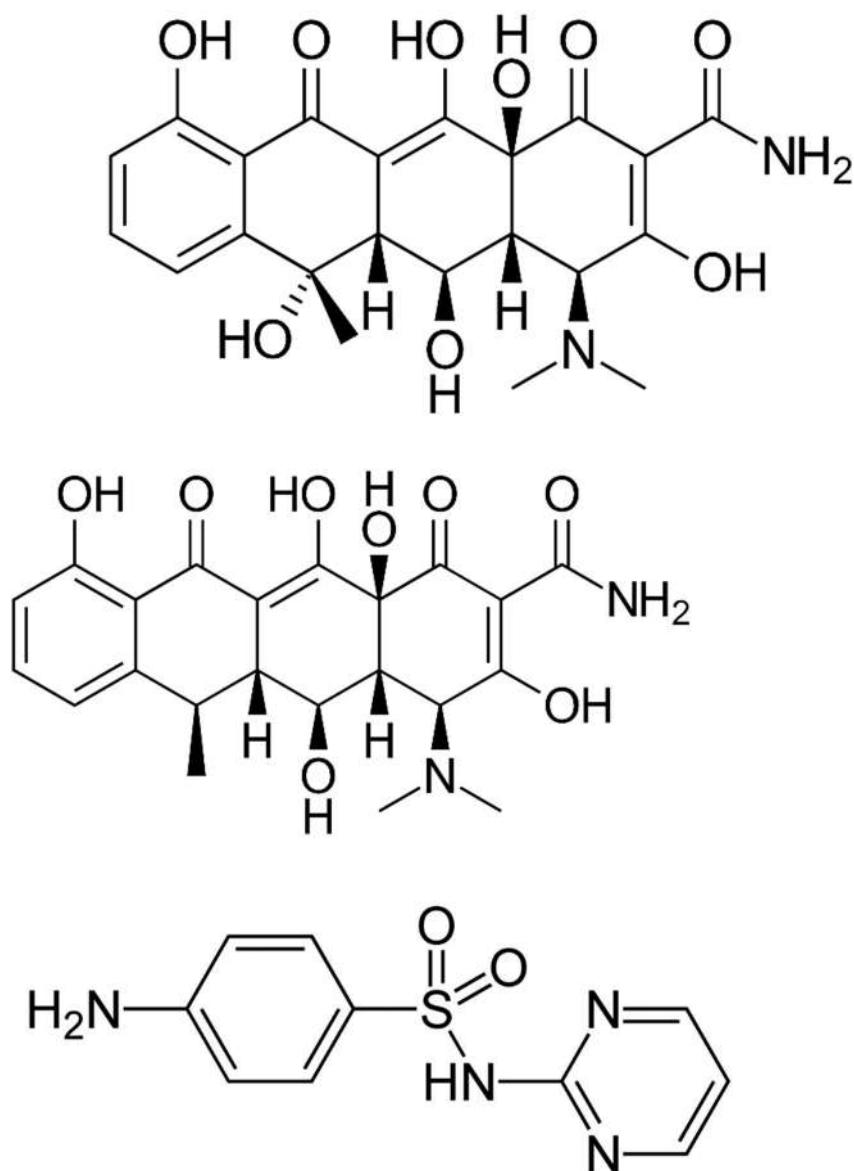


Рисунок 8 – Структурные формулы окситетрациклина, доксициклина и сульфадиазина.

#### 4 Механизм возникновения устойчивости к антибиотикам

Антибиотики обладают антибактериальной активностью не только при наружном применении, но и в биологических средах организма при их системном применении. Основные пути воздействия антибиотиков на микроорганизмы (рис. 9):

- Нарушение синтеза белка: ингибирование активации и переноса аминокислот, функций рибосом (стрептомицин, тетрациклин, пурамицин).

- Подавление синтеза нуклеиновых кислот: связывание с ДНК и препятствование продвижению РНК-полимеразы (актидин), сшивание цепей ДНК, что вызывает невозможность её расплетания (рубомидин), ингибирование ферментов.
- Нарушение синтеза клеточной стенки посредством ингибирования синтеза пептидогликана (рис.10) (пенициллин, цефалоспорин, монобактамы), образования димеров и их переноса к растущим цепям пептидогликана (ванкомицин, флавомицин) или синтеза хитина (никкомицин, туникамицин). Антибиотики, действующие по подобному механизму, обладают бактерицидным действием, не убивают покоящиеся клетки и клетки, лишённые клеточной стенки (L-формы бактерий).
- Нарушение функционирования мембран: нарушение целостности мембраны, образование ионных каналов, связывание ионов в комплексы, растворимые в липидах, и их транспортировка. Подобным образом действуют нистатин, грамицидины, полимиксины.
- Нарушение синтеза пуринов и пиримидинов (азасерин, саркомицин).
- Ингибирование работы дыхательных ферментов (антимидины, олигомицины, ауровертин).

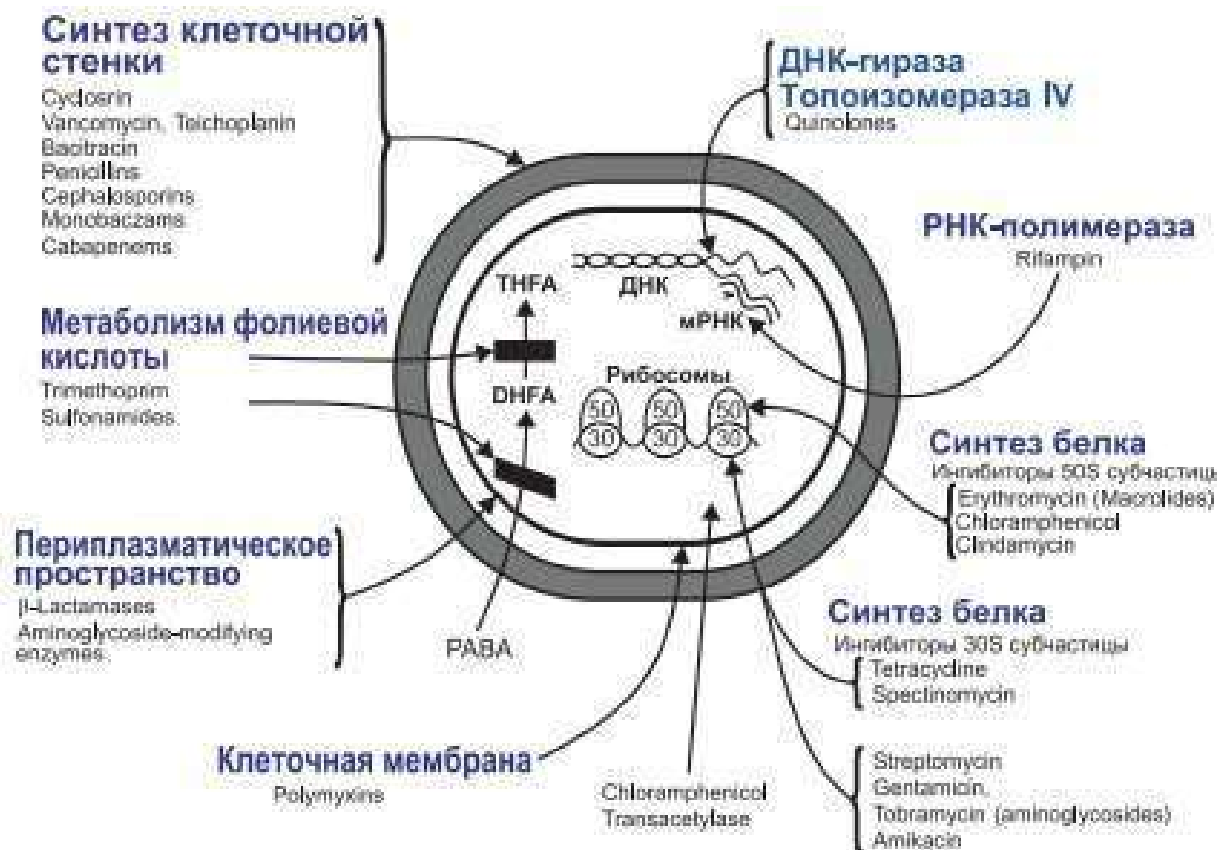


Рисунок 9 – Основные механизмы воздействия антибиотиков на клетку

[Ошибка! Закладка не определена.]

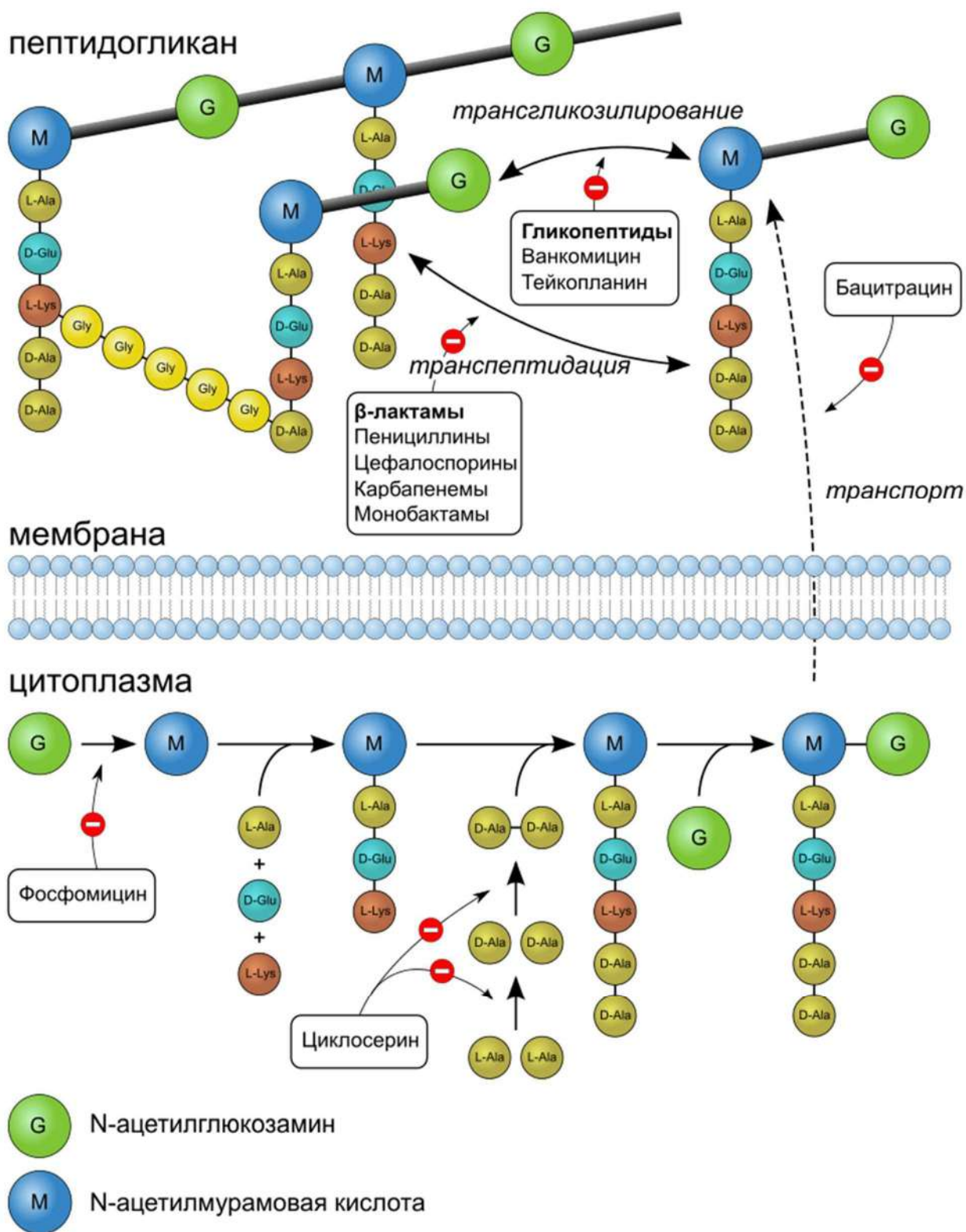


Рисунок 10 – Нарушение синтеза клеточной стенки

#### 4.1 Биоциды

К биоцидам относят химические вещества или микроорганизмы, предназначенные для борьбы с вредными организмами. Биоциды - это

дезинфицирующие средства, широко используемые в больницах, косметика, бытовые чистящие средства, в фермерских хозяйствах для таких целей, как мойка колес, ряд промышленных процессов, включая борьбу с загрязнением и закислением труб, в том числе нефтяных скважин (например, гидроразрыв пласта). К числу некоторых распространенных биоцидов относятся: этанол, формальдегид, хлоргексидин, триклозан и четвертичные аммониевые соединения. В Европе маркетинг, использование и утилизация биоцидов регулируется Регламентом о биоцидных продуктах (ЕС) 528/2012. (Рассел, 2003; Баффет-Батальон и др., 2012). В Европе маркетинг, использование и утилизация биоцидов регулируется Регламентом о биоцидных продуктах (ЕС) 528/2012. Законодательство также контролирует их использование в ветеринарных целях. В период с 1992 по 2007 год мировой рынок биоцидов вырос на 40% [13].

Показано, что минимальная ингибирующая концентрация для шести различных биоцидов имеет диапазон от 0,4 до >1000 мг/л для 16 различных бактерий (например, *Pseudomonas aeruginosa*, *E. coli*, *Staphylococcus aureus*, *Citrobacter sp.*). Было показано, что триклозан, наряду с другими биоцидами, такими как хлоргексидин и четвертичные аммониевые соединения, отбирается с целью определения устойчивости к антибиотикам. Аналогично тому, как полулетальные концентрации антибиотиков могут провоцировать образование генов резистентности, так и полулетальные концентрации биоцидов стимулируют мутаций, которые дают клинически релевантную антибиотикорезистентность. Как обсуждалось ранее, некоторые механизмы устойчивости являются общими как для биоцидов, так и для антибиотиков, что позволяет проводить совместный отбор генов резистентности. Устойчивость штамма *S. Aureus* (золотистый стафилококк) (рис. 11) как к биоциду бензалкония хлорида так и к антибиотику оксациллину, делает его в восемь раз более устойчивым к антибиотикам, чем у его чувствительного штамма дикого типа.



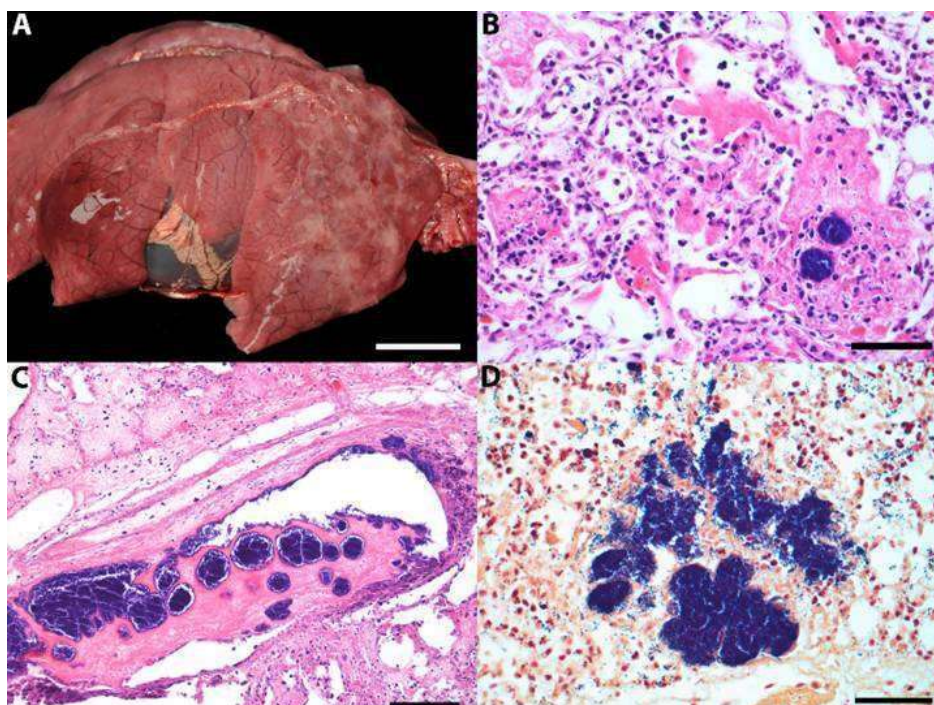


Рисунок 11 – *Staphylococcus aureus*

Экологическая значимость биоцидов должна быть определена для того, чтобы можно было эффективно классифицировать химические вещества, обладающие устойчивостью к внешним воздействиям. Научный комитет по возникающим и вновь выявленным рискам для здоровья от имени Европейской Комиссии в недавнем докладе, озаглавленном "Оценка воздействия биоцидов на устойчивость к антибиотикам", подчеркнул потенциальные последствия для окружающей среды и здоровья человека в результате широкого использования биоцидов, к чему они призывают:

- лучшего понимания количества биоцидов и их остатков в окружающей среде и их влияния на отбор АМР;
- методологий оценки воздействия на АМР;
- исследований, характеризующих АМР и совместный отбор.

#### 4.2 Металлы

Основные городские поступления тяжелых металлов в систему водоотведения и водоочистных сооружений поступают с коммунальными сточными водами, дренажными водами, бытовой сток (например, автомойки, стоматологические услуги, другие предприятия), с атмосферными осадками и

выбросами, связанными с дорожным движением (выхлопные газы автомобилей, тормозные накладки, шины, износ асфальта, утечка бензина/нефти). Металлические наночастицы (например, титан, медь и серебро) стали широко использоваться в пищевой, текстильной, бытовой, промышленной и больничной продукции, а также в дезинфицирующих средствах. Такие металлы, как Pb, Cu, Zn, Cd и As, использовались в качестве стимуляторов роста животных и пищевых добавок, удобрения, пестициды и фунгициды в аквакультуре и сельском хозяйстве [3].

Годовые поступления тяжелых металлов в сельскохозяйственные угодья в Англии и Уэльсе в 2000 году были значительно выше для животноводческого навоза, чем для любых других видов внесения в почву. Источниками поступления тяжелых металлов в почву сельскохозяйственного назначения в виде массы (г/га/год) были: навоз домашнего скота (11 312), осадок (4 557), бумажный осадок (1 380), удобрения, атмосфера (221) и оросительная вода (39). Большинство тяжелых металлов, происходящих от животных, можно обнаружить в кормах, в среднем: 150-2920 мг Zn/кг сухой массы и 18-217 мг Cu/кг сухой массы в кормах для свиней, значения которых зависят от возраста свиней. Корм для домашней птицы содержит более широкий диапазон: 28-4030 мг Zn /кг и 5-234 мг Cu /кг, опять же с вариациями в возрасте и породе цыплят. В то время как концентрации Zn и Cu в кормах для молочного и мясного скота были значительно ниже, чем в кормах для свиней и птицы. В кормах для молочного и мясного скота (молочный жмых/орехи) содержалось 130-190 мг Zn (сухой вес) и 35-40 мг Cu/кг (сухой вес). Добавки содержали в среднем 2900 мг Zn/kg и 1500 мг Cu/кг, а также более высокие уровни Ni, Pb, Cd, As и Cr по сравнению с другими кормовыми компонентами.

Устойчивость к металлам и антибиотикам может использоваться совместно со структурными и функциональными системами устойчивости, например:

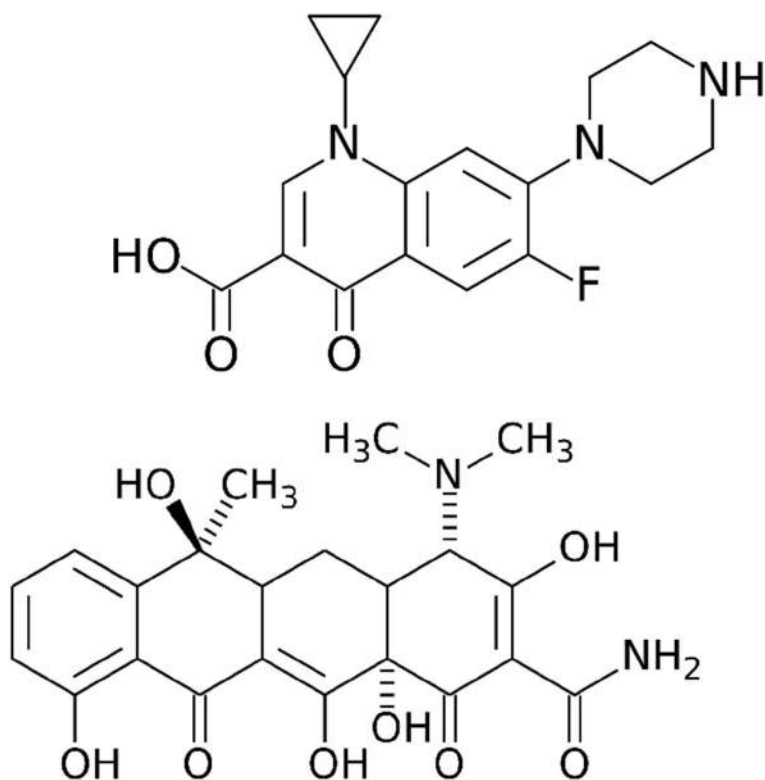
1) сниженная проницаемость мембраны (металлы: As, Cu, Zn, Mn, Co, Ag и антибиотики: ципрофлоксацин, тетрациклин, хлорамфеникол и  $\beta$ -лактамы антибиотики (рис.12 ));

2) изменение лекарств и металлов (металлы: As, Hg и антибиотики:  $\beta$ -лактамы, хлорамфеникол);

3) выведение лекарств и металлов (металлы: Cu, Co, Zn, Cd, Ni, As и антибиотики: тетрациклины, хлорамфеникол,  $\beta$ -лактамы);

4) изменение клеточных мишеней (металлы: Hg, Zn, Cu и антибиотики: ципрофлоксацин,  $\beta$ -лактамы, триметоприм, рифампицин);

5) секвестрация лекарств и металлов (металлы: Zn, Cd, Cu и антибиотики: кумермицин А).



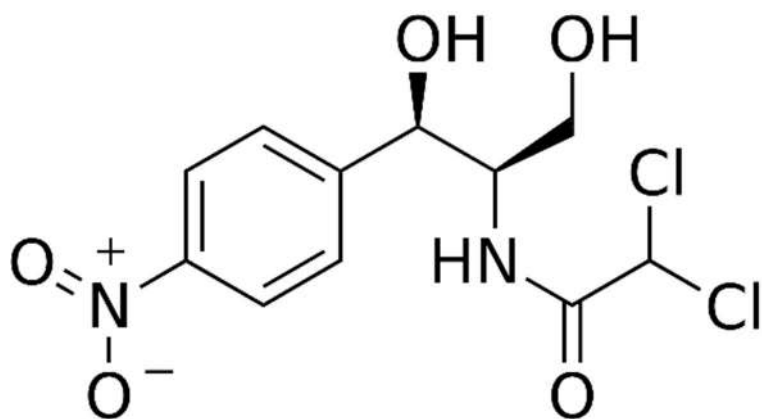


Рисунок 12 – Структурные формулы ципрофлоксацина, тетрациклина, хлорамфеникола

Токсичность металлов для микроорганизмов напрямую связана с сродством металла к тиоловым соединениям, таким как глутатион внутри клетки, в порядке возрастания "токсичности" /S-сродства:  $Mn < Co < Zn < Ni < Cd < Pb \ll Cu < Ag < Hg$ . Изменение сродства к сере приводит к уменьшению количества металла, необходимого для ингибирования роста, т.е. к увеличению токсичности [14]. Серия металлов с возрастающей токсичностью интригующим образом сравнивается с базой данных антибактериальных биоцидов и генов устойчивости к металлам, VacMet. Из 20 генов устойчивости к металлам, для которых существуют экспериментальные доказательства их действия, наиболее распространенными являются гены меди, за которыми следуют, в порядке убывания их содержания в базе данных, те металлы, которые несущественны для жизни в скобках: Cu, Zn, Ni, (Cd), Co, Fe, Mn, (As), (Ag), (Te), (Hg), (Pb), Mn, (Cr), (Au), (Ga), (Sb), (V), Se, (Bi). Обоснование такого распределения, скорее всего, будет связано с балансом затрат и выгод, который включает в себя: расхождения между оценкой токсичности и распространенностью генов устойчивости к металлам

Значительное внимание уделялось пониманию особенностей видообразования металлов для прогнозирования их подвижности и токсичности в почве, осадках и водной среде. Тем не менее, остается в основном неисследованным вопрос о взаимосвязи между биодоступностью металлов, их видообразованием и отбором генов устойчивости.

Было показано, что процессы биологической очистки сточных вод нарушаются в результате токсического воздействия тяжелых металлов, например: нитрификация, денитрификация, а также удаление органических веществ. окисность тяжелых металлов в сточных водах зависит, среди прочих факторов, от вида и концентрации металла, pH, концентрации ила, нагрузки загрязнения сточных вод и растворимости ионов металлов. Было показано, что бактерии, несущие гены устойчивости к металлу, чаще переносят АРГ, чем бактерии, не имеющие генов устойчивости к металлу, и эти гены часто встречаются на плазмидах (рис.13). Обычно микроб имеет как АРГ, так и гены устойчивости к металлу, однако исследование 4582 плазмид показало, что только в 5% случаев они оба обнаружены на одной и той же плазмиде [15].

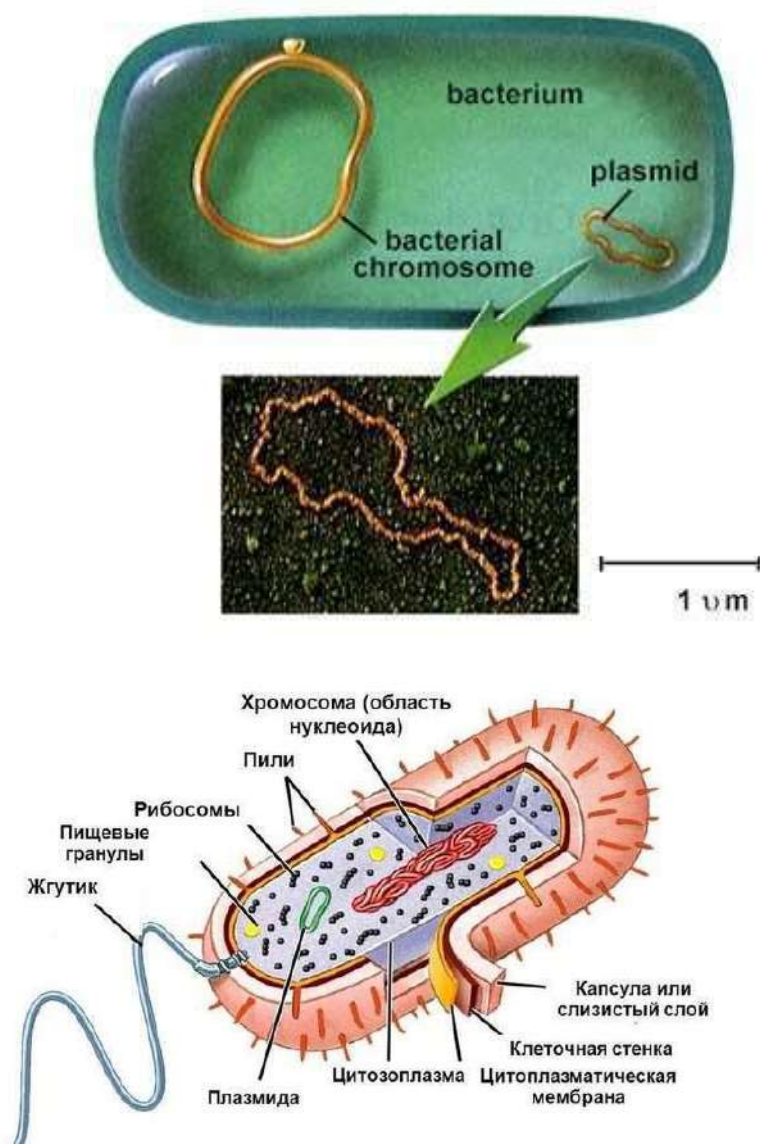


Рисунок 13 – Плазмиды

#### 4.3 Гены устойчивости к антибиотикам

Хроническое высвобождение антибиотиков в систему водоотведения сопряжено с высвобождением генов устойчивости. Гены устойчивости в сточных водах образуются в желудочно-кишечном тракте, главным образом, у человека [16,17]. При совместном выделении антибиотиков и АРГ могут возникать (и возникают) новые комбинации АРГ, которые переносятся между микроорганизмами горизонтальным переносом генов (ГПГ) на мобильные генетические элементы (МГЭ), такие как плазмиды, что увеличивает



распространенность и сочетание множественной лекарственной устойчивости в микробном сообществе. Конкурентная и химически сложная среда канализационных работ создает благоприятные условия для амплификации существующих генов устойчивости, создания новых генов устойчивости или геномных ансамблей [18].

Антибиотики могут вызвать бактериальный SOS-ответ, при котором бактерии подвергаются транзиторной, геномной гипермутации, которая приводит к генетической изменчивости во время стресса. Ответ SOS также может вызывать ГПГ генов устойчивости, тем самым обеспечивая механизм распространения АРГ от воздействия антибиотиков. Было выявлено множество дополнительных движущих сил (например, химических и экологических) горизонтального переноса генов, включая абиотические источники. Относительную важность каждого из этих факторов ГПГ еще предстоит оценить в экологически значимой шкале.

Сопротивление может быть имманентным, что предполагает, что оно повсеместно встречается в геноме вида бактерий, в то время как приобретенная устойчивость предполагает, что оно может быть приобретено с помощью нового генетического материала или с помощью спорадических мутаций имманентных генов. Внутренняя резистентность поддерживается видом, не зависящим от избирательного давления антибиотиков, и, по определению, не приобретается через перенос генов. Микроорганизмы окружающей среды, производящие антибиотики, в отличие от клинических микроорганизмов, демонстрируют значительную степень внутренней резистентности, которая, как представляется, не зависит от избирательного давления - атрибут, который, как предполагается, является древним и долгое время предшествовал клиническому применению антибиотиков [19]. Риск того, что внутренняя резистентность, обнаруживаемая у микроорганизмов окружающей среды, передается патогенным микроорганизмам, уже очевиден и вызывает серьезную международную озабоченность.



Внутренняя резистентность может быть еще более повышена путем модификации или усиления внутренней резистентности, например, дорегулирования клеточных компонентов, защищающих от воздействия антибиотиков (например, пенициллин-связывающий белок 5), такие модификации затем считаются приобретенной резистентностью. Основным механизмом приобретенной резистентности являются МГЭ. Через него МГЭ могут мобилизоваться между клетками: (1) трансформации, (2) конъюгации и (3) трансдукции (рисунок 14 ). Трансформация представляет собой приобретение обнаженной ДНК из окружающей среды. Конъюгация - это передача генов при прямом контакте двух бактерий [20]. Трансдукция - это передача генов от бактериофага (вирусов, заражающих бактерии) к бактериям во время заражения бактериальной клетки [21]. МГЭ также можно отличить по их способности свободно передавать из клетки в клетку (т.е. внутриклеточные МГЭ), а те, которые могут передавать из клетки в клетку только после интеграции во внутриклеточные МГЭ (Siguier и др., 2014). Внутриклеточные МГЭ или транспонируемые элементы включают транспозоны, инсерционные последовательности и интегроны. (Siguier и др., 2014). Транспозоны состоят из конъюгативных транспозонов и интегративно-конъюгативных элементов [22]. Интегративно-конъюгативные элементы - это генетические элементы, обнаруженные как в грамположительных, так и в грамотрицательных бактериях, которые либо являются самопередающимися, либо используют мобильные плазмиды и вирусы в качестве средств распространения [19]. Актуальность всех этих МГЭ заключается в том, что многие из них содержат "гены груза", которые могут давать фенотипы, такие как устойчивость к антибиотикам принимающей клетки. Именно многочисленные способы мобилизации и передачи генов устойчивости от клетки к клетке делают экологическую устойчивость человека и животных релевантной.

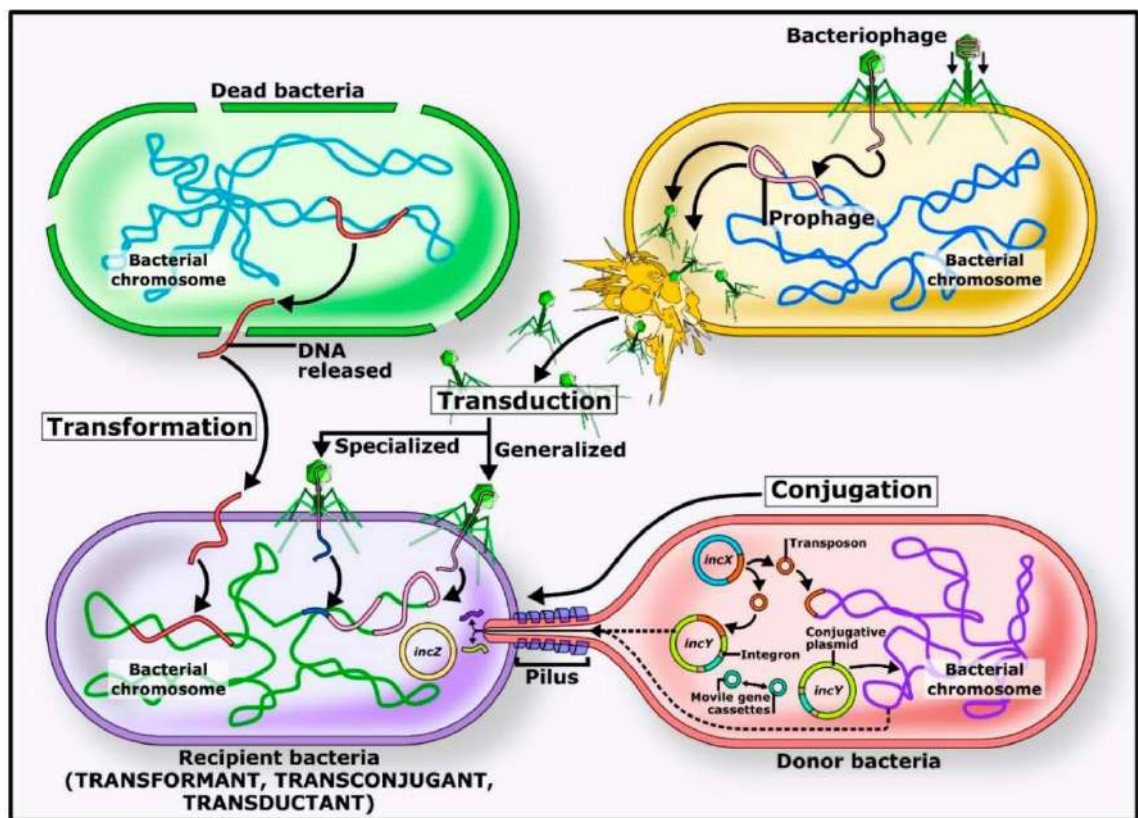


Рисунок 14 – Горизонтальный перенос генов

## Заключение

Антибиотики являются спасательным кругом для человечества уже не один десяток лет. Выработка механизмов устойчивости у бактерий – естественный путь эволюции и приспособления. Неправильное использование антибиотиков (самолечение, не полное прохождение курса, который прописал врач) и доступность не по рецепту (особенно в США, России и Китае) приводит к тому, что многие болезни становятся трудно лечимыми. Добавляет масло в огонь повальное использование антибиотиков в животноводстве.

АМР влияет не только на сложность лечения, но и имеет более глобальные последствия. Стоимость устойчивости к антибиотикам для экономик стран и их систем здравоохранения является существенной, поскольку она влияет на эффективность лечения пациентов и на эффективность работы лиц, ухаживающих за ними, в результате длительного пребывания в больницах и необходимости более дорогостоящей и интенсивной терапии. Без использования эффективных методов профилактики и адекватного лечения лекарственно-устойчивых инфекций и улучшения доступа к существующим и новым качественным антимикробным препаратам число людей, для которых лечение не дает результатов или которые умирают от инфекций, будет увеличиваться. Медицинские процедуры, такие как хирургическое вмешательство, включая кесарево сечение или замещение тазобедренного сустава, химиотерапия рака и трансплантация органов, станут более рискованными.

Эти выводы подчеркивают необходимость стратегий по снижению развития резистентности (например, более ограниченное и разумное использование антибиотиков, усиление наблюдения за резистентностью, улучшенный и устойчивый контроль инфекции и передачи) для продления полезного срока службы имеющихся у нас антибиотиков. Кроме того,

существует потребность в новых антибиотиках с новыми целями и способами действия.

#### Список литературы

1. Сидоренко С. В., Тишков В. И. Молекулярные основы резистентности к антибиотикам //Успехи биологической химии. – 2004. – Т. 44. – №. 2. – С. 263-306.
2. World Health Organization et al. WHO's first global report on antibiotic resistance reveals serious, worldwide threat to public health //New WHO report provides the most comprehensive picture of antibiotic resistance to date, with data from. – 2014. – Т. 114.
3. Monnet D. L. Antibiotic development and the changing role of the pharmaceutical industry //International Journal of Risk & Safety in Medicine. – 2005. – Т. 17. – №. 3, 4. – С. 133-145.
4. Watson R. Multidrug resistance responsible for half of deaths from healthcare associated infections in Europe //BMJ: British Medical Journal. – 2008. – Т. 336. – №. 7656. – С. 1266.
5. McGann P. et al. Escherichia coli harboring mcr-1 and blaCTX-M on a novel IncF plasmid: first report of mcr-1 in the United States //Antimicrobial agents and chemotherapy. – 2016. – Т. 60. – №. 7. – С. 4420-4421.
6. Singer A. C. et al. Review of antimicrobial resistance in the environment and its relevance to environmental regulators //Frontiers in microbiology. – 2016. – Т. 7. – С. 1728.
7. Van Boeckel T. P. et al. Global antibiotic consumption 2000 to 2010: an analysis of national pharmaceutical sales data //The Lancet infectious diseases. – 2014. – Т. 14. – №. 8. – С. 742-750.
8. Gelband H. et al. The state of the world's antibiotics 2015 //Wound healing southern africa. – 2015. – Т. 8. – №. 2. – С. 30-34.
9. O'Neill J. Tackling drug-resistant infections globally: final report and recommendations. – 2016.

10. Singer A. C. et al. Assessing the ecotoxicologic hazards of a pandemic influenza medical response //Environmental health perspectives. – 2011. – T. 119. – №. 8. – C. 1084-1090.
11. Gardner M. et al. Performance of UK wastewater treatment works with respect to trace contaminants //Science of the Total Environment. – 2013. – T. 456. – C. 359-369.
12. Mitchell S. M. et al. Evaluation of 27 different biochars for potential sequestration of antibiotic residues in food animal production environments //Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2015. – T. 3. – №. 1. – C. 162-169.
13. Sattar S. A., Tetro J. A., Springthorpe V. S. Effects of environmental chemicals and the host-pathogen relationship: are there any negative consequences for human health?. – 2007.
14. Nies D. H. Efflux-mediated heavy metal resistance in prokaryotes //FEMS microbiology reviews. – 2003. – T. 27. – №. 2-3. – C. 313-339.
15. Pal C. et al. Co-occurrence of resistance genes to antibiotics, biocides and metals reveals novel insights into their co-selection potential //BMC genomics. – 2015. – T. 16. – №. 1. – C. 1-14.
16. Chang H. H. et al. Origin and proliferation of multiple-drug resistance in bacterial pathogens //Microbiology and Molecular Biology Reviews. – 2015. – T. 79. – №. 1. – C. 101-116.
17. Newton R. J. et al. Sewage reflects the microbiomes of human populations //MBio. – 2015. – T. 6. – №. 2.
18. Zhang Q. Q. et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance //Environmental science & technology. – 2015. – T. 49. – №. 11. – C. 6772-6782.

19. Cox G., Wright G. D. Intrinsic antibiotic resistance: mechanisms, origins, challenges and solutions //International Journal of Medical Microbiology. – 2013. – T. 303. – №. 6-7. – C. 287-292.
20. Lopatkin A. J. et al. Antibiotics as a selective driver for conjugation dynamics //Nature microbiology. – 2016. – T. 1. – №. 6. – C. 1-8.
21. Brown-Jaque M., Calero-Cáceres W., Muniesa M. Transfer of antibiotic-resistance genes via phage-related mobile elements //Plasmid. – 2015. – T. 79. – C. 1-7.
22. Wozniak R. A. F., Waldor M. K. Integrative and conjugative elements: mosaic mobile genetic elements enabling dynamic lateral gene flow //Nature Reviews Microbiology. – 2010. – T. 8. – №. 8. – C. 552-563.

## **Разработка натрий-ионных аккумуляторов как одно из направлений перехода к ресурсосберегающей энергетике**

Кудряшова Юлия Олеговна

### **Введение**

Необходимость хранения энергии стала актуальной проблемой современного мира, которая с каждым днем становится все более и более масштабной. С каждым годом численность населения Земли увеличивается, а следовательно, растет и энергопотребление [1]. Большинство энергоресурсов нашей планеты являются невозобновляемыми и постоянно увеличивающийся спрос на них приводит к их исчерпыванию, следовательно, в конечном счете неизбежен дефицит сырья. Стоит отметить, что с текущим спросом на энергоресурсы, который ежегодно лишь растет, грядет их вынужденное удорожание.

Все больший интерес вызывают экологически чистые системы генерации и хранения энергии. Химические источники тока (ХИТ) и их разнообразие в наше время никого не удивляют, они стали неотъемлемой частью нашего существования, но до середины XIX века они не имели аналога в поставке электроэнергии потребителям. Сложно представить нашу жизнь без использования такой обыденной вещи как розетка, электроэнергия которой вырабатывается на тепловых, гидравлических и атомных электростанциях. А ведь в основе современных способов получения электроэнергии лежит использование именно химических источников тока. Сегодня, окружающие нас портативные предметы, бесчисленное множество которых, например, таких как смартфон, ноутбук, электронная книга и т.д. имеют неотъемлемую составляющую, а именно – источник тока. В его роли может выступать первичный элемент – батарейка или элемент многоразового использования – перезаряжаемый аккумулятор. Последнее время идет тенденция улучшения экологической обстановки в мире путем сокращения вредных выбросов CO<sub>2</sub> в атмосферу, и, в связи с этим большой процент



транспорта, работающего на дизельном топливе и бензине переводят на чистую энергию. Двигатели внутреннего сгорания сменяются батареями аккумуляторов, растет их производство, а следовательно, и сокращаются запасы минерального сырья, необходимого для их создания, требуемые более эффективного использования.

### Обзор литературы

Мы живем, почти ничего не понимая в устройстве мира. Не задумываемся над тем, какой механизм порождает солнечный свет, обеспечивающий наше существование, не думаем о гравитации, удерживающей нас на Земле, не давая ей сбросить нас в пространство. Нас не интересуют атомы, из которых мы состоим и от устойчивости которых мы сами существенным образом зависим. Чего не сказать о детях, которых интересует устройство мира и которые задаются, казалось бы, такими простыми с одной стороны и такими сложными с другой вопросами «почему природа такова?» или «почему существует Вселенная?».

Развитие философии и естественных наук происходило в основном благодаря подобным вопросам. Все больше взрослых людей задаются подобными вопросами и ответы на них порой бывают совершенно неожиданными. Отличаясь по масштабам как от атомов, так и от звезд, мы целенаправленно раздвигаем горизонты своих исследований, охватывая как очень маленькие, так и очень большие объекты.

Откуда берется энергия в теле, энергетический потенциал человека? Первая постановка этого вопроса сама собой напрашивается ответ – естественно, здесь все логично. На примере первобытного человека в стародавние времена это работало таким образом: устал, поел и затем произошло восполнение энергетических запасов организма. Но в процессе своей жизнедеятельности, человек, конечно, использовал и прочие энергетические источники, потребность в которых постоянно увеличивалась. В то время, например, во процессе первобытных рыболовства либо собирательства человек затрачивал

мощность порядка 150 Вт, которая приходилась на пропитание. Затем при различных видах земледелия, а так же, при первобытном скотоводстве затрачивалось уже порядка 250-300 Вт, а спустя еще некоторое количество времени, когда скотоводство и земледелие стали

Разработки новых методов использования энергий ископаемого топлива обязаны второй технологической революции, она же промышленная революция XVIII века, именно после нее начался максимально быстрый рост мощностей.

Самый быстрый рост мощностей начался после второй технологической (промышленной) революции XVIII в., когда были разработаны методы применения энергии ископаемого топлива (в первую очередь каменного угля и нефти) в различных технологиях. Затем была повышена эффективность традиционных источников энергии: воды, ветра и солнца.

Что такое энергетический кризис? Это явление, возникающее когда спрос на энергоноситель существенно превосходит его предложения. Его причины могут крыться в различных областях: политики, логистики или физического дефицита. Потребление энергии является обязательным условием существования человечества. Наличие доступных для потребления энергий всегда было необходимо для удовлетворения потребностей человека, увеличения продолжительности и улучшения условий его жизни.

Электроэнергия сегодня является неотъемлемой частью жизни общества. В то время как большинство людей в развитых странах обеспокоены тем, как сэкономить средства на счетах за электричество

Потребление возобновляемых источников энергии представляется основным драйвером экономического роста в странах Организации экономического сотрудничества и развития (ОЭСР). По данным Международного энергетического агентства (МЭА, 2020), возобновляемые источники энергии дают исчерпывающую картину исторических и текущих тенденций развития рынков стран ОЭСР. МЭА дает новое представление о

потреблении возобновляемых источников энергии и отходах в мире с 1990-х годов. В 2018 году доля возобновляемых источников энергии в общем объеме энергоснабжения стран ОЭСР составляет 13,5%, что выше, чем в других регионах. Кроме того, ежегодные темпы роста возобновляемых источников энергии увеличиваются до 3,2% в период 2000-2018 годов, увеличившись на 1,7% по сравнению с десятилетием 1990-2000 годов. Но доля возобновляемых источников энергии в общем энергобалансе резко возрастает с 3,1% в 1990 году до 35,7% в 2018 году. Более высокие темпы роста возобновляемых источников энергии наблюдались за счет увеличения доли в общем объеме возобновляемых источников солнечной энергии (40,1%), ветра (19,9%), жидкого биотоплива (16,7%), биогаза (8%) и солнечной тепловой энергии (5,6%) соответственно. Кроме того, страны ОЭСР уже три десятилетия используют возобновляемые источники энергии в транспортном секторе для защиты качества окружающей среды. Учитывая озабоченность по поводу выбросов углекислого газа, изменения климата и глобального потепления, страны ОЭСР все чаще делают акцент на диверсификации энергетического баланса и обеспечении энергоснабжения. Этот интерес к изменяющейся энергетике и более смешанной энергетике, поддерживаемый разнородной государственной политикой во всем мире, открывает рынок потребления возобновляемых источников энергии во всем мире.

Поэтому у нас есть мотивация изучить влияние глобализации(ов) на потребление возобновляемых источников энергии на примере 30 стран ОЭСР.

Кроме того, необходимо понять основные компоненты и факторы, связанные с потреблением возобновляемых источников энергии в связи с текущими проблемами изменения климата и глобального потепления.

Согласно научным исследованиям, спрос на потребление возобновляемых источников энергии в будущем будет расти во всем мире. Действительно, глобализация может оказывать как положительное, так и отрицательное воздействие на потребление энергии. Глобализация негативно влияет на

потребление энергии в 26 развивающихся странах. После 1991 года глобализация вносит изменения в жизнь людей во всем мире и их социально-экономические и политические факторы, придавая большее значение прямым иностранным инвестициям, потокам капитала и международным отношениям с точки зрения торговли. Для повышения экономических показателей в долгосрочной перспективе необходима более высокая степень глобализации в развивающихся и развитых экономиках. Кроме того, более высокая степень глобализации не только повышает эффективность экономической структуры, но и изменяет характер потребления энергии. Таким образом, это изменение в потреблении энергии может быть уменьшено или увеличено в зависимости от моделей глобализации. Глобализация и ее связь с потреблением энергии хорошо рассматриваются в “гипотезе о загрязнении окружающей среды”. Это влияние глобализации может быть реализовано через международную деятельность и прямые иностранные инвестиции.

Действительно, для того чтобы иностранные фирмы могли формировать потребление возобновляемых источников энергии, требуется более высокий уровень инвестиций в технологии. Кроме того, как импорт, так и экспорт могут обеспечить лучшие ресурсы для потребления возобновляемых источников энергии. Короче говоря, развитые страны или страны ОЭСР стремятся использовать низкоуглеродные источники энергии, такие как возобновляемые источники энергии, путем внедрения более высоких уровней технологии, открытости торговли и т. Д. На данном этапе страны ОЭСР уделяют основное внимание влиянию глобализации(глобализации) на качество окружающей среды, а не на экономические показатели, поскольку они используют в производственных процессах источники энергии, выделяющие меньше углекислого газа. Кроме того, мы используем контрольные переменные, такие как доход на душу населения, реальная цена на нефть и уровень выбросов углекислого газа во взаимосвязи между моделями глобализации и их влиянием на потребление возобновляемых

источников энергии, чтобы получить надежные эмпирические результаты. Мы используем реальный валовой внутренний продукт (ВВП), потому что по мере роста доходов увеличивается и потребление энергии, лежащее в основе представления о том, что ВВП также рассматривается как фактор, влияющий на потребление возобновляемых источников энергии. Цены на нефть влияют на возобновляемые источники энергии через потребление ископаемого топлива. Кроме того, выбросы углекислого газа также используют фактор, влияющий на потребление возобновляемых источников энергии.

Лоббирование традиционных источников энергии, энергетическая самодостаточность, выбросы углекислого газа и доход на душу населения являются важными детерминантами спроса на возобновляемые источники энергии в 24 европейских странах. Так же изучают детерминанты потребления возобновляемых источников энергии в 64 странах и обнаруживают, что выбросы углекислого газа на душу населения оказывают положительное влияние на потребление возобновляемых источников энергии. В комплексном исследовании видно, что выбросы углекислого газа, потребление энергии, ВВП на душу населения, ратификация Киотского протокола, высокие показатели потребления электроэнергии в промышленном секторе являются фундаментальными факторами роста возобновляемых источников энергии в 38 странах. Paramati et al. [36] обнаружили, что выбросы углекислого газа оказывают негативное влияние на спрос на возобновляемые источники энергии в 20 странах с формирующимся рынком. Чэнь [37] показывает, что существует положительная связь между экономическим развитием и потреблением возобновляемых источников энергии. Кроме того, уровень выбросов углекислого газа, экспорт на душу населения, импорт на душу населения и изменения в урбанизации также объясняют потребление возобновляемых источников энергии в различных регионах Китая. Потребление возобновляемых источников энергии снижает выбросы углекислого газа в Китае. Отрицательная связь между потреблением

возобновляемых источников энергии и выбросами CO<sub>2</sub> также обнаружена для развивающихся стран, для стран G-7 и для экономики Великобритании. Снижение стоимости выбросов углекислого газа увеличивает потребление возобновляемых источников энергии в случае Китая. Действительно, выбросы углерода можно сократить за счет использования возобновляемых источников энергии на различных электростанциях в разных местах, включая Калифорнию, Вирджинию и Дублин.

Соотношение потребления возобновляемых источников энергии и цен на нефть. Цены на нефть служат мерой воздействия на различные виды энергопотребления. По мере их роста спрос на энергию растет за счет технологических инноваций и снижения затрат на выбросы углекислого газа.

Ученые показывают долгосрочную связь между реальными ценами на нефть и возобновляемыми источниками энергии для Южной Америки. Цены на нефть увеличивают потребление возобновляемой энергии за счет технологических инноваций. Согласно исследованиям, цены на нефть оказывают положительное и значительное влияние на потребление возобновляемых источников энергии за счет внедрения новых технологий.

Цены на нефть влияют на возобновляемые источники энергии через их воздействие на ископаемое топливо. Кроме того, выбросы углекислого газа также являются фактором, влияющим на потребление возобновляемых источников энергии.

Более высокие уровни глобализации (в целом, экономической, социальной и политической) широко стимулируют потребление возобновляемых источников энергии. С одной стороны, результаты показывают, что реконструированная и пересмотренная экономическая глобализация сокращает потребление возобновляемых источников энергии, и этот вывод также устойчив к различным мерам экономической глобализации. Они также подтверждают, что потребление возобновляемых источников энергии стимулирует отечественную экономику в среднем секторе за счет

импорта современных и передовых технологий. С другой стороны, низшие и высшие слои больше полагаются на невозобновляемую (уголь, древесина) энергию в результате подхода к обеспечению средств к существованию, который зависит от древесины и угля (секция нижних квантилей) для производства энергии и ускоренного роста (секция высших квантилей), соответственно, что ухудшает качество окружающей среды, не заботясь о сути глобализации.

На основе результатов исследования могут быть приняты следующие политические решения, способствующие улучшению качества окружающей среды в странах ОЭСР. Директивные органы должны сосредоточиться на стимулировании роста сегмента возобновляемых источников энергии экономически эффективным способом. Поэтому странам ОЭСР следует сравнить затраты на сокращение выбросов углекислого газа с капитальными затратами на возобновляемые источники энергии. Кроме того, директивные органы стран ОЭСР должны планировать и проводить в жизнь политику и программы, ориентированные на рост, чтобы добиться последовательного снижения выбросов. Например, по мере роста своих доходов страны ОЭСР могут разрабатывать экологическую осведомленность, внедрять твердые экологические протоколы и внедрять экологически чистые технологии потребления возобновляемых источников энергии.

Важно также укреплять технологические инновации и передачу знаний в рамках ОЭСР для повышения эффективности использования возобновляемых источников энергии.

Кроме того, принимающие страны должны измерять доход на душу населения, прежде чем оценивать внедрение возобновляемых источников энергии в стране. Каждая страна ОЭСР должна эффективно потреблять энергию и создавать программы развития энергетики для обучения граждан тому, как перейти от ископаемых видов топлива (таких как нефть и уголь) к более зеленой системе возобновляемых источников энергии. Кроме того,



правительства стран ОЭСР должны предоставлять субсидии для умеренного снижения затрат на использование возобновляемых источников энергии и обучать потребителей тому, как начать с низового уровня для достижения преимуществ потребления возобновляемых источников энергии (таких как снижение загрязнения воздуха, снижение зависимости от угля и других ископаемых видов топлива), а также приветствовать инициативы отраслей, связанные с возобновляемыми энергетическими ресурсами. Наши результаты показывают, что страны с более высоким уровнем выбросов углерода могли бы воспользоваться преимуществами более высокого экономического роста и в конечном итоге увеличить численность населения. Поэтому страны с более высоким уровнем выбросов CO<sub>2</sub> в ОЭСР стремятся к росту населения с целью сокращения выбросов углекислого газа. Кроме того, страны ОЭСР должны также усилить глобализацию за счет большей открытости торговли, что увеличивает зависимость от потребления возобновляемых источников энергии. Наконец, наиболее важным следствием наших выводов является то, что разработка единой политики потребления возобновляемых источников энергии в равной степени во всех странах ОЭСР, вероятно, приведет к различному уровню требований к потреблению возобновляемых источников энергии. Поэтому параметры потребления возобновляемых источников энергии должны измеряться и разрабатываться по-разному в разных странах ОЭСР. Слово «аккумулятор» происходит от латинского «accumulator» и дословно переводится как «собиратель, накопитель». Аккумуляторами называют устройства, способные накапливать и на протяжении определенного количества времени хранить накопленную энергию, с целью ее дальнейшего использования. Способность перезаряжаться такие зарядные устройства приобрели благодаря французскому физика Гастону Планте. Целью опытов Планте являлось желание «приручить» энергию молнии. Совсем необязательно, что аккумулятор может быть электрическим: благодаря технологическому прогрессу появились гидравлические, пневматические,

механические, тепловые и другие системы, способные аккумулировать, то есть, запасать энергию. Но возможность использования портативной техники, невероятно широко распространенной сегодня, появилась исключительно благодаря разработке электрических аккумуляторов. Принято считать, что датой рождения первого в истории аккумулятора является 1960 год, а первопроходцем в этой сфере стал именно Гастон Планте, устремленный повторить эксперимент, внешне похожий на тот, что проделывал итальянский физик Алессандро Вольта. В 1799 году Вольта открыл самый первый химический источник тока – вольтов столб. Конструкция представляла собой набор гальванических элементов из дисков различных металлов: медный и цинковый или серебряный и оловянный диски образовывали отдельный элемент. Между элементами был проложен пористый материал, в роли которого мог выступать, например, вырезанный кругом кусочек картона, который пропитывался соевым раствором – морской водой либо раствором из поваренной соли. Система, созданная Гастоном Планте оказалась несколько лучше. Она давала сравнительно большее количество тока и обладала свойствам по несколько раз перезаряжаться. Почти случайно, Планте сделал такое же открытие, а когда осознал механизм идущих процессов, на свет появился свинцовый аккумулятор, который нашел свое применение в автомобильной промышленности, некоторых отраслях машиностроения и даже спустя столько лет остается востребованным. К серийному производству подобных аккумуляторов пришли уже к 1980-м годам.

Опыта в изготовлении аккумуляторов было мало, поэтому неудивительно, что они были малоемкими, то есть запасать электрическую энергию могли в очень малых количествах. Состояние внутренней химической среды аккумулятора полностью влияет на его емкость, а многочисленные циклы заряда-разряда приводят к деградации системы, снижая ее емкость. Многократность использования, то есть возможность разряжать и перезаряжать систему по несколько раз – бесспорно важнейшее

преимущество аккумулятора. Внутреннее сопротивление и скорость саморазряда аккумулятора, которая определяет, насколько быстро происходит самопроизвольная потеря заряда так же являются не менее важными параметрами. В век технологического прогресса большинство промышленно развитых стран строят площадки для научно-исследовательских центров с целью создания коллективов исследователей, которые будут трудиться над созданием новых электрохимических систем, и в том числе усовершенствованием уже имеющихся источников тока, так как необходимо повышать энергоемкость - количество запасаемой энергии на единицу веса и объема аккумулятора.

Во всем мире ведутся интенсивные исследования, цель которых уменьшить габариты аккумуляторов и увеличить их емкость. На сегодняшний день рынок полон изобилия различных типов электрохимических систем: свинцово-кислотные, никель-кадмиевые, никель-металлогидридные, серебряно-цинковые, литиевые, литий-ионные. Все эти системы имеют различные преимущества друг перед другом (никель-кадмиевые компактнее и проще свинцовых, никель-металлогидридные – менее токсичные и имеют большую удельную емкость). Но объединяет все эти системы одна проблема - наличие токсичности и, соответственно, утилизации.

В 1991 году был изобретен первый коммерчески успешный литий-ионный аккумулятор (ЛИА), который совершил прорыв в электрохимической отрасли, произвел настоящую революцию. Это позволило избавиться от назойливых проводов и создать портативную технику, такую как фото- и видео- аппаратура, мобильные телефоны, переносные компьютеры, электроинструмент, музыкальное оборудование и много другое [2-5]. Главным преимуществом литий-ионных аккумуляторов, выделяющим и выгодно отличающим среди других видов аккумуляторов является их высокая удельная энергия как в расчете на единицу массы, так и в расчете на единицу объема. ( $\sim 200 \text{ Вт}\cdot\text{ч/кг}$ ), благодаря которой и предоставляется возможность

внедрения ЛИА в портативную технику. Среди разнообразия электрохимических систем рассмотрим преимущества, выгодно отличающие ЛИА от других типов аккумуляторов для транспорта и портативной техники:

- Высокая мощность

Благодаря структуре и дизайну ЛИА основе наноматериалов имеют мощность, соизмеримую с мощностью для суперконденсаторов, а так же превосходят их по емкости. Удельная энергия современных ЛИА составляет 160–220 Втч кг<sup>-1</sup>, тогда как удельная энергия широко распространённых никель-кадмиевых аккумуляторов достигает значений 40 Втч кг, а никель-металлгидридных – 80 Втч кг<sup>-1</sup>.

- Высокий уровень безопасности.

Влияние таких типов внутренних и внешних воздействий как короткое замыкание, перегрев, физические повреждения или перезаряд/переразряд и т.д. сводится к минимальным в литий железо фосфатным аккумуляторам. Так же отсутствует риск воспламенения и последующего взрыва электрохимической системы.

- Большой ресурс по циклированию и сохраняемости.

Усовершенствованные ЛИА на основе наноматериалов способны обратимо проводить циклы заряда/разряда на протяжении 1000 циклов и служить около 10 лет.

- Возможность быстрого заряда.

Лучшие коммерческие образцы могут быть заряжены на 90% в течение нескольких минут (некоторые фирмы заявляют о возможности полного заряда за 15 мин.).

- Номинальное напряжение.

Разрядное напряжение ЛИА составляет 3.6–3.7 В, что существенно превышает номинальное напряжение никель-кадмиевых и никель-металлгидридных (около 1.2 В), и свинцово-кислотных (2.1 В) аккумуляторов и облегчает компоновку аккумуляторов в батарею.

- Малые габариты и масса.

Большая рабочая поверхность наноматериалов позволяет приблизить коэффициент использования активных масс к 100%, сниженная толщина электродов дает выигрыш в размерах аккумулятора.

- Низкий уровень падения емкости при долгосрочном циклировании.

Наблюдается незначительное падение емкости на протяжении сотен циклов и при циклировании при повышенных температурах. В связи с этим, производителям не приходится делать запас по емкости аккумуляторов при производстве.

- Выгодное соотношение цена – характеристики.

За счет повышенной безопасности значительно снижены затраты на создание систем контроля и управления для оливиновых аккумуляторов и батарей. Кроме того, исходное сырье для производства оливина большинства используемых наноматериалов не является дорогостоящим. Все это дает выигрыш в конечной стоимости продукта.

Первые литий-ионные аккумуляторы были предназначены для питания портативных приборов. В настоящее время литий-ионные аккумуляторы постепенно завоевывают новые области применения, что влечет за собой увеличение общего объема выпуска литий-ионных аккумуляторов. Ежегодное производство литий-ионных аккумуляторов насчитывает несколько миллиардов единиц и продолжает расти. Подавляющее большинство ЛИА выпускается с единичной ёмкостью от 0.1 до 10 Ач, но в последнее время активизировались разработки более крупных устройств для электротранспорта: электромобили, беспилотные летательные аппараты, складские погрузчики (которые уже поступили в продажу), для сглаживания нагрузок в интеллектуальных электросетях (smart grids) и т.п.

Повышение так называемого «цифрового спроса» (повышенные требования к качеству и надежности энергоснабжения, связанные с обеспечением работы цифровых систем и точных производств) должно

привести к росту выпуска литий-ионных аккумуляторов к 2030 г на 30%. В США и на 10-20% в развитых странах.

Еще одним важным фактором является обострение экологических проблем во всем мире, главным образом из-за выбросов газов сгорания (окислов углерода, азота и серы) из автомобилей и топливных электростанций. Чтобы уменьшить эти выбросы, используются источники возобновляемой энергии, то есть энергии солнца, ветра и морских приливов. Однако все эти источники являются циклическими; следовательно, для эффективного использования их энергия должна накапливаться. Наиболее перспективными среди таких систем являются топливные элементы, точнее, в комбинации с электролизерами, а также литий-ионными батареями. В частности, последние могут служить источниками энергии для электрических и гибридных автомобилей, подводных лодок и нескольких других транспортных средств; Они уже активно используются во многих электронных устройствах и инструментах. Все это дает основания считать литий-ионные батареи наиболее перспективными высокотехнологичными продуктами.

Но технические характеристики современных ЛИА уже приблизились к теоретически возможным пределам.<sup>6</sup> А перспективы их бурного прогресса ставятся под сомнение в связи с ограниченностью запасов лития и сравнительно низкой его концентрацией в большинстве месторождений. Истощение ресурсов ведет к увеличением экономических затрат, что в свою очередь, может привести к необходимости поиска более эффективных в энергетическом и экономическом вопросе систем для малой энергетики.

Вследствие этого в последнее время всё чаще обсуждаются вопросы о том, какие устройства придут на смену ЛИА. Среди вероятных вариантов в большей степени рассматривают литий-серные, литий-воздушные, и натрий-ионные аккумуляторы (НИА). Но для двух первых типов сохраняется тот же вопрос использования лития, хотя его количество в этих элементах намного меньше в процентном соотношении, чем в литиевых системах. Поэтому в

последние годы существенно активизировалась разработка НИА, что определяется широкой распространенностью натрия, простотой добычи и сравнительно низкими ценами на сырье. Так, мировые цены на карбонат лития в 20–30 раз превышают цены на карбонат натрия. К тому же содержание натрия в литосфере оценивается примерно в 2.5%, что почти на три порядка превышает содержание лития, а содержание натрия в мировом океане превышает содержание лития на пять порядков. Кроме того, предполагается, что НИА будут характеризоваться повышенной стабильностью и безопасностью аккумуляторов.

Люди, далекие от науки задаются простым вопросом «Зачем все усложнять? Разве нельзя просто на просто взять и заменить литий натрием в аккумуляторах?». Но не все так просто как кажется на первый взгляд. Проблема кроется в атомных размерах. Хотя литий и натрий очень похожи по своим химическим свойствам, атом натрия существенно больше атома лития. Для работы аккумуляторной батареи это оказывается критичным. Литиевый аккумулятор состоит из двух электродов, один из которых изготавливается из углерода или графита, а другой из оксида металла, например, кобальта. Переносчиком заряда между электродами служат ионы лития, почему, собственно, их называют литий-ионными аккумуляторами. Во время подзарядки из металл-оксидного электрода высвобождаются ионы лития и двигаются ко второму электроду, который сделан из углерода. Размер атомов лития такой, что они могут легко встраиваться внутрь структуры электрода. Этот процесс называется интеркаляция, в ходе которого ионы металла «протискиваются» между атомными слоями графита. Во время разрядки происходит обратный процесс – ионы лития покидают графитный электрод и возвращаются во второй электрод.



Ключевой момент данного электрохимического процесса – как раз встраивание ионов внутрь электрода. От того насколько быстро и насколько легче этот процесс будет проходить будет зависеть насколько больше может быть достигнута мгновенная мощность. В случае, если процесс станет протекать медленно, аккумулятор не сможет выдать нужный для работы устройства ток. Как раз именно с этим связаны трудности разработки натрий-ионных аккумуляторов. Углеродный электрод не подходит, потому что ионы натрия из-за своего размера крайне неохотно встраиваются в структуру графита. Вот почему электрохимики ищут такие материалы для электродов, которые были бы пригодны для работы обычной электронной техники. Ведь сделать аккумулятор на ионах натрия можно, и он будет работать, весь вопрос в том, что он не будет таким маленьким, емким и мощным как литиевый. А ведь именно мощность и размер – это самые главные параметры в современном мире для портативных устройств. потребители гонятся за компактностью, удобностью эксплуатации и легкостью. Группа исследователей из Технического университета Ильменау в Германии, возглавляемая профессором Юн Лэй (Yong Lei), разработала материал, из которого можно сделать электрод в натрий-ионном аккумуляторе, так, что он не будет уступать литиевому по мощности и емкости.

Первоначально химиками производится анализ на предмет того, какими свойствами должен обладать материал электрода, чтобы обеспечить эффективную экстракцию, то есть внедрение ионов натрия. Выбор пал на сопряженные ароматические соединения класса транс-стильбенов. Они обладают способностью переносить заряд, устойчивы при зарядании и разрядании аккумулятора и образуют межмолекулярные слои, между которых натрий с легкостью сможет внедряться. Электрохимики проверили, насколько хорошо будет работать электрод из такого материала и оказалось, что при средней плотности тока в 1 А/г емкость составит 160 мАч/г, что ничем не уступает литий-ионным аккумуляторам. Батарея аккумуляторов также

неплохо справилась с проверкой на выносливость, сохранив 70% емкости после 400 циклов зарядки-разрядки. И хотя до коммерческой реализации проекта еще далеко, достигнутые результаты говорят о том, что натрий-ионные аккумуляторы вполне имеют право на жизнь и могут в принципе заменить привычные уже Li-ion батареи.<sup>7</sup>

Предшественниками НИА были аккумуляторы системы натрий-сера и натрий-хлорид никеля, способные работать при температурах выше 300 °C. В натрий-серном аккумуляторе пробирка из  $\beta''$ -глинозёма  $(\text{Na}_2\text{O})_{1+x}11\text{Al}_2\text{O}_3$ , обладающего проводимостью по ионам  $\text{Na}^+$ , наполненная натрием, помещалась в расплавленную серу. Диффузия ионов натрия с переносом электронов через внешний контур приводит к образованию раствора полисульфидов натрия в сере. В другом случае такую же пробирку с раствором хлорида никеля в эвтектическом расплаве хлоридов натрия и алюминия погружали в расплавленный натрий<sup>7</sup>. В этом случае реакция разряда сводилась к взаимодействию натрия с хлоридом никеля с образованием никеля и хлорида натрия. Эта система получила название ZEBRA (“Zero-Emission Battery Research Activities” или “ZEolite Battery Research Africa”). Несмотря на огромные усилия по разработке таких высокотемпературных аккумуляторов они не достигли коммерческого успеха. Основные усилия научного сообщества сводятся к созданию низкотемпературных устройств, аналогичных литий-серным аккумуляторам, а также некоторых гибридных вариантов, объединяющих натрий-серную и натрий-хлоридную системы.

Первая попытка создания НИА, аналогичного литий-ионному, была описана в 1993 г.. Однако эта работа не получила продолжения. Интерес к натрий-ионным аккумуляторам возрос в последнее пятилетие (рис. 1). Механизм работы, основы конструкции и функционирования НИА аналогичны таковым для более известных литий-ионных аккумуляторов. Однако, материалы, пригодные для обратимого внедрения лития, обычно не

допускают обратимого внедрения большого количества натрия. Это, прежде всего, связано с различием в размерах ионов лития и натрия (соответственно, 0.76 и 1.02 Å), и относится к материалам как отрицательного, так и положительного электродов. Именно поэтому проблема создания эффективных натрий-ионных аккумуляторов сводится, в основном, к разработке электродных материалов.

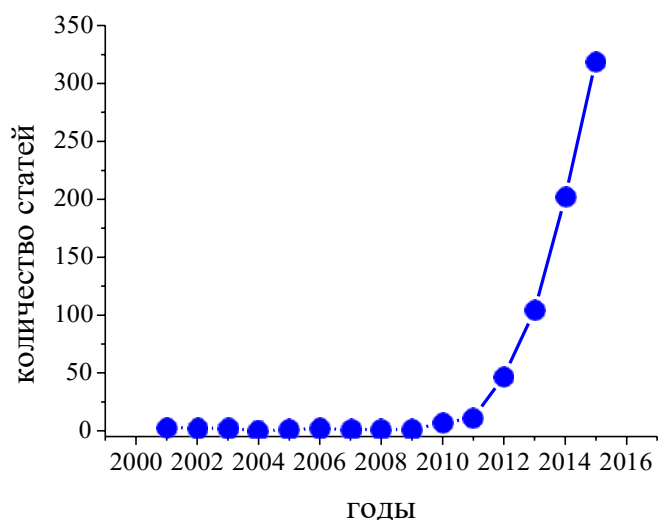


Рис. 1. Рост числа публикаций по проблемам натрий-ионных аккумуляторов в период 2001–2015 годы (по данным Scopus)

Появляющиеся сообщения о создании новых материалов на основе феррофосфата лития, обладающих рекордными значениями удельной мощности говорят о том, что наряду с массовым производством феррофосфата лития активно ведутся работы по его модификации и усовершенствованию. Значительная (если не большая) часть работ связана с модификацией и стабилизацией наноструктурных параметров феррофосфата лития, что приводит к повышению его проводимости и снижению деградации в процессе циклирования аккумулятора. В то же время не исключено, что ограниченность имеющегося в научной периодике материала во многом связана с закрытым характером работ,

проводимых в интересах ряда компаний. Основным производителем титаната лития является компания Altairnano (Альтаирнано), то же время большое количество китайских компаний предлагает на рынок титанат лития по цене 10 долл. США за кг. Тройной литированный оксид также предлагается рядом китайских компаний. Средняя цена продукта составляет около 5-10 долл. США за кг. Гораздо хуже обстоят дела с производством и продажей кремнийсодержащих композитов. Как правило, на рынке можно встретить предложения по продаже нанопорошка кремния, который оказывается совершенно не пригоден для использования его в качестве отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора.

Мировой объем производства литий-ионных аккумуляторов в 2016 году составлял в денежном эквиваленте 11 миллиардов долларов США. В настоящее время в Европе и Соединенных Штатах Америки продолжает прослеживаться тенденция значительного снижения потребления литий-ионных аккумуляторов. Но, несмотря на это, прирост объемов производства литий-ионных аккумуляторов восполняется в связи с огромным ростом производственных мощностей для потребителей азиатского рынка. И рынок этот заполняется благодаря росту объемов производства и, соответственно, снижению себестоимости единицы продукции.

Вероятность того, что в период с 2015 года по настоящее время более 75% рынка будут контролироваться основными лидерами, среди которых LG Chem, Panasonic/Sanyo, A123, AESC и SB LiMotive, подтвердилась.

Аналитики мирового рынка литий-ионных аккумуляторов для электрических транспортных средств сошлись во мнении, что этот рынок является устойчиво динамичным. К примеру, предположение аналитиков из Roland Berger о достижении рынком объемов продаж ЛИА к 2020 году в 35 миллиардов долларов оправдалось. Однако, тенденция к массовой перенасыщенности рынка, приведёт к дальнейшему снижению цен.

В настоящее время производство литий-ионные батареи осуществляется примерно сотней компаний по всему миру. При таком количестве производителей увеличение объема производства к 2021 году прогнозируется как минимум в двое. Прогнозируемые показатели международного исследования Roland Berger Strategy Consultants подтвердили тенденцию к консолидации рынка производителей ЛИА. Сегодня более 75% объема производства ЛИА для легковых автомобилей, лёгких и тяжелых коммерческих автомобилей и автобусов с электрическим и гибридным приводом контролируется мировыми лидерами данного сегмента. По оценкам Roland Berger известно, что преимущественная доля электротранспорта, эксплуатируемого с использованием литий-ионных батарей к 2021 году будет приходиться на легкий сегмент, а именно на коммерческие легковые автомобили, легкий автотранспорт (микроавтобусы, пикапы, грузовики массой до 3,5 тонн и т.п.) и будет достигать порядка 85%. Ожидаемый прирост годового объема производства к этому времени составит порядка 7 миллионов единиц в год. Расширение производства является одной из основных целей производителей аккумуляторов. Хотя усиливающееся давление на цены в сторону их понижения достаточно сильно. Предполагается, что в 2021 году цена на литий-ионные аккумуляторы будет колебаться в пределах 130-150 долларов США за 1 кВтч энергии. Цена реализации в среднесрочной перспективе продолжает податать. Развитие технологий продолжает влиять на ход конкуренции на рынке производства ЛИА. В итоге, на основном рынке остаются пять ведущих производителей, из них: AESC (20% объема), LG Chem (15% объема), Panasonic / Sanyo (13% объема), A123 (11% объема) и SB LiMotive (9% объема).

Дальнейшее развитие технологий с использованием более современных композиционных материалов, которые смогут предложить более высокую удельную энергию по прежней стоимости дало возможность специалистам Roland Berger предположить появление на мировом рынке еще одной или пары

новых компаний которые волеются в эту сферу и расширят влияние до 90% от общего рынка производителей. На сегодняшний день по оценки Roland Berger Китай является существенным и серьезным конкурентом на мировом рынке производства литий-ионных батарей. Ожидается, что к 2021 году китайские компании по производству ЛИА будут контролировать около 20% всего мирового рынка. На сегодняшний день сама Китайская Народная Республика стала крупнейшим рынком сбыта литий-ионных батарей, что оказывает существенное положительное влияние на дальнейшее развитие экономики этой республики.

Еще меньше работ по электролитам для НИА. В настоящее время они преимущественно представлены растворами солей натрия в органических растворителях. Однако по аналогии с литий-ионными аккумуляторами следует ожидать повышения интереса к полимерным и твердым электролитам. При этом следует учитывать наличие значительного числа натрий-ионных электролитов, отличающихся высокой проводимостью уже при комнатной температуре. Перспективы их развития подчеркивает тот факт, что многие известные структуры отличаются существенно большей проводимостью по ионам натрия, чем по литию.

Зарубежные разработчики попытались соединить достоинства аккумуляторов обоих типов и на их основе создать батарею нового типа — натрий-ионный накопитель, в котором дешевый натриевый электролит сочетается с электродом из литиевого аккумулятора. Такая батарея способна работать при комнатной температуре, используя ионы натрия — то есть самую обыкновенную поваренную соль. Использование новой технологии позволит производить дешевые натриевые накопители, которые будут крупномасштабно использоваться в национальных электросетях.

Дольше всего ученые трудились над электродами, которые были «позаимствованы» у аккумуляторов литий-ионного типа. Для изготовления этих электродов используется оксид марганца: его молекулярная структура

имеет множество тоннелей и отверстий, в которые при работе аккумулятора проходят катионы лития. Благодаря свободному передвижению ионов лития батарея способна накапливать, а затем отдавать электроэнергию. Однако просто заменить ионы лития ионами натрия невозможно, ведь последние на две трети крупнее и не могут пройти через поры окиси марганца.

Для решения проблемы и увеличения размера пор электрода были использованы наноматериалы. Оптимальным оказалось создание на основе окиси марганца монокристаллических нанопроводов, по которым катионы натрия могут беспрепятственно скользить, не завися от размера пор электрода. Во время экспериментов с разными условиями формирования подобных нанопроводных электродов результаты контролировались сканирующим электронным микроскопом: для изготовления идеально ровных кристаллов оксида марганца потребовалась температура  $+750^{\circ}\text{C}$ .

Пиковая емкость прототипа натрий-ионного накопителя на новых электродах составила 128 мА/ч на грамм (предыдущий «рекорд» составлял 80 мА/ч на грамм). К тому же, новый аккумулятор обладает достаточной для потребительского использования долговечностью: спустя 100 циклов зарядки-разрядки им было потеряно всего 7% емкости, а через 1000 циклов — 23%. В то же время, при использовании «неидеального» материала, подготовленного при 600-900 градусах Цельсия, емкость падала на 25 и 37% соответственно.

Единственным недостатком аккумулятора натриево-ионного типа является то, что при более быстрой зарядке он накапливает меньше энергии. По мнению ученых, такой эффект обусловлен медленным движением катионов натрия. Чтобы решить и эту проблему, разработчики планируют заняться созданием еще более мелких нанопроводов, способных обеспечить как быструю зарядку аккумулятора, так и его быструю разрядку при эксплуатации в городских электросетях.

Заключение



Интерес к натрий-ионным аккумуляторам в последнее время существенно возрастает. Показана принципиальная возможность создания аккумуляторов с приемлемыми значениями удельной ёмкости и с достаточно высоким ресурсом. И, хотя натрий-ионные аккумуляторы серьёзно уступают литий-ионным аналогам по показателю удельной энергии, они не имеют ограничений по сырью, и не будут испытывать конкуренции в области стационарных установок.

Второй важный показатель – экономический. При использовании металл-ионных аккумуляторов в сложной портативной электронной технике стоимость аккумуляторов не является решающим фактором. Однако она может вносить существенный вклад в ценообразование крупных стационарных установок с высоким энергопотреблением. На основании этого можно полагать, что натрий-ионные аккумуляторы будут вносить как экологический, так и экономический вклад в решение проблем ресурсосбережения.

#### Список литературы

1. Ю.Г. Чирков. «Карусель энергетики». Москва, Академический проспект, 2016г. С.18-20.
2. Julien, Ch., Mauger, A., Vijn, A., Zaghbi, K., Lithium Batteries. Science and Technology Switzerland: Springer Int. Publ., 2016, p. 626.
3. <https://geographyofrussia.com/energo-syrevaya-problema-energeticheskie-resursy/>
4. B Scrosati, J Garche J. Power Sources 195, 2419 (2010)
5. A B Yaroslavl'tsev, T L Kulova, A M Skundin. Russian Chemical reviews. 84, 826 (2015) [А.Б.Ярославцев, Т.Л.Кулова, А.М.Скундин. Успехи химии. 84, 826 (2015)]
6. J.-M. Tarascon. Phil. Trans. R. Soc. A 368, 3227–3241(2010)

7. А.М.Скундин. Литий-ионные аккумуляторы: что дальше? В кн. Материалы научно-практической конференции «Актуальные проблемы и перспективы развития литиевых ХИТ». Алматы (Республика Казахстан) 17–19 сентября 2012 г. С. 16–28
8. M D Slater, D Kim, E Lee, Ch S Johnson. Adv. Funct. Mat. 23, 947 (2013).
9. A M Skundin, O N Efimov, O V Yarmolenko. Russian Chemical Reviews, 71, 329 (2002) [А.М.Скундин, О.Н.Ефимов, О.В.Ярмоленко. Успехи химии 71, 378 (2002)].
10. J.L. Sudworth, A.R. Tilley. Sodium Sulfur Battery, Chapman & Hall, New York, 1985.
11. X Lu, G Xia, J P Lemmon, Zh Yang. J. Power Sources, 195, 2431 (2010).
12. J Lu, Q Jiang, L Qin. Adv. Mater. Res. 443-444, 189 (2012).
13. <https://www.nkj.ru/news/26006/> (Наука и жизнь, Натрий вместо лития)
14. <http://spbenergo.com/tehnо/na-ion-accum.html>

## **Методология изучения защиты меди и медных сплавов от коррозии солями карбоновых кислот**

Кузнецов Илья Александрович

Актуальность проблемы.

Медь является важным конструкционным материалом, который используется в машиностроении и во многих областях промышленности. Из-за хороших физико-химических свойств, изделия из меди долгое время после изготовления сохраняют свои изначальные характеристики. Благодаря своей высокой прочности и относительной простоте механической обработки, большое применение для транспортировки газов и жидкостей нашли медные трубы круглого сечения, которые используются для водоснабжения, газоснабжения, отопления. Ещё одно качество меди – хорошая теплопроводность, из-за чего из нее изготавливают различные теплоотводные устройства, радиаторы охлаждения, теплоотводные трубки, теплообменники. Медь также обладает хорошей электрической проводимостью, а по величине удельного сопротивления уступает лишь серебру, из-за чего находит применение в электротехнике, для изготовления проводов, кабелей. Провода из чистой меди, примеси в которой снижают её электропроводность, применяются в обмотках трансформаторов. Наиболее широкое распространение медь получила в металлообработке, машиностроении, где используется для производства железнодорожного транспорта, а также элементов железнодорожных магистралей. Ещё одним применением меди является применение её в архитектуре и скульптуре, как материал для памятников, декоративного оформления зданий.

Несмотря на свою хорошую физико-химическую устойчивость, медь все же подвержена коррозии. Коррозия – это процесс разрушения металлов в качестве химического, физико-химического, электрохимического взаимодействия с окружающей средой. Из-за коррозионного разрушения металлы и сплавы изменяют свои химические и физико-химические свойства,

что влечет за собой значительные технологические и экономические потери. На воздухе медные изделия со временем покрываются слоем продуктов окисления – так называемой патиной, которая препятствует дальнейшему воздействию среды на металл. Может медь подвергаться коррозии и в почве, причем наиболее опасны почвы с большим показателем кислотности, а также с большой концентрацией грунтовых микроорганизмов. Дело в том, что микроорганизмы в процессе своей жизнедеятельности выделяют сероводород, который является довольно активным коррозионным агентом для меди.

Одним из способов борьбы с коррозией является применение ингибиторов коррозии. Суть метода заключается в том, что при введении небольшого количества вещества возможно уменьшить скорость коррозионного процесса, либо полностью подавить его. В настоящее время разрабатываются способы формирования наноразмерных защитных пленок на поверхностях изделий для обеспечения им высокой коррозионной стойкости. Из-за образования на поверхности труднорастворимых соединений сокращается активная поверхность металла, которая находится в контакте с агрессивной средой. Образование таких пленок может быть осуществлено разными методами – например, при использовании летучих ингибиторов коррозии адсорбция происходит из газовой фазы, также возможна и обработка изделий растворами ингибиторов коррозии, или же ингибитор может быть компонентом покрытия, например, лакокрасочного. Для защиты изделий при длительном хранении в замкнутом пространстве, или транспортировке, можно использовать летучие ингибиторы коррозии, которые не требуют нанесения на защищаемую поверхность. Для этой цели часто применяются органические ингибиторы – амины. Многие эффективные ингибиторы коррозии, такие как производные триазолов, хроматы, довольно токсичны, поэтому дополнительной задачей является найти вещества, которые по свойствам были бы хорошими ингибиторами, при этом экологически безопасными. Этими свойствами обладают некоторые натуральные продукты – такие как

аминокислоты и витамины, экстракты некоторых растений, а также производные карбоновых кислот. Именно последние являются предметом изучения в данной работе.

Таким образом, проблемой выдвигаемой в работе, является изучение некоторых солей карбоновых кислот в качестве ингибиторов коррозии меди, несколькими методами, такими как импедансная спектроскопия, гравиметрические коррозионные испытания, метод поляризационных кривых, а также получение адсорбционных данных из эллипсометрического метода, и в дальнейшем поиск зависимостей эффективности ингибитора от его структуры.

Методология исследования.

Для решения проблем, обозначенных в данной работе требуется проведение инструментального анализа. Основными методами изучения объекта исследования будут электрохимические, адсорбционные и непосредственно, коррозионные методы. Для изучения электрохимического импеданса исследуемой системы будет использован потенциостат с модулем измерения электрохимического импеданса FRA. Для получения анодных и катодных поляризационных кривых будут использованы потенциостаты IPC-PRO, изготовленные на базе института ИФХЭ РАН. Изотермы адсорбции будут исследоваться с помощью ручного эллипсометра Rudolph Research. Для обработки данных, полученных по каждому из этих методов будет использовано соответствующее программное обеспечение, а именно для импедансной спектроскопии программа подбора параметров эквивалентной цепи – Zview, для эллипсометрических расчетов – программа для обсчета полной изотермы Темкина, разработанная в нашей лаборатории. В настоящей работе планируется использование оборудования для проведения коррозионных испытаний – камер тепла и влаги а также камеры соляного тумана, для ускоренных коррозионных испытаний в более агрессивной среде. Для гравиметрических коррозионных исследований будут использоваться

коррозионные ячейки на 100 мл, а также весы с точностью взвешивания 0.00005 г.

В результате будет проверена гипотеза данного исследования об эффективности солей карбоновых кислот как ингибиторов коррозии меди и улучшения противокоррозионных свойств при введении в структуру ингибитора определенных функциональных групп.

Научная новизна.

Впервые будут проведены испытания алкилмалоновых кислот как ингибиторов коррозии меди электрохимическими, эллипсометрическими и гравиметрическими методами. Будут получены изотермы адсорбции, анодные и катодные поляризационные кривые меди в растворах с содержанием исследуемых ингибиторов, сравнительные результаты защиты от коррозии в нейтральных водных растворах с содержанием различных концентраций ингибитора. Планируется показать, что в отличие от изученных ранее солей одноосновных карбоновых кислот, соли двухосновных карбоновых кислот определенной структуры показывают большую эффективность в защите меди от коррозии при одинаковом числе атомов углерода в структуре и меньшей концентрации в обрабатываемом растворе.

## 1. Теоретический обзор проблемы

### 1.1. Защита меди от коррозии карбоновыми кислотам

В процессе эксплуатации металлические изделия могут изменять свои химические и физико-механические свойства, что происходит из-за их коррозионного разрушения. Стандарт ISO 8044 определяет коррозию как физико-химическое взаимодействие, которое обычно имеет электрохимическую природу, между металлом и его окружающей средой, которое приводит к изменению свойств металла и которое часто может приводить к ухудшению функции металла, окружающей среды или технической системы, частью которой они являются [1–3]. Так как коррозия металлов приводит к большим экономическим и технологическим потерям,

этот процесс необходимо предотвращать или, хотя бы замедлять. Одним из наиболее эффективных методов для этого является применение ингибиторов коррозии. Эти вещества адсорбируются на поверхности металла или же образуют на ней труднорастворимые соединения, что приводит к уменьшению скорости коррозионного процесса из-за снижения активной поверхности металла, которая взаимодействует с окружающей средой. Ещё одним из способов защиты металла от агрессивной среды является модификация поверхности, с целью сделать её более гидрофобной для того, чтобы такая поверхность хуже смачивалась жидкостью, содержащей вещества, которые способствуют коррозии металла. Это достигается как использованием специальных реагентов, так и особой физической обработкой поверхности.

В работе [5] изучались насыщенные карбоновые кислоты с различной длиной цепи в качестве ингибиторов коррозии меди. Авторы отмечают, что как правило, кислоты с большей длиной углеводородного радикала показывают лучшую защиту от агрессивной среды. Как правило механизм работы этих веществ представляет собой образование комплексов на поверхности металла. Авторы электрохимически наносили слой карбоксилатов меди на поверхность электрода с помощью циклической вольтамперометрии. Отмечается, что использование этого метода позволяет контролировать процесс осаждения защитного слоя по сравнению с простым погружением образцов. В своем исследовании авторы работают с тремя кислотами с различной длиной цепи: гептановой, декановой и додекановой. Для лучшей растворимости в воде кислоты были изначально переведены в натриевые соли. Подготовка поверхности отличалась от работы рассмотренной ранее. Помимо зачистки образца, которым выступал медный пруток диаметром 2 мм, на абразивной бумаге с зернистостью P1200, далее предпринималась полировка образца с водной суспензией оксида алюминия. Далее частицы оксида алюминия отмывались с помощью деионизированной воды и после этого отмывались в ультразвуковой ванне с этиловым спиртом в



течение 15 минут. Модификацию электрода проводили путем последовательной записи ста циклических вольтамперометрических сканирований в пределах потенциала от -1.1 до 0.6 В относительно насыщенного каломельного электрода, со скоростью сканирования 50 мВ/с. Для оценки защитных способностей ингибитора рассматривались анодные и катодные поляризационные кривые. Показано, что при использовании гептаноата натрия плотность тока выше, чем на фоновой кривой, однако при дальнейшем увеличении длины цепи углеводородного радикала плотность тока становится меньше. Это показывает лучшую защиту поверхности деканоатом и додеканоатом. ИК-спектроскопия подтвердила что поверхность меди, модифицированная с помощью NaC10 и NaC12 содержит карбоксилаты, однако с помощью этого метода не удалось обнаружить слой гептаноата меди. Предполагается, что этот слой слишком тонок для определения таким методом. Также было измерено поляризационное сопротивление. По сравнению с фоновым образцом, в случае гептаноата было небольшое увеличение этой величины, больше при использовании деканоата и додеканоата, что согласуется с результатами ИК-спектроскопии и поляризационными кривыми. Также авторы отмечают высокую величину стандартного отклонения в определении плотности тока коррозии, что может свидетельствовать о большой неоднородности получающихся слоев ингибитора.

Итальянские авторы в своей работе [6] рассматривают ещё одну карбоновую кислоту, а именно, индол-3-карбоновую, в качестве ингибитора медной коррозии. Исследования проводились методами потенциодинамической поляризации и методом спектроскопии электрохимического импеданса. Подготовка образца отличалась от работы [5] тем, что не использовалась полировка на порошке оксида алюминия, а также не применялась ультразвуковая отмывка в этиловом спирте. Вместо этого, после зачистки на наждачной бумаге P1200, обезжиривании ацетоном,

промывки дистиллированной водой и сушки в токе воздуха, образцы помещались в эксикатор. Электрохимические исследования проводились в 0.5 М растворе серной кислоты. Тестировались концентрации ингибитора от  $1 \cdot 10^{-4}$  М до  $2 \cdot 10^{-3}$  М. На адсорбцию веществ влияют многие факторы, в том числе и температура. Поэтому в данной статье исследования проводились для температурного диапазона 25–55°C с шагом в 10. Результаты показали хорошие защитные свойства изучаемого соединения при его высоких концентрациях. Было показано, что при увеличении концентрации ингибитора потенциал коррозии сдвигается в более отрицательную область, что указывает на то, что индол-3-карбоновая кислота более сильно влияет на катодное восстановление кислорода, чем на окисление меди. Исходя из данных электрохимического импеданса, авторы предполагают что механизм ингибирования в данном случае состоит в окислении меди до  $\text{Cu}^+$ , с образованием малорастворимых комплексов с ингибитором. Из резкого увеличения плотности тока в районе -600 мВ, авторы делают вывод о незначительном влиянии ингибитора на реакцию катодного восстановления водорода. Сделан вывод и о влиянии температуры на коррозию. При увеличении температуры растворимость кислорода в растворе снижается, а скорость его диффузии к поверхности образца, напротив, увеличивается. В данной работе наблюдалось увеличение скорости коррозии, что свидетельствует о том, что растворимость кислорода была преобладающим фактором. По результатам СЭИ были сделаны выводы и о характере адсорбции. Существует много уравнений, описывающих адсорбцию, в данном случае наибольшую корреляцию с опытом показала модель Ленгмюра. Исходя из этой модели была рассчитана величина свободной энергии адсорбции индол-3-карбоновой кислоты на поверхности меди. Эта величина убывала в диапазоне 25–35°C, и возрастала при дальнейшем увеличении температуры. Авторы указывают на это как на один из факторов, который свидетельствует в пользу хемосорбционной модели адсорбции. Однако сами значения

свободной энергии адсорбции, которые находятся в диапазоне 23-28 кДж/моль свидетельствуют о физическом характере адсорбции. Нет четкого разделения на физисорбцию и хемосорбцию по величине  $-\Delta G_0$ , однако принимается что хемосорбция имеет место от 40 кДж/моль. Таким образом показано, что индол-3-карбоновая кислота может защищать медь от коррозии в 0.5 М растворе серной кислоты, причем максимальный эффект проявляется при концентрации ингибитора 2 ммоль/л и температуре 55°C.

В статье [13] рассматривались электрохимические и адсорбционные свойства натриевых солей некоторых карбоновых кислот, таких как 11-фенилундециновая, флюфенаминовая, мефенаминовая, олеиновая, и олеилсаркозиновая. Для изучения их свойств собиралась электрохимическая ячейка по трехэлектродной схеме, с рабочим электродом из меди марки М1, хлорсеребряным электродом сравнения и вспомогательным электродом выполненным из платины. Подготовка рабочего электрода осуществлялась путем полировки его на наждачной бумаге с последующим обезжириванием ацетоном. Измерения проводились в боратном буферном растворе с содержанием хлорида натрия в количестве 10 ммоль/л. Электрохимические исследования показали, что при концентрации ингибитора 5.8 ммоль/л наибольшую эффективность показывает олеилсаркозинат натрия. По величине сдвига потенциала питтингообразования в положительную область остальные соединения можно выстроить в ряд олеат натрия > фенилундеканат > флюфенаминат > мефенаминат. Также в статье рассматривалась адсорбция данных соединений на поверхности меди. Изучалась он эллипсометрическим методом, применялся лазер с длиной волны 640 нм, угол падения света на электрод был 68.5°. Для изучаемых соединений были построены изотермы адсорбции, из которых были найдены параметры, такие как, свободная энергия адсорбции и толщина предполагаемого монослоя ингибитора на поверхности образца. Для этого электрод сначала выдерживали при потенциале -0.6 В для активации поверхности и удаления с нее оксида,

который образовался во время установки образца, в течение 15 минут, после чего устанавливался потенциал 0.0 В и дальнейшие измерения проводились при постоянной его величине. Толщина оценивалась следующим образом. Проводились кинетические эллипсометрические испытания, в ходе которых добавлялся концентрат ингибитора, после чего ждали установления аналитического сигнала, после чего добавляли очередную порцию ингибитора. Таким образом получали зависимость эллипсометрического угла от концентрации ингибитора, на графике можно видеть участок, на котором эллипсометрический угол не меняется в определенном диапазоне концентраций. Предполагается что на этом участке достигается монослой ингибитора, то есть некая концентрация, при которой поверхность полностью покрыта им и при добавлении небольших дополнительных количеств вещества адсорбции не происходит. Однако, при превышении некоторой критической величины концентрации, происходит образование полислоев, когда ингибитор адсорбируется уже не на поверхности металла, которая полностью покрыта им, а уже на поверхности ингибитора. Из решения уравнения Друде можно определить таким образом толщину монослоя. Для БТА, олеилсаркозината и олеата она оказалась равна  $0.31 \pm 0.04$  нм, максимальная для фенилундекатаната –  $0.96 \pm 0.14$  нм. Учитывая длину молекулы ингибитора, которая для олеилсаркозината и олеата оказалась примерно в 10 раз больше рассчитанного монослоя, авторы делают вывод, что на поверхности меди молекулы ориентированы плоско. Для БТА же длина молекулы в два раза превосходит толщину монослоя, что может говорить о наклонном расположении молекул на поверхности образца. Принимая то, что в нашем случае адсорбция хорошо описывается полным уравнением Темкина, из которого мы определяем свободную энергию адсорбции. В данной статье показано, что наибольшая энергия адсорбции, наблюдается в случае олеилсаркозината и олеата натрия, что хорошо согласуется с результатами электрохимических испытаний. Помимо этого, были проведены и

коррозионные испытания. Наилучший результат в камерах с ежесуточным осаждением влаги также показал олеилсаркозинат, однако, чуть хуже (22 суток против 23) был у фенилундеканата. В случае олеат и бензотриазола (органический ингибитор меди, который широко применяется в промышленности) первые коррозионные поражения наблюдались только через 18 суток, флюфенаминат простоял без повреждения поверхности только 13. Данные испытания были проведены при подготовке образцов выдерживанием в течение 5 минут образцов в растворе ингибитора с концентрацией 2 ммоль/л при 60°C. Были проведены и аналогичные испытания при иной подготовке образца – выдерживанием в растворе ингибитора при комнатной температуре в течение 5 и 60 минут. Результаты показали, что в случае с БТА повышение эффективности было, но небольшое (15 суток при обработке в течение часа, против 12 при обработке в течение 5 минут), а в случае с олеилсаркозинатом и олеатом натрия время до появления первой коррозии увеличивалось более чем в два раза (10 и 21 суток для олеилсаркозината и 7 и 17 для олеата натрия). Стоит отметить, что и олеат и олеилсаркозинат хотя и уступали БТА при краткосрочной выдержке в растворе, но при более продолжительной превзошли его. Это может говорить о том, что данные вещества образуют на поверхности меди самоорганизующиеся слои, которым нужно время, чтобы образовать поверхность, которая хорошо бы защищала металл. Расчет по полному уравнению Темкина также показал высокую величину свободной энергии адсорбции для олеата и олеилсаркозината (57 и 62 кДж/моль соответственно), что может свидетельствовать о хемосорбционном механизме образования защитного слоя. Для БТА же данная величина составила 51 кДж/моль. Также в работе делается вывод о том, что хотя гидрофобные свойства ингибиторов играют важную роль, но это не единственный параметр, который отвечает за стабильную связь между ингибитором и поверхностью металла. Важны также состав и структура функциональной группы, через которую и происходит

процесс адсорбции. Выяснено, что защитный эффект ингибитора возрастает при повышении времени выдержки образца в растворе ингибитора, а также при повышении температуры раствора, в котором происходит обработка. Три метода исследования, а именно, электрохимический, эллипсометрический и коррозионные испытания, показывают хорошую согласованность друг с другом, что может свидетельствовать о достоверности полученных данных.

## 1.2. Образование супергидрофобных слоев на поверхности меди.

Ранее было показано, что карбоновые кислоты вида  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH})$  могут использоваться для обработки меди с образованием гидрофобной поверхности. Такие вещества могут образовывать так называемые самособирающиеся слои, адсорбируясь на поверхности металла с помощью карбоксильных групп, в то время как гидрофобные радикалы обращены от поверхности к окружающей среде, которые, в свою очередь, и образуют гидрофобный слой. В работе [4] изучалась гидрофобизация поверхности меди тетрадекановой кислотой  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH})$ . Для этого сначала готовили образец меди, полируя его на шлифовальной бумаге с зернистостью P1500, обезжиривали этиловым спиртом и высушивали феном. Далее в ячейке, собранной по двухэлектродной схеме, в которой исследуемый медный электрод был анодом, а в качестве катода выступала платиновая проволока, происходило наращивание пленки тетрадеканоата меди. Рабочим раствором служил раствор тетрадекановой кислоты с концентрацией 0.1 моль/л в этиловом спирте. Электрод выдерживали при постоянном потенциале, равном 10 В в течение 5 часов. После чего образец вынимали, мыли в этиловом спирте и сушили в атмосфере азота. В результате такого воздействия вырастал угол смачивания поверхности. Если для фонового образца он составлял  $52 \pm 3^\circ$ , то для обработанного –  $154.3 \pm 3^\circ$ . Изображения, полученные с помощью электронного микроскопа, показывают структуры, напоминающие цветок, размером 10–20 микрон. Такая структура способствует значительному снижению площади поверхности соприкосновения металла и капли воды, в

связи с чем гидрофобность такой поверхности возрастает. Способствует этому воздух, который захватывается в такую структуру. Авторами предложен следующий механизм образования супергидрофобного покрытия. Под воздействием высокого анодного потенциала, ионы меди переходят в раствор согласно уравнению:

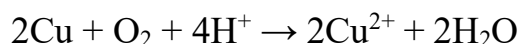


Затем ионы меди соединяются в растворе с тетрадекановой кислотой с образованием тетрадеканоата меди. В растворе концентрация получающегося комплекса максимальна у поверхности электрода. Впоследствии тетрадеканоат меди осаждается на электроде с образованием гидрофобного слоя. Также было показано что на анодных и катодных поляризационных кривых, полученных в 3.5% растворе хлорида натрия, плотность тока для электрода с супергидрофобным покрытием на несколько порядков ниже, чем для чистого электрода. Таким образом авторы предлагают одностадийный метод получения супергидрофобных покрытий на меди. Такие покрытия показывают хороший защитный эффект от коррозии в растворе с содержанием хлорида.

В более ранней статье [7] группа авторов из Китая также получала супергидрофобную поверхность на меди с использованием тетрадекановой кислоты. В увеличении гидрофобности поверхности важную роль играют её неоднородности. В природе подобная структура встречается у листа лотоса, который покрыт микроскопическими выступами, а кроме того ещё и восковым слоем [8, 11]. Подобным эффектом обладают крылья бабочек. Изучение структуры листа лотоса может дать ключ к пониманию того, как реализовать супергидрофобную поверхность искусственно. Авторы использовали в работе образцы меди, покрытые эпоксидной смолой таким образом, чтобы оставалась непокрытой площадь размером 10x10 мм. Эта поверхность полировалась последовательно с помощью абразивной бумаги с зернистостью от P400 до P1600, затем обезжиривалась ацетоном, очищалась дистиллированной водой



и высушивалась. Для обеспечения свежей, активной и свободной от оксида поверхности, образцы выдерживались в течение 30 секунд в 7 М растворе азотной кислоты. Протравленные таким образом пластины быстро очищали деионизированной водой и после чистым этиловым спиртом. Затем образцы погружали на 10 дней в этанольный раствор тетрадекановой кислоты с концентрациями 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1 и 0.2 М, температура при этом была 25°C. После обработки образцы очищались деионизированной водой и этиловым спиртом, затем сушились на воздухе. В работе показано, что через 10 дней выдержки контактный угол достигает 158°, что говорит о супергидрофобной поверхности. Однако, согласно данным сканирующей электронной микроскопии, цветковидная структура поверхности не образуется при концентрации ингибитора менее 0.06 М. Для образования самообразующихся слоев авторы предлагают следующий механизм: медь окисляется, в то время как восстанавливается водород согласно уравнению:



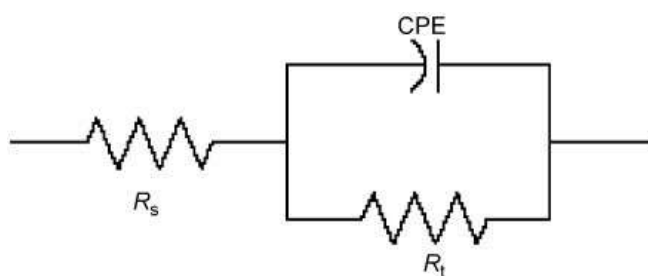
Далее ионы меди образуют соединения с анионами тетрадекановой кислоты. Данные по циклическим вольтамперограммам, проведенные при скорости развертки 5 мВ/сек в растворе морской воды показали, что по сравнению с фоновым образцом, на образце с образованным супергидрофобным покрытием значительно подавляется процесс окисления Cu(0) до Cu(I). Об этом свидетельствует значительное снижение пика плотности тока на кривой. Коррозионную стойкость обработанной меди определяли с помощью метода спектроскопии электрохимического импеданса. С помощью него можно определить сопротивление переносу заряда, а из него, в свою очередь, оценить сопротивление коррозии, по уравнению

$$I_E = (R_t - R_{t0}) \cdot 100 / R_t,$$

где  $R_t$  это величина для обработанной поверхности, а  $R_{t0}$  для меди без нанесенного ингибитора. Величина  $I_E$  для образца, обработанного

ингибитором с концентрацией 0.06 М составила 90%. Эта работа показала, что с помощью тетрадекановой кислоты можно сделать супергидрофобное покрытие меди, которое хорошо будет защищать от коррозии, однако для образования этого покрытия требуется как минимум 10 суток.

Авторами были проведены и исследования по измерению электрохимического импеданса. Для вычисления параметров бралась следующая модель эквивалентной электрохимической цепи:



Было показано, что при обработке 0.06 М раствором тетрадеканоата натрия, сопротивление повышалось в 10 раз, что соответствует 90% защите от коррозии.

В работе [9] авторы изучали возможность образования гидрофобных слоев на цинке меди и их сплавах с помощью различных одноосновных карбоновых кислот. В качестве ингибиторов они использовали гексановую, декановую, миристиновую и стеариновую кислоты. В процессе работы авторы оптимизировали процесс обработки поверхности путем нахождения наилучших параметров, таких как длина углеводородной цепи карбоновой кислоты, её концентрации и время погружения. Испытания проводились в системе, в которой имитировалось длительное нахождение образцов на открытом воздухе под городским дождем. Образцами служили диски 2 мм толщиной и 15 мм в диаметре. Раствор кислот готовился в этиловом спирте с получением концентраций 0.01, 0.05 и 0.1 моль/л. Электрохимические исследования проводились в деионизированной воде, содержащей 0.2 г/л сульфата натрия, 0.2 г/л гидрокарбоната натрия, и 0.2 г/л нитрата натрия. Для того чтобы довести значение pH до 5 использовался 10% раствор серной

кислоты. Образцы для исследований последовательно шлифовались на абразивной бумаге с зернистостью P1200, P2400 и P4000, после чего помещались на 5 минут в ультразвуковую ванну с этиловым спиртом, промывались деионизированной водой и высушивались в потоке азота. Подготовленные образцы обрабатывали двумя путями. Первый – просто выдерживали в этанольном растворе ингибитора, а второй – перед погружением протравливали в 10% азотной кислоте в течение 30 секунд для того чтобы растворить оксид и активировать поверхность. При обработке изменяли следующие параметры – сам ингибитор, его концентрацию и время выдержки (1 минута, 20 минут, 1 день и 6 дней). После выдержки в растворе карбоновых кислот образцы высушивались в потоке азота, а затем проводились электрохимические испытания. Измерения проводились после установления потенциала разомкнутой цепи, что занимало 1 час, со скоростью развертки 1 мВ/сек. Также при помощи тензиометра были проведены измерения краевых углов. Измерения неровности поверхности были проведены с помощью конфокального микроскопа. Исследование показало, что на шероховатость поверхности влияет подготовка образца. Для образцов, которые подвергались травлению она всегда была выше. Большая шероховатость сопровождалась большими контактными углами, однако этот эффект слабее всего проявлялся для чистой меди, и был наиболее значителен для сплава Cu<sub>10</sub>Zn. Авторы предлагают следующий механизм коррозии меди в среде городского дождя. На первой стадии кислород диффундирует из объема раствора к поверхности, а затем происходит стадия адсорбции. В данной работе исследовался процесс коррозии в кислой среде. Маттсон и Бокрис предлагают [10] двухстадийный процесс растворения меди в такой системе. На первой, быстрой стадии, медь окисляется до катиона Cu(I), а на второй, медленной, однозаряженный катион меди окисляется до Cu(II). Причем, при pH > 3.5 определяющим скорость реакции этапом является процесс образования или растворения пленки, однако при более кислом, pH <

2.9, наиболее медленным является процесс диффундирования кислорода к поверхности. Из-за сложного состава электролита, на поверхности меди можно ожидать образования самых разных продуктов коррозии, таких как, например,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и других. Из результатов по поляризации видно, что использование стеариновой кислоты снижает ток как в катодной, так и в анодной области, причем это снижение наиболее явно в случае образца, который подвергался травлению. В этой работе эффективность ингибирования оценивалась через плотность тока по формуле

$$\text{IE} = (j_{\text{фон}} - j_{\text{инг}}) / j_{\text{фон}} \cdot 100,$$

где  $j_{\text{фон}}$  и  $j_{\text{инг}}$  это плотность тока для фонового и обработанного ингибитором образцов, соответственно. При использовании 0.05 М раствора стеариновой кислоты эффективность ингибирования для меди составляла 96 и 98.5% для протравленного и не протравленного образцов, соответственно. При той же обработке, однако, угол смачивания не сильно зависел от травления. Для меди он составил 110 и 114° для протравленного и не протравленного образцов.

Были сделаны выводы о влиянии длины углеводородной цепи ингибитора на его эффективность. Любое из исследованных веществ подавляло как катодную, так и анодную реакцию на меди, но при этом чем длиннее углеводородная цепь, тем эффективнее это происходило. Если стеариновая кислота показывала эффективность 98.5%, то гексановая всего лишь 34%, причем для всех кислот была ярко выраженная область пассивности. Для всех кислот угол смачивания составлял более 90°, при чем без использования ингибитора, но при использовании травления, он был 63°. Отмечается отсутствие линейной зависимости между величиной этого угла и длиной карбоновой кислоты, но наибольшее значение, 114°, достигается с самой длинной – стеариновой кислотой.

Результаты по изменению времени обработки показали следующее. При использовании миристиновой кислоты с длительностью обработки 1 и 20

минут наблюдалось снижение анодной плотности тока на два порядка, а при обработке в течение 1 дня – на три порядка. Дальнейшее увеличение времени погружения образца в раствор вплоть до 6 дней не показало большего увеличения снижения тока. Аналогичные результаты были получены и для стеариновой кислоты, однако несколько лучшие, чем для миристиновой.

Таким образом, в работе показано, что исследуемые кислоты могут использоваться для образования гидрофобных покрытий на меди. Применение травления до обработки ингибитором повышает защитный эффект, а также увеличивает контактный угол, что означает необходимость использования этой процедуры для лучшего эффекта. С повышением длины углеродной цепи растет и эффективность ингибирования.

#### Список литературы

1. И.Л. Розенфельд Ингибиторы коррозии металлов // М.: Химия, 1977. с. 352.
2. И.Л. Розенфельд Атмосферная коррозия металлов // М.: Изд. АН СССР, 1960. с. 372.
3. R. Javaherdashti How corrosion affects industry and life // Anti-Corrosion Methods and Materials. – 2000. – V. 47. – № 1. – P. 30-34. Doi: [10.1108/00035590010310003](https://doi.org/10.1108/00035590010310003)
4. P. Wang, R. Qiu, D. Zhang, Z. Lin, B. Hou Fabricated super-hydrophobic film with potentiostatic electrolysis method on copper for corrosion protection // Electrochimica Acta, – 2010, – 56, – P. 517-522. [10.1016/j.electacta.2010.09.017](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.017)
5. A. Elia, K. De Wael, M. Dowsett and Annemie Adriaens Electrochemical deposition of a copper carboxylate layer on copper as potential corrosion inhibitor // J. Solid State Electrochem., – 2012, – 16, – P. 143–148. Doi: [10.1007/s10008-010-1283-6](https://doi.org/10.1007/s10008-010-1283-6)
6. G. Quartarone, M. Battilana, L. Bonaldo, T. Tortato Investigation of the inhibition effect of indole-3-carboxylic acid on the copper corrosion in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> // Corrosion Science, – 2008, – 50, – P. 3467–3474.

7. T. Liu, Y. Yin, S. Chen, X. Chang and S. Cheng, Super-hydrophobic surfaces improve corrosion resistance of copper in seawater // *Electrochimica Acta*, – 2007, –V. 52, – P. 3709–3713. doi: [10.1016/j.electacta.2006.10.059](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.10.059)
8. C. Neinhuis, W. Barthlott, Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces // *Annals of Botany*, – 1997, – V 79, – P. 667. Doi: [10.1006/anbo.1997.0400](https://doi.org/10.1006/anbo.1997.0400)
9. G. Žerjav and I. Milošev, Carboxylic Acids as Corrosion Inhibitors for Cu, Zn and Brasses in Simulated Urban Rain // *Int. J. Electrochem. Sci.*, – 2014, – V. 9, – P. 2696-2715.
10. E. Mattson and J. O'M Bockris, Galvanostatic studies of the kinetics of deposition and dissolution in the copper + copper sulphate system // *Transactions of Faraday Society*, – 1959, –V 55, – P. 1586. Doi: [10.1039/TF9595501586](https://doi.org/10.1039/TF9595501586)
11. S. Wang, L. Feng, L. Jiang, On-Step Solution-Immersion Process for the Fabrication of Stable Bionic Superhydrophobic Surfaces // *Advanced Materials*, – 2006, –V 18, –P. 767-770. Doi: [10.1002/adma.200501794](https://doi.org/10.1002/adma.200501794)
12. M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov, S.F. Timashev. Substituted Benzotriazoles as Inhibitors of Copper Corrosion in Borate Buffer Solutions // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2017. – V. 91. – №. 8. – P. 1414–1421 Doi: [10.1134/S0036024417080027](https://doi.org/10.1134/S0036024417080027).
13. M.O. Agafonkina, Yu.I. Kuznetsov and N.P. Andreeva, Inhibitor Properties of Carboxylates and Their Adsorption on Copper from Aqueous Solutions // *Russ. J. Phys. Chem. A*, – 2015, – V. 89, – no. 6, – P. 1070–1076. doi: [10.1134/S0036024415060023](https://doi.org/10.1134/S0036024415060023)

## **Развитие и становление теории ингибиторной защиты алюминиевых и магниевых сплавов**

Синицын Павел Алексеевич

### **Введение**

#### **Актуальность проблемы**

Одной из самых актуальных задач, которые стоят перед научно-техническим комплексом, является возможность исследования и интерпретации коррозионных процессов, а также разработка и внедрение комплексных средств защиты деталей и конструкций, изготовленных из металлов и сплавов. Коррозия является неизменной проблемой для тех отраслей промышленности, в которых металлические конструкции являются неотъемлемой частью узлов и аппаратов. Важность и актуальность научных исследований в этой области особо подчеркивает использование невозполнимых ресурсов земли и затраты на их добычу и обработку.

Данная проблема рождает постоянные экономические и материальные потери из-за необходимости периодической замены конструкций и оборудования, а также их технического поддержания в рабочем состоянии. Агрессивность атмосферной коррозии невозможно переоценить: она выводит из строя промышленное оборудование, автомобили, трубы и другие металлические сооружения. Принимая во внимание экономические убытки, связанные с коррозионными процессами, необходимо помнить не только про прямые затраты, связанные со стоимостью замены металла, подвергшегося коррозии, но так же и про косвенные: стоимость аварийного функционирования инженерных систем, затраты и убытки на проведение ремонтных работ и изготовление подходящих конструкций, превышающие прямые траты в несколько раз. Финансовые расходы на борьбу с последствиями коррозионных потерь крайне высоки: к примеру, в таких индустриальных странах, как США и Великобритания, данные материальные расходы оцениваются как 3-4 % от внутреннего валового продукта этих стран



[1]. В Российской Федерации, по данным О.И. Стеклова [2, 3], «только прямые потери от коррозии составляют до 12 % национального дохода и до 12 % общей массы металлофонда, что соответствует утрате по меньшей мере до 30 % ежегодно производимого металла. Наибольшие потери от коррозии несут: топливно-энергетический комплекс (29 %), сельское хозяйство (20 %), химия и нефтехимия (15 %), металлообработка (5 %) [4]»

В настоящий момент все эти отрасли промышленности испытывают острый дефицит противокоррозионных средств. В условиях наиболее распространенного типа коррозии – атмосферной коррозии – широкой популярностью пользуются ингибирующие химические добавки на основе масел и паст, являющиеся успешно испытанными временем и своей практической универсальностью. Эффективность этих химических соединений по большей части зависит от условий лимитирования электродных процессов и процесса массопереноса ингибитора сквозь коррозионную среду на поверхность металлического изделия. Именно поэтому исследование этой проблемы является крайне важной областью в промышленности [5-6].

Последствия коррозионных процессов сложно переоценить, однако, они могут быть не только экономическими, но также и социальными, они влияют на безопасность и здоровье человека, работающего в широких областях промышленности или просто живущего в недалеко расположенном городе. Применение в практике ингибиторов коррозионных процессов (ИК) является наиболее эффективных по отношению к экономичности методов снижения скорости коррозии, сохранения объектов и аппаратов промышленности и защиты изделий на основе металлов и сплавов [1, 2].

Один из самых простых способов повышения пассивности металлического изделия является добавление к коррозионной среде более электроположительных солей этого металла. Такой способ защиты называется неорганическим ингибитором, так как соли металла являются неорганическим

веществом. Для увеличения срока износа изделия, такие ионы должны иметь более положительный потенциал окисления восстановления – положительнее, чем металл или сплав, являющийся защитной поверхностью. В свою очередь это предотвращает процесс разрядки протона на металлической поверхности и более электроположительный металл осаждается на поверхности [7]. Электроположительный осажденный металл более подходит для катодной деполяризации, так как снижает величину перенапряжения и формирует адгезивный осадок [8].

Осажденный металл способствует катодной деполяризации за счет снижения перенапряжения и образования адгезивного осадка. Среди металлов, используемых для этой цели: ртуть (Hg), палладий (Pd), иридий (Ir), платина (Pt), родий (Rh) и рений (Re). Кроме того, существуют неорганические анионы, которые обеспечивают пассивирующую защиту металлических поверхностей путем включения их в оксидный слой; наиболее широко используются из них: хроматы ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), нитраты ( $\text{NO}_2^-$ ), молибдаты ( $\text{MoO}_3^-$ ), фосфаты ( $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ ) и силикаты [9-10].

Органические ингибиторы наиболее широко применяются в процессах нефтепереработки, что обусловлено их способностью образовывать защитный слой на поверхности металла в средах с высоким содержанием углеводов. В настоящее время существует ряд органических ингибиторов, принадлежащих к различным химическим семействам, таких как жирные амиды, пиридины, имидазолины и другие 1,3-азолы, полимеры, которые показали отличные характеристики в качестве ингибиторов коррозии [10-12]. Целью добавления ингибиторов в низких концентрациях в агрессивные среды является замедление реакции между металлом и агрессивными веществами в среде. Они действуют, адсорбируя ионы или молекулы на поверхности металла, обычно снижая скорость коррозии, блокируя анодные и / или катодные реакции. Хотя многие неорганические, органические и полимерные соединения хорошо зарекомендовали себя в качестве ингибиторов для

различных металлов и сплавов, многие из этих соединений токсичны и не полностью отвечают требованиям экологических стандартов [10,12]. Новое поколение экологических норм требует замены токсичных химических веществ так называемыми "зелеными ингибиторами". Окончательный выбор ингибитора для конкретного применения ограничен несколькими факторами, включая повышение экологической осведомленности и необходимость продвижения экологически чистых процессов в сочетании со специфическими действиями большинства кислотных ингибиторов, которые часто требуют комбинированного действия соединений для достижения эффективного ингибирования коррозии. Именно по этой причине в последние годы исследователями в этой области были предприняты большие усилия по разработке новых экологически чистых ингибиторов. С точки зрения экологической чистоты перспективными компонентами защитных материалов могут быть некачественные продукты растительного происхождения, одним из главных преимуществ которых, помимо решения экологических проблем, является относительно дешевая и быстро возобновляемая продукция. В последние два десятилетия были проведены исследования по поиску и получению так называемых "зеленых" ингибиторов: более дешевых, легкодоступных и снижающих риск воздействия на окружающую среду. Источниками таких веществ могут быть нетоксичные и возобновляемые растительные отходы. В источниках описаны экстракты ряда растений, проявляющих ингибирующие свойства к различным металлам, но механизм их действия практически не изучен [8-10].

Создание ингибиторов на основе природных соединений является важным решением не только в области защиты металлов, но и в проблеме утилизации многотоннажных отходов сельского хозяйства [12].

Термин "коррозия" используется для описания реакции материала с окружающей средой, которая вызывает измеримые изменения и может привести к повреждению. С металлическими материалами и водными

растворами реакции, как правило, носят электрохимический характер. Однако, кроме того, могут происходить и чисто химические реакции или полностью физические процессы. Не каждый процесс обязательно приводит к повреждению. Это вопрос степени реакции и требований к функции материала или среды, которые всегда должны рассматриваться вместе. Говорят, что повреждение происходит, когда эта функция нарушена. Защита от коррозии предназначена для предотвращения такого вредного воздействия [1-4].

Транспортировка материала и химические реакции могут поставлять или удалять важные компоненты реакции. В дополнение к адсорбции или десорбции происходит фазовая пограничная реакция, которая в основном включает электрохимические реакции и на которую могут влиять внешние токи. Примером может служить образование гидроксида на свинце, где партнер по водородной реакции может возникнуть в результате катодного процесса. Водород также может проникать в микроструктуру металла, где он может оказывать физическое или химическое воздействие, вызывая ухудшение механических свойств материала. При этом типе коррозии при механических испытаниях могут образовываться трещины, приводящие к разрушению без потери какого-либо металла [6, 7].

Виды повреждений можно классифицировать как равномерное или локализованное удаление металла, коррозионное растрескивание или вредное воздействие на окружающую среду со стороны продуктов коррозии. Локальная атака может принимать форму неглубоких ям, питтингов, селективного растворения мелких участков микроструктуры материала или растрескивания. Вредное воздействие, конечно, не относится к заглубленным трубопроводам, но должно быть рассмотрено для окружающей среды в сосудах и контейнерах. Это обычное дело, куда приводят разные результаты реакций [4].

Эффективность таких материалов во многом зависит от условий ингибирования электродных процессов и массопереноса ингибитора через

масло к поверхности электрода, поэтому изучение этого вопроса чрезвычайно важно. Коррозия имеет не только экономические, но и социальные последствия, влияющие на безопасность и здоровье людей, работающих в промышленности или проживающих в близлежащих городах. Применение ингибиторов коррозии (ИР) является одним из наиболее экономичных способов снижения скорости коррозии, защиты металлических поверхностей от коррозии и сохранения промышленных объектов [1, 2].

Неорганические ингибиторы — это те, в которых активным веществом является неорганическое соединение. Это один из простейших способов повышения пассивности металла путем добавления в среду электроположительных солей металлов. Эти ионы металлов должны иметь более положительный окислительно-восстановительный потенциал, более положительный потенциал, чем металл, составляющий защищаемую поверхность, и более положительный потенциал, чем требуется для протонного разряда, чтобы восстанавливаемый электроположительный металл осаждался на поверхности.

Цель работы: изучение возможных физико-химических методов ингибиторной защиты алюминиево-магниевых сплавов в водных средах

Объект исследования: алюминиево-магниевый сплавы, содержащие в себе до 10% магния.

Предмет исследования: физико-химические и электрохимические методики количественного и качественного анализа последствий коррозионных процессов, протекающих в водной среде в присутствии ингибиторов коррозии

Методология исследования:

Для решения поставленной проблемы необходимо проведение анализа на эмпирическом уровне. В качестве основного метода вычленения и исследования объекта исследования будет использован прямой лабораторный химический эксперимент, который по своей цели является измерительным. Измерения будут проводиться с использованием лабораторного оборудования, среди которых основными являются потенциостат для проведения качественного электрохимического установления значений потенциала и тока коррозии исследуемого объекта в водных средах в присутствии некоторых ингибиторов коррозии и без, камера солевого тумана для определения временных показателей защиты сплава от коррозионных процессов. Возможно дополнительное использование лазерной установки для изменения морфологии поверхности с целью улучшить защитные качества. Кроме того, в данной работе будет использовано оборудование для проведения первичных коррозионных испытаний некоторых образцов объекта, а также будет исследована возможность его супергидрофобизации.

Полученные результаты будут обработаны и систематизированы с помощью аппарата математической статистики в соответствии с требованиями государственных стандартов по оценке точности и прецизионности. Проведение статистических расчетов и построение корреляционных зависимостей будет осуществляться с помощью компьютерного программного обеспечения, разработанного для работы с данным лабораторным оборудованием.

В результате проведенной работы по сбору и анализу данных будет проверена выполнимость гипотезы настоящего исследования.

#### Научная новизна.

В настоящей работе будут впервые опробованы и проанализированы ранее не изученные органические ингибиторы коррозии алюминия в водных

средах методом потенциометрических измерений. Будет проанализирована разработанная методика супергидрофобизационной и конверсионной обработки алюминиево-магниево-поверхности и оценены их преимущества и недостатки по сравнению с методами ингибиторной коррозионной защиты металлов. Согласно данной гипотезе, предполагается в ходе анализа различных органических соединений обнаружить наиболее подходящие по себестоимости и доступности ингибиторы, которые бы соответствовали требованиям противокоррозионной защиты металлов и сплавов, провести их качественную оценку. Планируется доказать возможность достигнуть тех же показателей противокоррозионной защиты путем супергидрофобизационной конверсионной обработки исследуемого объекта.

#### 1. Основной механизм защиты и типы ингибиторов коррозии

Металлы или сплавы, подвергаемые окраске, эмалированию, цинкованию, гальванопокрытию, фосфатному покрытию, холодной прокатке и другим отделочным процессам, должны иметь чистую поверхность, свободную от солевой или оксидной накипи. Чтобы удалить нежелательную окалину, такую как мельничная ржавчина, металл погружают в кислый раствор, известный как кислотная травильная ванна. После удаления окалины растворением кислота может атаковать металл. Чтобы свести к минимуму воздействие металла и расход кислоты, в травильный раствор добавляют ингибиторы коррозии [6,13,14].

Соляная кислота обычно используется в травильной ванне. Крупномасштабная непрерывная обработка, такая как травление металлических листов и проволоки и регенерация обедненных травильных растворов, является преимуществом использования соляной кислоты вместо серной. Другие кислоты, такие как азотная, фосфорная, сульфаминовая,



щавелевая, винная, лимонная, уксусная и муравьиная, используются для специальных сплавов [11].

Выбор ингибитора зависит от цели кислотного травления. Если травление проводится с целью удаления мельничной окалины с горячекатаной стали, то концентрация кислоты, температура, время травления и тип стали будут диктовать выбор ингибитора. В случае травления HCl обычно используется до 200 г / л при температуре 60 ° C с временем травления около 30 мин, в зависимости от типа стали и условий эксплуатации сталелитейного завода. Также можно использовать серную кислоту при уровне 200-300 г / л и температуре до 90 ° C. Это тяжелые состояния, требующие эффективных ингибиторов.

Ингибиторы, используемые при травлении, должны отвечать следующим требованиям:

1. эффективное ингибирование растворения металлов,
2. отсутствие процесса перерасхода,
3. эффективен при низкой концентрации ингибитора,
4. эффективен при высоких температурах,
5. термическая и химическая стабильность,
6. эффективное ингибирование проникновения водорода в металл,
7. хорошие свойства поверхностно-активных веществ,
8. хорошие пенообразующие свойства.

Наиболее важным требованием является то, что ингибитор минимизирует растворение металла даже в присутствии растворенных солей, таких как сульфат железа, который способствует растворению металла. Скорости коррозии стали в 20% - ной серной кислоте при 90 ° C и в 20% - ной серной кислоте, содержащей 12% сульфата железа, составляют 3100 и 5900 г м<sup>2</sup> ч<sup>-1</sup> соответственно. Хотя существуют ингибиторы, противодействующие ускоряющему действию сульфата железа, время травления увеличивается. При травлении в серной кислоте при 60-90 ° C для удаления мельничной

окалины следует использовать ингибиторы высокой термостойкости. Ингибиторы должны быть стабильны в отношении гидролиза, конденсации, полимеризации и гидрирования зарождающимся водородом [15].

Ингибиторы травления также должны минимизировать попадание водорода в металл. Этот аспект обычно не входит в протокол оценки ингибиторов, поскольку для определения влияния ингибитора на кинетику электрохимического получения водорода не проводится никаких испытаний, связанных с измерением проницаемости водорода. Испытание ингибитора только на растворение металла может быть вредным, так как нет прямой связи между ингибированием растворения металла и ингибированием поступления водорода в металл [16,17]. Другим важным критерием является то, что ингибитор должен обладать высокой эффективностью при низких концентрациях по экономическим соображениям. Хороший ингибитор травления также должен обладать хорошими поверхностно-активными и пенообразующими свойствами. Обычно ингибиторы обладают плохими поверхностно-активными и пенообразующими свойствами, и поэтому в коммерческую рецептуру ингибитора добавляют смачивающие агенты, моющие средства и пенообразователи. Смачивающие агенты играют важную роль в облегчении проникновения травильной кислоты в трещины и помогают удалению накипи. Таким образом, они известны как "ускорители травления". Некоторые смачивающие агенты обладают обезжиривающими свойствами и называются также "травящие обезжиривающие агенты" [17,18,19].

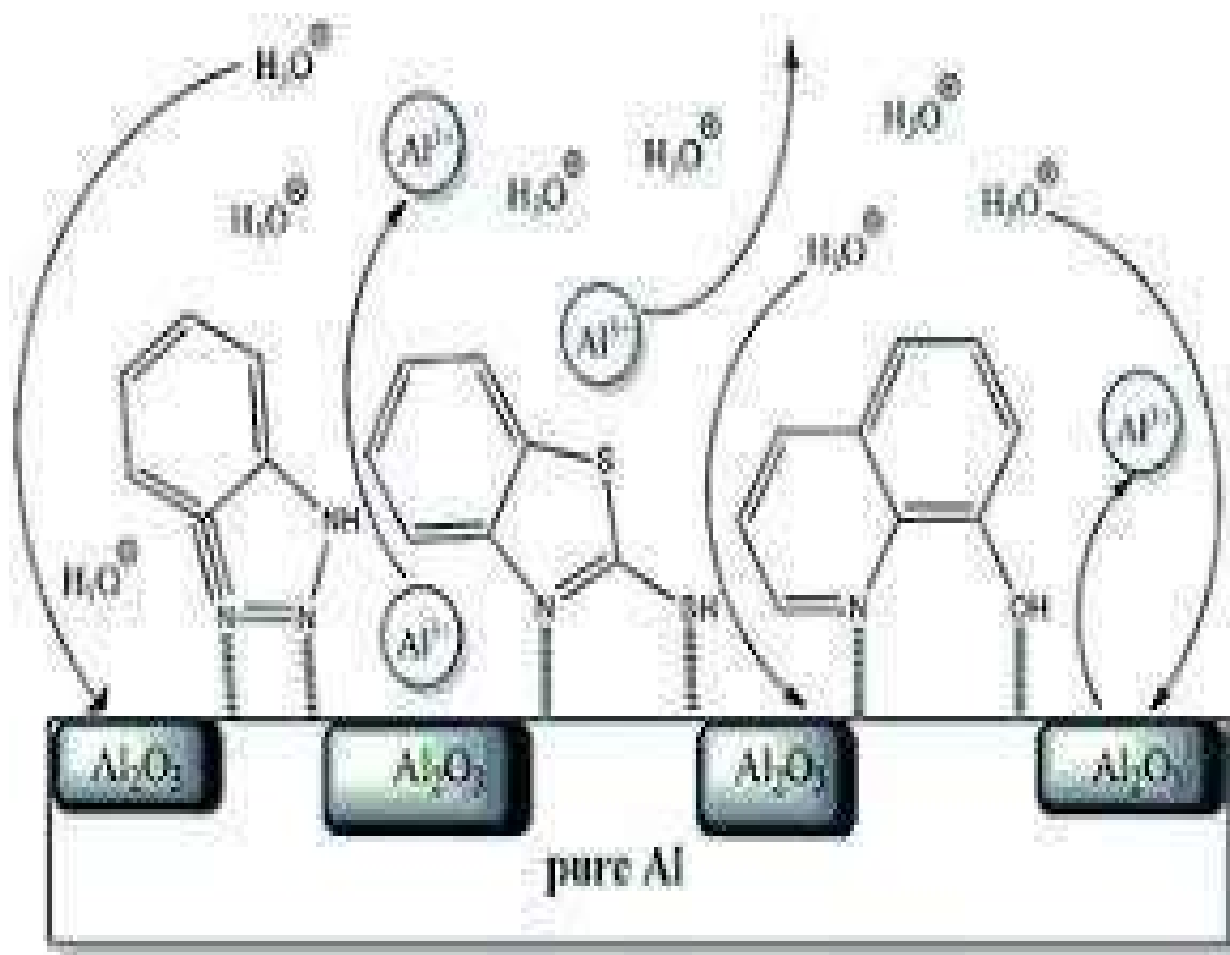


Рисунок 1. Принципиальная схема ингибирования процесса коррозии алюминия.

Смачивающие агенты сами по себе обычно не оказывают ингибирующего действия. Однако химическая природа смачивающих агентов определяет, улучшают они или уменьшают ингибирующий эффект. Смачивающие агенты и моющие средства помогают получить чистую металлическую поверхность после полного слива травильной кислоты и улучшения промывки маринованного образца. Смачивающие и моющие средства также обладают пенообразующей активностью [20-23]. Когда этого недостаточно, в состав ингибитора могут быть добавлены дополнительные пенообразователи. Стабильное пенопластовое покрытие на поверхности травильной ванны уменьшает кислотные брызги и сохраняет тепло. Необходимо, чтобы смачивающие средства, моющие средства и

пенообразующие соединения эффективно функционировали в широком диапазоне температур, концентраций кислот и концентраций солей железа. Очевидно, что ни один ингибитор не может удовлетворить всем требованиям эффективного ингибитора, и поэтому коммерческие ингибиторы представляют собой многокомпонентные смеси, которые в некоторых случаях могут содержать до тридцати компонентов [24]. Типичная рецептура ингибитора состоит из смеси активного ингибитора, смачивающего агента, моющего средства, пенообразователя, растворителя и иногда сорастворителя. Активные ингибиторы, используемые при кислотном травлении, обычно представляют собой смеси азотсодержащих органических соединений, ацетиленовых спиртов и серосодержащих соединений. Поверхностно-активные соединения могут быть анионными, такими как алкиловые или алкилфенилсульфонаты или алкилсульфаты с алкильными цепями C10–C18, или неионными, такими как этоксилированные производные высших спиртов, фенолов или алкилфенолов [25,26]. Неионики используются, когда следует избегать осаждения железа.

Коммерческие составы ингибиторов обычно выпускаются в виде раствора. Растворителем может быть вода или кислота, в которой будет использоваться ингибитор. В тех случаях, когда состав ингибитора недостаточно растворим, могут быть добавлены растворители, такие как метанол, изопропанол или ацетон [27]. В зависимости от количества растворителя или сорастворителя на 1 л травильной кислоты расходуется около 5-50 г ингибитора. Сульфоксиды, сульфиды и соединения тиомочевины обычно используются в среде серной кислоты. Общие коммерческие составы ингибиторов состоят из дибензилсульфоксида, дибензилсульфида, тиомочевины и ди-О-толилтиомочевины. Эти ингибиторы эффективны при высоких температурах [28,29].

Железо и сталь пассивируются в концентрированной 65% - ной азотной кислоте, но растворяются в более низких концентрациях этой кислоты. В

отличие от соляной и серной кислот, азотная кислота является окисляющей кислотой, и ее трудно эффективно ингибировать в высоких и средних концентрациях [30].

Коррозия — это естественный процесс, который приводит к ухудшению свойств материала в результате его химического или электрохимического взаимодействия с окружающей средой. Затраты, связанные с коррозией, могут быть как прямыми (из-за замены проржавевших конструкций, внедрения и обслуживания средств защиты от коррозии и т. д.), так и косвенными (из-за остановки производственных предприятий, потерь продукции и эффективности и т. д.) [9,10]. Экономический аспект в сочетании с соображениями безопасности и охраны окружающей среды обеспечили постоянную мотивацию для исследовательского сообщества к разработке новых методов снижения воздействия коррозии. Выбор материала является одним из общих подходов, используемых для предотвращения коррозии. Помимо конкретных требований, связанных с фактическим применением и/или коррозионной средой, существуют также общие критерии, которые необходимо учитывать при выборе материала. К числу наиболее важных относятся физико-механические свойства (плотность, прочность, пластичность, твердость и т. д.), устойчивость к коррозии и условиям эксплуатации, стоимость и доступность. Алюминий обладает отличной пластичностью, высокой электрической проводимостью и теплопроводностью, малым весом (плотность 2,7 г/см<sup>3</sup>) и высокой отражательной способностью [31]. Алюминий имеет относительно низкую стоимость и почти в два раза больше железа. Высокое отношение прочности к массе некоторых алюминиевых сплавов даже сравнимо с прочностью конструкционных сталей. Кроме того, алюминий проявляет хорошую коррозионную стойкость при воздействии атмосферы и многих водных сред, благодаря образованию резистивного оксидного слоя. Кроме того, продукты коррозии бесцветны и не ядовиты. Сочетание этих и других свойств сделало

алюминий одним из самых привлекательных материалов в нескольких областях применения, в том числе в качестве упаковки для пищевых продуктов, напитков и фармацевтических продуктов, жертвенных анодов, автомобильных, морских и аэрокосмических деталей [32].

Хотя оксидный слой, образующийся на поверхности алюминия, защищает его в определенных средах, при воздействии многих кислых и щелочных растворов, и особенно хлоридсодержащих растворов, этот оксидный слой разрушается и металл корродирует. Для снижения коррозии алюминия и его сплавов в различных средах было использовано несколько методов и их комбинаций [33,34]. Анодирование, покрытия (конверсионные, неорганические, органические или органо-неорганические типы) и ингибиторы (неорганические и органические) являются одними из наиболее распространенных испытанных методов защиты [7]. Кроме того, природные соединения, также известные как зеленые ингибиторы коррозии, широко используются для защиты алюминиевых материалов. Кроме того, исследования ингибиторов коррозии алюминия и его сплавов также были представлены в нескольких патентах и статьях [35,36,37].

## 2. Коррозия алюминия.

Стандартный электродный потенциал указывает на то, что алюминий является термодинамически активным металлом, уступающим только магнию среди обычных инженерных металлов. Однако диаграмма Пурбэ на рисунке 1 для алюминиевой водной системы показывает, что в диапазоне pH от 5 до 8,5 алюминий термодинамически стабилен. Эта стабильность обусловлена образованием на поверхности алюминия аморфного оксидного слоя толщиной около 2-10 нм. Оксидный слой предотвращает дальнейшее воздействие агрессивной среды на алюминий, делая его пассивным. Это пассивное

состояние может быть изменено несколькими факторами, среди которых наиболее важными являются pH, температура и содержание хлоридов [38,39].

В следующих разделах представлено коррозионное поведение алюминия и его сплавов в щелочных и хлоридных растворах. Кроме того, обсуждается также влияние химического состава на коррозионную стойкость.

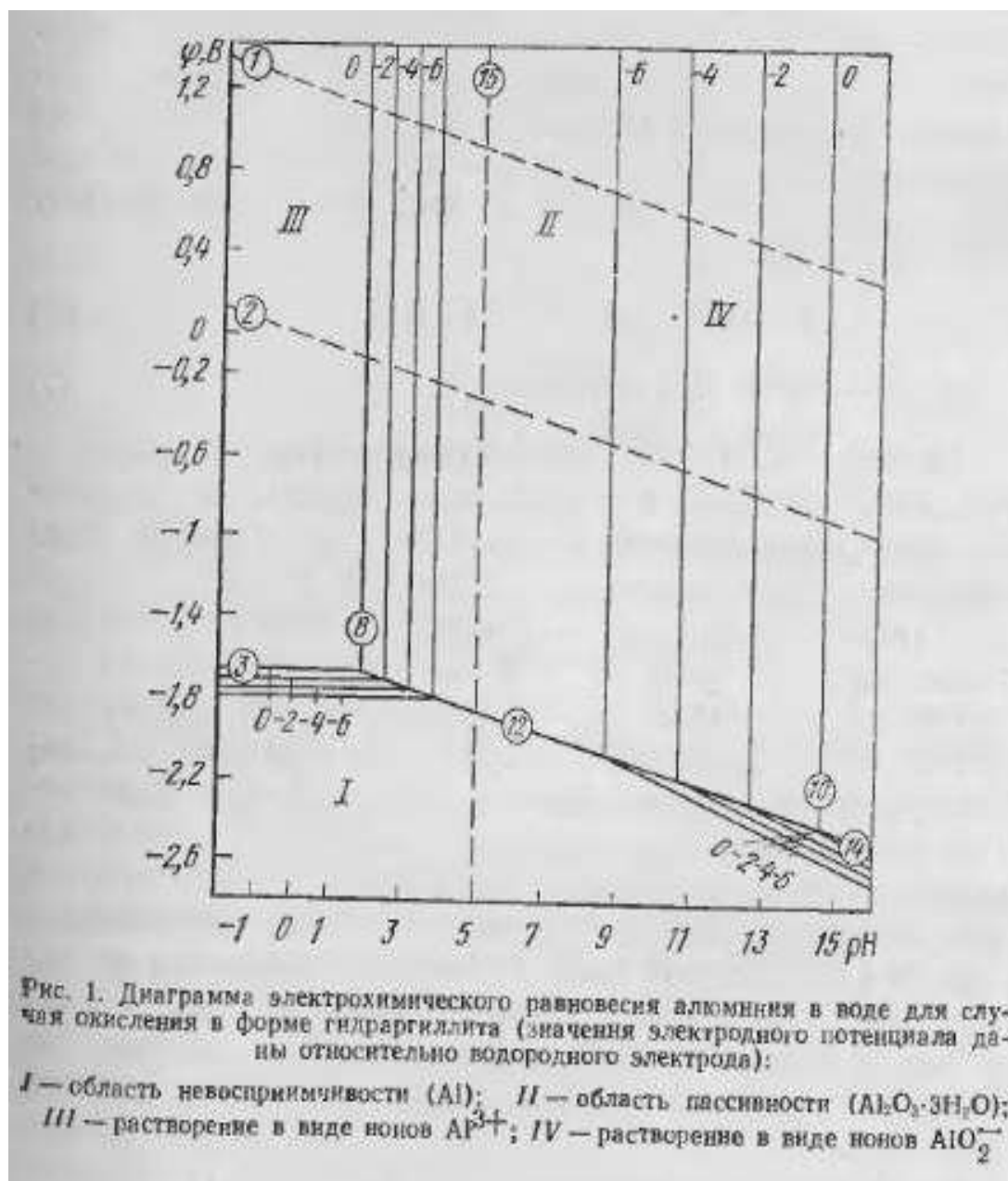


Рисунок 2. Диаграмма Пурбе для системы Al-H<sub>2</sub>O. Источник – Залкин В.М.// Журнал физической химии. 1972.Т.46. №1. С. 8-10.

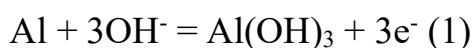
## 2.1 Коррозия алюминия в щелочных растворах.



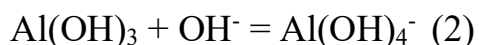
Алюминий и многие его сплавы подвержены коррозии при воздействии щелочных растворов. Это часто сообщается для гидроксида натрия и калия. С другой стороны, низкая растворимость растворов извести и гидроксида кальция ограничивает их коррозионное действие на алюминиевые материалы. Высокая коррозионная стойкость наблюдается в растворах гидроксида аммония для большинства алюминиевых сплавов. Наличие около 4 массовых % Mg в алюминиевых сплавах повышает их коррозионную стойкость в щелочных растворах, тем более в растворах гидроксида аммония [38,39].

Алюминий подвергается воздействию щелочных растворов (в основном гидроксида натрия или калия) в нескольких областях применения, среди которых наиболее важными являются алюминиево-воздушные батареи и щелочное травление. Производительность алюминиево-воздушных аккумуляторов зависит от уменьшения коррозии алюминия в щелочном растворе, которая в противном случае может привести к саморазряду [40].

В работах [40-44] авторы изучали механизм коррозии чистого алюминия в щелочном растворе, используя электрохимические методы. Они сообщили, что растворение алюминия происходит сначала через образование гидроксидной пленки, а затем его растворение в виде частичной анодной реакции. Те же авторы ранее пришли к выводу, что эта пленка электрохимически образуется за счет миграции гидроксидных ионов через оксидный слой на поверхности алюминия, как показано в уравнении (1):



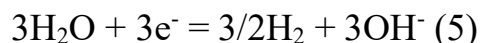
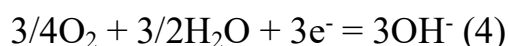
Пленка гидроксида алюминия затем химически растворяется под действием гидроксидных ионов с образованием растворимых алюминат-ионов (Уравн. (2)):



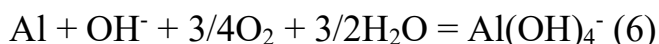
Комбинация уравнения (1) и уравнения (2) дает реакцию частичного анодного растворения чистого алюминия в щелочных растворах, как показано в уравнении (3):



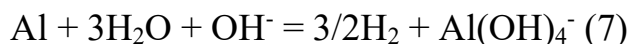
Существуют две возможные частичные катодные реакции-восстановление кислорода и/или восстановление воды, представленные уравнениями. (4) и (5):



Коррозионная реакция может быть суммирована с помощью комбинирования уравнения (3) и (4):



и/или путем объединения уравнений (3) и (5):



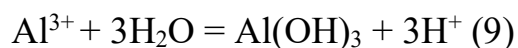
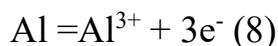
Экспериментальные работы показывают, что при коррозии чистого алюминия в щелочном растворе выделяется газ, что подтверждает, что процесс растворения алюминия идет в основном через уменьшение количества воды (уравнение (7)).

## 2.2 Коррозия алюминия в растворах, содержащих хлорид ионы.

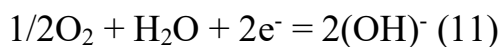
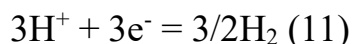
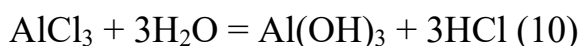
Питтинговая коррозия - самый опасный вид коррозии алюминия. Она возникает в виде отверстий и ямок неправильной формы на поверхности металла. Диаметр и глубина ям зависят от типа материала, коррозионной среды и свойств окружающей среды, которой подвергаются алюминий и его

сплавы. Питтинговая коррозия алюминия часто происходит в аэрированных хлоридных растворах.

Хлорид - ионы атакуют естественный оксидный слой, повреждая его в самых слабых местах. На анодных участках протекают две основные реакции:



Уравнение (9) показывает, что на анодных участках создается более кислая ( $\text{pH} = 3-4$ ) среда. Хлорид-ионы способствуют анодному растворению алюминия, образуя хлорид алюминия. Последний гидролизует с образованием гидроксида и кислоты, которая сдвигает  $\text{pH}$  до кислых значений. Уравнения (10)–(12) показывают возможные реакции на катодных участках:



Как видно из уравнения (12), катодные участки являются более щелочными из-за локального образования гидроксида. Наличие кислорода имеет решающее значение для питтинга. Конусообразные скопления продуктов коррозии образуются в устье шурфов за счет осаждения гидроксида алюминия вне шурфов, как видно на рис. 3 [45].

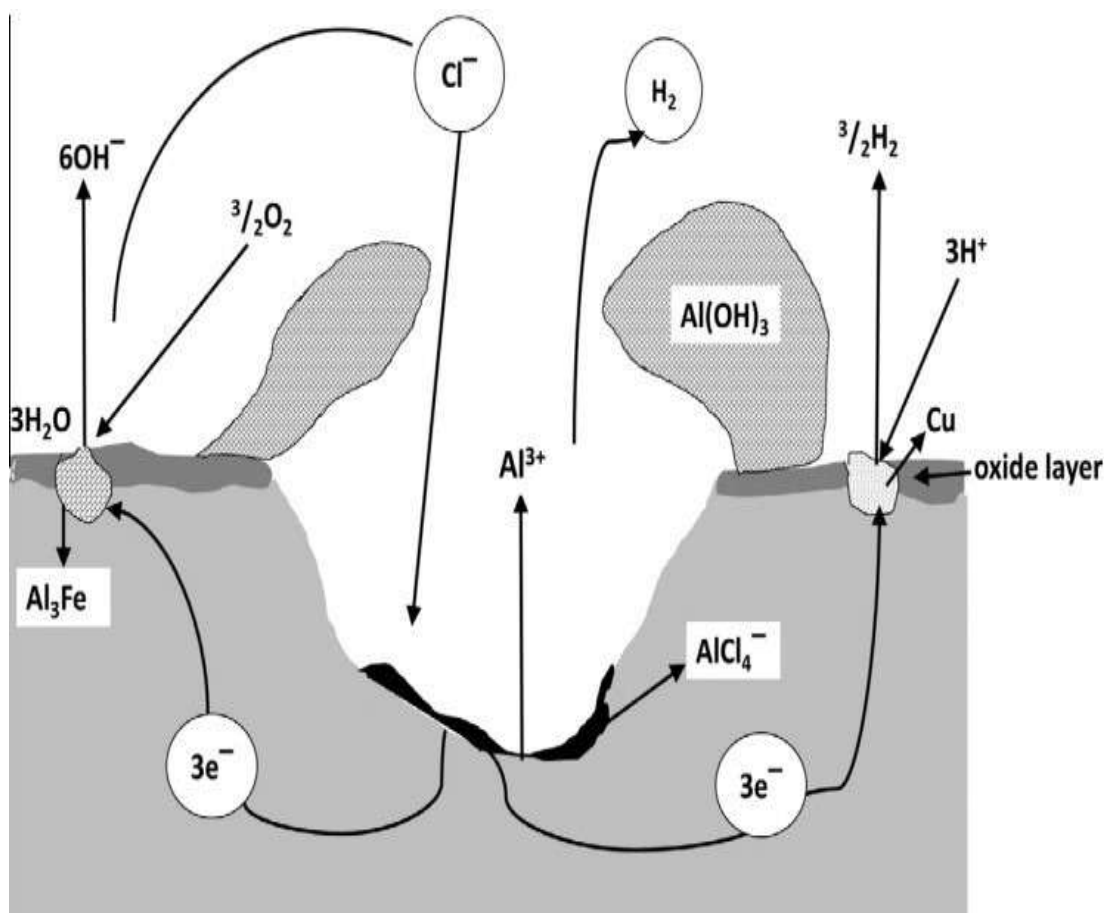


Рисунок 3. Схематическое изображение процесса питтинговой коррозии алюминиевых сплавов, содержащих Cu, Fe. Источник – Winston Revie, 2011.

### 3. Влияние состава сплава на коррозионную устойчивость

Исходя из используемого метода упрочнения, коммерческие кованные алюминиевые сплавы можно разделить на две группы. Сплавы серий 1xxx, 3xxx, 4xxx и 5xxx не поддаются термической обработке, в то время как сплавы серий 2xxx, 6xxx и 7xxx поддаются термической обработке. В таблице 1 представлен состав сплавов этих серий [46].

В общем случае, питтинг, коррозионное растрескивание под напряжением, межкристаллитная коррозия и отслаивание являются одними из наиболее распространенных видов коррозии алюминия, независимо от агрессивной среды. Жаропрочные сплавы обладают более высокой коррозионной стойкостью к общей коррозии по сравнению с жаропрочными

сплавами. Однако сплавы серии 6xxx, содержащие систему Al-Mg<sub>2</sub>Si, также обладают значительной устойчивостью к общей коррозии. Такое же поведение наблюдается и для сплавов серии 7xxx, не содержащих меди (Al - Zn - Mg). Устойчивость сплавов к питтинговой коррозии значительно возрастает с увеличением чистоты. Питтинговая коррозионная стойкость снижается в порядке серии 1xxx > серии 5xxx (особенно при содержании менее 3 мас. % Mg) > серии 3xxx > серии 6xxx > серии 7xxx > серии 2xxx. Сплавы, содержащие более 0,15 мас. % меди, более подвержены питтинговой коррозии, особенно в средах, содержащих хлориды. Увеличение содержания железа приведет к развитию питтинговой коррозии [47,48].

Аналогичный эффект наблюдается и в сплавах серии 6xxx. Алюминиевые сплавы могут быть восприимчивы к межкристаллитной коррозии, если на границах зерен образуются микроконституенты второй фазы. Коррозионный потенциал сплава, отличный от потенциала матрицы, также вызовет межкристаллитную коррозию. Сбалансированное соотношение содержания магния и кремния, присутствующих в серии 6xxx, приводит к более высокой стойкости к межкристаллитной коррозии.

Наличие значительного количества растворимых легирующих элементов, таких как медь, магний, кремний и цинк, сделает эти сплавы восприимчивыми к коррозионному растрескиванию под напряжением. То же самое наблюдается и для термообрабатываемых сплавов (серии 2xxx и 7xxx, а также серии 5xxx, содержащие более 3 мас. % Mg) [47].

Таблица 1. Состав кованных сплавов алюминия и их серии. Источник - Davis, 2000.

Обозначение серии	Состав сплава
Сплавы, не нуждающиеся в термической обработке	
1xxx	Al
3xxx	Al-Mn-Mg
4xxx	Al-Si

5xxx	Al-Mg (1 – 2.5% Mg)
6xxx	Al-Mn-Mg (3 – 6 % Mg)
Сплавы, нуждающиеся в термической обработке	
2xxx	Al-Cu-Mg (1 – 2.5% Cu)
2xxx	Al-Cu-Mg-Si (3-6% Cu)
6xxx	Al-Mg-Si
7xxx	Al-Zn-Mg
7xxx	Al-Zn-Mg-Cu
8xxx	Al-Li-Cu-Mg

#### 4. Ингибиторы коррозии алюминия.

##### 4.1 Фосфоновые кислоты.

Фосфоновые кислоты образуют обширный класс фосфорсодержащих органических соединений с общей формулой простейшей из них  $R-P(O)(OH)_2$ , из которой видно, что является двухосновной и даже она способна образовывать четырёхчленный хелатный цикл с катионами некоторых металлов. Фосфоновые кислоты могут быть и многоосновны, как, например, широко известные нитрилтри(метилефосфорная) (НТФ) или 1-гидрокси-этилидендифосфовая (ОЭДФ) кислоты соответственно с формулами:

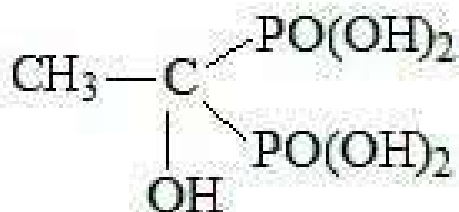
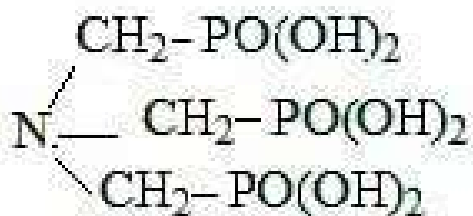


Рисунок 4. Структурные формулы нитрилтри(метилефосфорная) и 1-гидроксиэтилидендифосфовая кислоты

Такие соединения часто называют фосфонатными комплексонами, т.к. они содержат основные и кислотные донорные центры, которые при взаимодействии с катионами металлов образуют не менее двух циклов, обеспечивающих высокую устойчивость комплексных соединений [14]. Комплексоны часто называют хелатообразующими лигандами, а их комплексные соединения, т.е. комплексонаты – хелатами. Высокая насыщенность многих комплексонов функциональными группами делает их способными к комплексообразованию с катионами разных металлов, открывая возможность к хемосорбции фосфоновых кислот и использованию самих комплексов в качестве ингибиторов коррозии (ИК).

Ценным свойством фосфонатных комплексонов и комплексонатов металлов, особенно алюминия является возможность их применения в реагентной обработке воды для борьбы с солеотложением и коррозией. Оно хорошо освещено в нескольких книгах [14-16], многих обзорах и статьях, поэтому здесь не будут рассматриваться. Основное внимание будет уделено пассивирующей способности моно и дифосфонатов, формирующих на поверхности металлов и их оксидов самоорганизующиеся монослои (СОМ).

Хотя исследования СОМ начались еще в 1940-х годах, но применительно к защите металлов и их пассивации они стали изучаться значительно позднее. В этой функции фосфонаты представляют большой интерес не только как средство против коррозии металлов, но и усилитель (промотор) адгезии ЛКП [17-19]. Следует отметить, что широкому распространению использованию СОМ для пассивации металлов на практике, по-видимому, препятствовали длительность их формирования и частая необходимость применения пожароопасных растворителей. За последние годы набор фосфонатов, используемых для пассивирующей модификации технических металлов и методов ее осуществления существенно возрос, поэтому можно надеяться, что увеличится и их практическое применение.



Возможность использования алкилфосфоновых кислот (АФ) для формирования СОМ на технических металлах, таких как Fe, Al, Cu и их сплавы продемонстрировано еще в 1990-х годах. Например, Ван Альстен [10] обнаружил хорошую корреляцию между длиной основной цепи АФ, формирующих СОМ и характеристиками системы "покрываемый металл/СОМ/полимер", а также рассмотрел влияние продолжительности обработки, при которой самосборка происходит непосредственно из фазы связующего полимера. Он пришел к выводу, что методика получения СОМ на обычных технических металлах с использованием АФ является универсальным способом модификации их поверхности. Оказалось, что  $\alpha$ ,  $\omega$ -металл бисфосфонатные СОМ, образуемые благодаря комплексообразованию органических кислот и кислотосодержащих полимеров (фторполимеры и сополимеры метакриловой кислоты), можно использовать для конструирования границ раздела полимер/СОМ/металл с удивительной прочностью.

Уже к середине первой декады нашего столетия стало ясно, что фосфоновые кислоты представляют собой один из основных трёх классов органических соединений. Они, как тиолы или силаны, которые на многих поверхностях, в том числе на оксидах важнейших для практики окисленных металлов (Fe, Al, Ti) могут образовывать плотные СОМ, препятствующие коррозии металлов и их сплавов [19].

#### 4.2 Другие органические ингибиторы

Органические соединения широко используются в качестве ингибиторов коррозии алюминия и его сплавов в связи с тем, что они содержат несколько гетероатомов (N, S, O и P), которые служат центрами адсорбции. Далее обсуждается использование органических соединений в качестве ингибиторов коррозии алюминия и его сплавов в щелочных и

хлоридсодержащих растворах, опубликованных за последние два десятилетия. На рисунке 4 представлены наиболее испытанные органические соединения в обоих типах агрессивной среды. Исследовательская работа [48] представлена в двух основных частях, основанных на типе раствора (щелочной или хлоридный), следуя тенденции снижения содержания алюминия в материале. За рубежом органические ингибиторы коррозии применяются с 1950 года и применяются при добыче, переработке, транспортировке и хранении нефти. Использование ингибиторов является простым и не только уменьшает коррозию оборудования, но и помогает в очистке и улучшает теплопередачу. Обычно в поток агрессивных продуктов вводят ингибитор, растворенный в воде или масле. Расход ингибитора невелик и составляет 5-15 г / г [49].

Влияние органических ингибиторов коррозии на кинетику электрохимического растворения металла возможно только в условиях адсорбции этих веществ на коррозионной поверхности. В зависимости от степени заполнения корродированной металлической поверхности частицами ингибитора изменяется структура двойного слоя, и, следовательно, может подавляться кинетика электрохимических реакций, т. е. стадия разряда или диффузии реагирующих частиц; или стадия проникновения этих частиц через адсорбированный слой молекул ингибитора [50]. В связи с этим особое значение имеет потенциал нулевого заряда, то есть потенциал металла, измеряемый относительно электрода сравнения в условиях, когда заряд металла равен нулю. При потенциалах, близких к потенциалу нулевого заряда, металл обладает наибольшей способностью адсорбировать вещества, растворенные в электролите, и хуже всего смачивается растворителем. Когда это возможно, статьи также группируются по авторам или тестируемому соединению. В большинстве случаев авторы сообщают химический состав испытанных алюминиевых материалов, в том числе обозначение сплавов. Однако можно заметить, что существуют расхождения в отношении

процентного содержания элементов для одного и того же обозначения сплава, полученного от разных поставщиков.

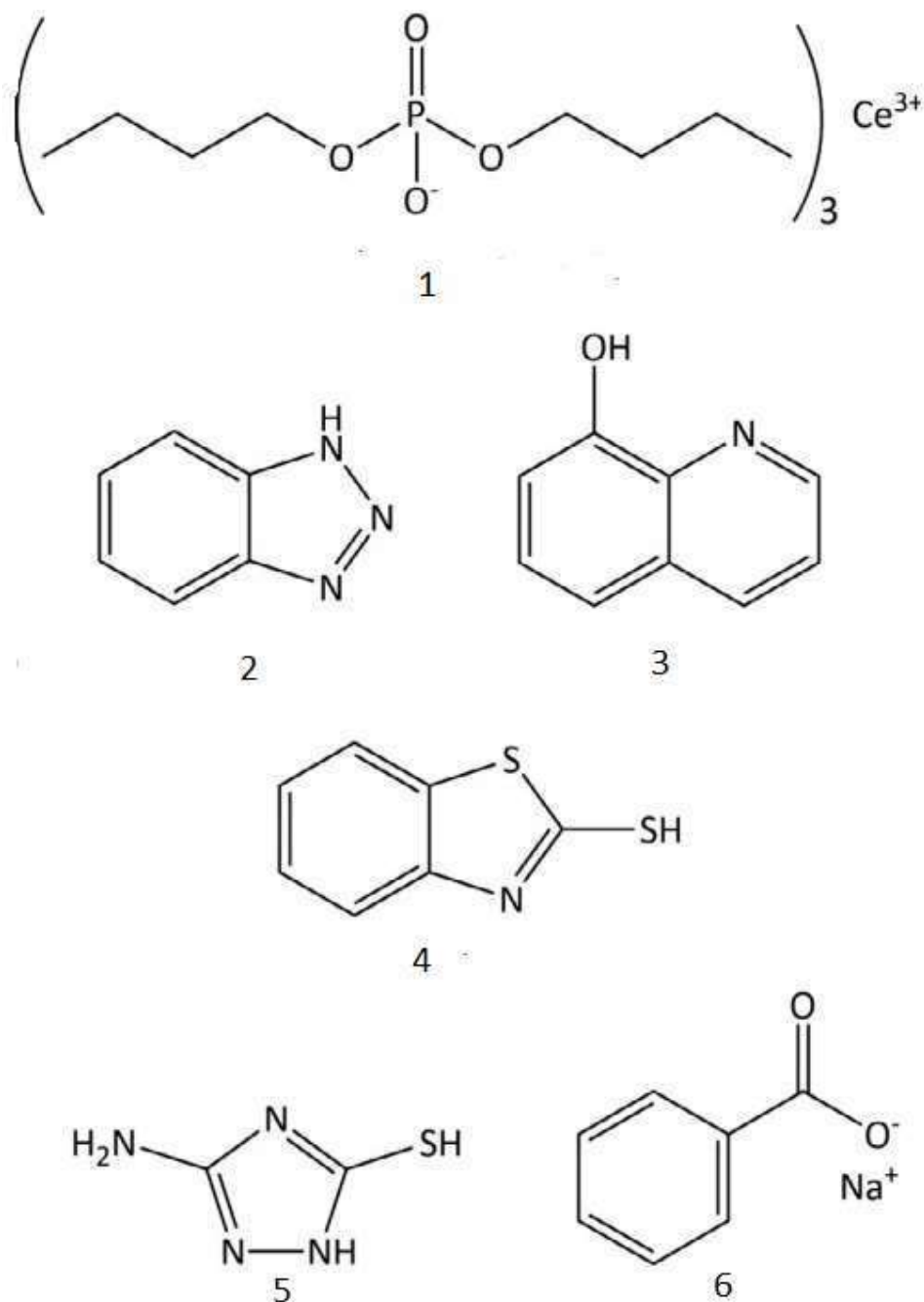


Рисунок 5. Наиболее испытанные органические соединения в качестве ингибиторов коррозии алюминия и алюминиевых сплавов как в щелочных, так и в хлоридсодержащих растворах: 1 – дибутилфосфат церия, 2 – бензотриазол,

3 – 8-гидроксихинолин, 4 – 2-меркаптобензотриазол, 5 – 3-амино-1,2,4-триазол-5-тиол, 6 – бензоат натрия

#### 4.1.1 Органические ингибиторы в щелочных растворах

В работе [51] авторами была изучена эффективность ингибирования флуоресцеина (синтетического органического соединения с названием IUPAC 30,60-дигидроксиспиро[2-бензофуран-3,90-ксантен]-1-он) в качестве ингибитора коррозии коммерчески чистого алюминия в 1,0 Н растворе NaOH при 30° С с использованием методов гравитметрии (WL) и потенциодинамической поляризации (PDP). Эффективность ингибирования флуоресцеина возрастала с увеличением концентрации. Добавление CaO в растворы, содержащие флуоресцеин, еще больше повышало эффективность ингибирования. Основываясь на измерениях PDP, авторы сообщили, что флуоресцеин действует как ингибитор анодного типа.

Была исследована эффективность ингибирования трех моноазокрасителей: (Е)-4-((2-хлорфенил)дiazенил)нафталин-1,5-диола, (Е)-4-(о-толилdiazенил)нафталин-1,5-диола и (Е)-4-((2-метоксифенил)дiazенил)нафталин-1,5-диола в качестве ингибиторов коррозии 99,99% алюминия в 0,01 М растворе NaOH при температуре 30-50 ° С, используя методы WL и гальваностатической поляризации (GSP) [52]. Эффективность ингибирования повышалась с увеличением концентрации ингибитора, следуя порядку (Е)-4-((2-метоксифенил)дiazенил)нафталин-1,5-диол > (Е)-4-(о-толилdiazенил)нафталин-1,5-диол > (Е)-4-((2-хлорфенил)дiazенил)нафталин-1,5-диол. Повышение температуры снижало эффективность ингибирования этих соединений. Ингибирующее действие этих соединений автор связывал с их способностью образовывать нерастворимые комплексы в сочетании с катионом металла, адсорбирующимся на поверхности алюминия.

В работе [53] испытаны три производных N-тиазолил-2-цианоацетамида: N-(4-фенилтиазол-2-ил)-2-фенилазо-2-цианоацетамид, N-(4-

фенилтиазол-2-ил)-2-(п-толилазо)-2-цианоацетамид и N-(4-фенилтиазол-2-ил)-2-(п-метоксифенилазо)-2-цианоацетамид., в качестве ингибиторов коррозии 99,99% алюминия в 0,01 М растворе NaOH при 30 ° С с использованием методов WL и GSP. Эффективность ингибирования этих производных повышалась с увеличением концентрации производных, но снижалась с повышением температуры. Полученные данные показали, что эффективность ингибирования снижается в порядке N-(4-фенилтиазол-2-ил)-2-(п-метоксифенилазо)-2-цианоацетамид > N-(4-фенилтиазол-2-ил)-2-(п-толилазо)-2-цианоацетамид > N-(4-фенилтиазол-2-ил)-2-фенилазо-2-цианоацетамид. Авторы объяснили этот порядок полярным действием р-заместителей на фенилазогруппу. N-(4-фенилтиазол-2-ил)-2-(п-метоксифенилазо)-2-цианоацетамид обладает высокоэлектронной донорной р-ОХЗ-группой, которая усиливает делокализованные р-электроны на молекуле.

Эффективность ингибирования была дополнительно увеличена при добавлении 1 мМ MCl<sub>2</sub> (M = Mg, Ca, Sr, Ba), следуя порядку Ba<sup>2+</sup> > Sr<sup>2+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup>. Поляризационные измерения показали, что эти соединения действуют как ингибиторы смешанного типа. В статье [] также сообщалось об эффективности ингибирования трех бидентатных азодных соединений, т. е., 1-(4-((2-гидрокси-3-нитрофенил)дiazенил)фенил)пропан-1-он, 1-(4-((3-амино-2-гидроксифенил)дiazенил)фенил)пропан-1-он и 1-(4-(2,4,6-тригидроксифенил)дiazенил)фенил)пропан-1-он в качестве ингибиторов коррозии 99,99% алюминия в 0,1 М растворе NaOH с использованием методов WL и GSP при 30 ° С. Эффективность ингибирования повышалась с увеличением концентрации соединений и с понижением температуры. Наличие электронодонорной группы в химической структуре ингибиторов имело решающее значение для эффекта ингибирования коррозии.

Авторы показали, что эффективность ингибирования повышается в порядке 1-(4-((2,4,6-тригидроксифенил)дiazенил)фенил)пропан-1-он)) > 1-(4-

((3-амино-2-гидроксифенил)дiazенил)фенил)пропан-1-он > 1-(4-((2-гидрокси-3-нитрофенил) diaзенил)фенил)пропан-1-он. Поляризационные измерения показали, что эти соединения действуют как ингибиторы смешанного типа. Авторы связывают ингибирующее действие бидентатных азокрасителей с адсорбцией стабильного комплекса, образующегося на поверхности алюминия. Они также оценили эффективность ингибирования этих трех соединений с добавлением 1 мм растворов хлоридов  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Ba^{2+}$ . Сообщалось, что эти добавки улучшают ингибирующее действие бидентатных азодиров, вероятно, за счет того, что эти катионы могут хемосорбироваться на поверхности алюминия в щелочных растворах. Повышенная ингибирующая эффективность трех испытанных соединений имеет синергетическую природу. Эффективность ингибирования соединений соответствовала порядку  $Ba^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$  [54].

В работах [54,55] авторами было исследовано ингибирование эффективности катионного поверхностно-активного вещества цетиловый хлорид триметиламмоний (ОКРАШ) в коррозионно на 99,95% алюминия в 0,2 м и 0,5 м NaOH в растворах при 30-60 С, используя WL и потенциостатических поляризационных (ПСП) методы. Эффективность ингибирования повышалась с увеличением концентрации поверхностно-активного вещества и снижалась с увеличением концентрации NaOH. Возрастающая температура приводила к снижению эффективности ингибирования, и авторы объясняли это увеличением растворения алюминия при более высоких температурах. В той же статье авторы проверили эффективность ингибирования в 0,2 М и 0,5 М растворах HCl в тех же условиях, что и упомянутые выше (температура и тип материала). Они пришли к выводу, что эффективность ингибирования в NaOH была выше, чем в растворах HCl.

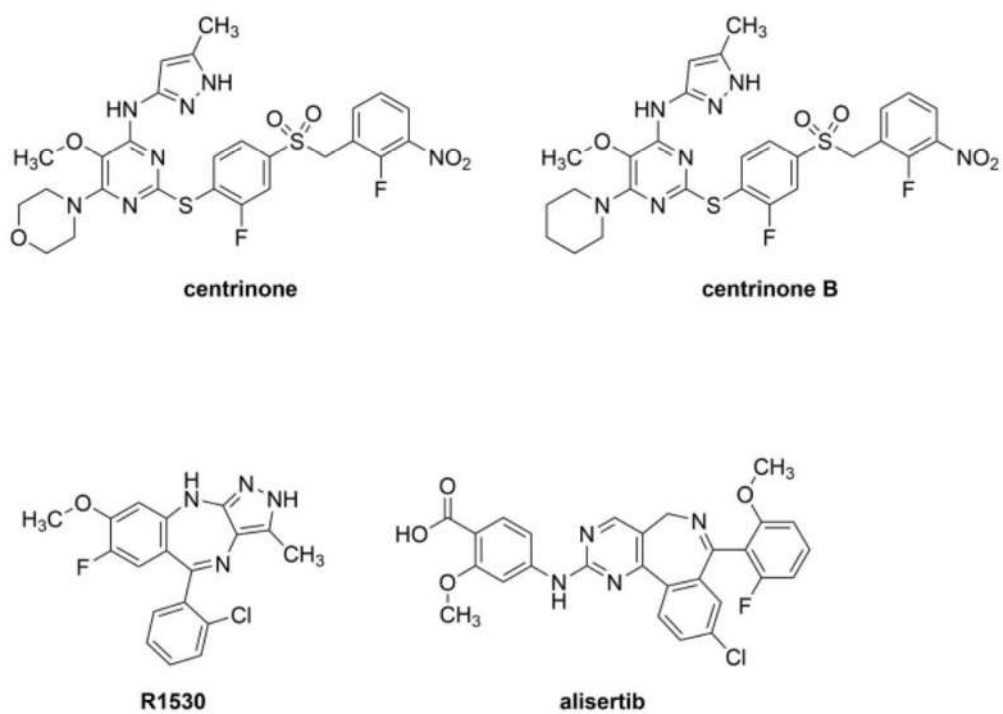


Рисунок 6. Структурные формулы органических ингибиторов коррозии алюминия: центринона, центринона Б, R1530 и алисертиба.



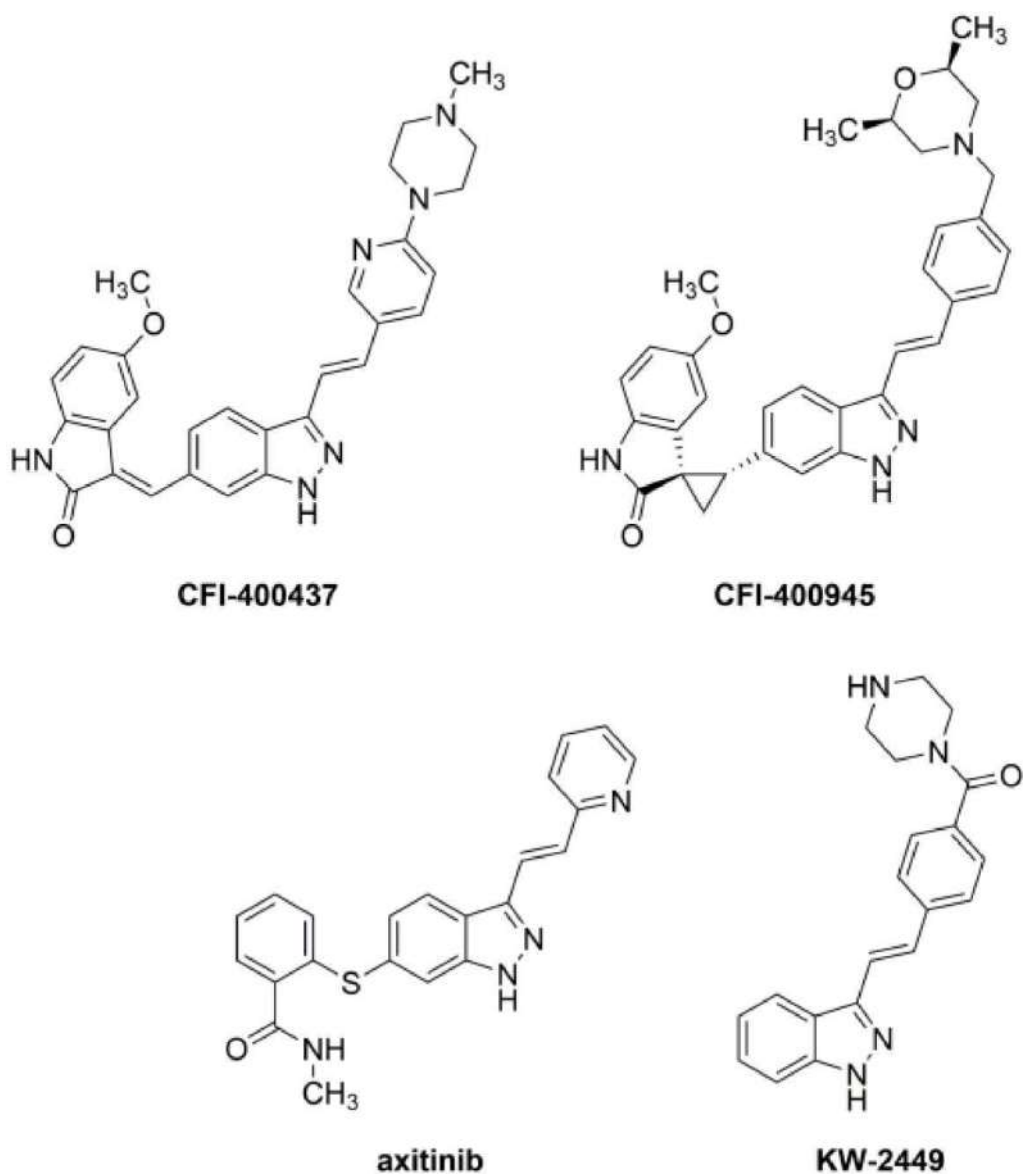


Рисунок 7. Структурные формулы органических ингибиторов коррозии в щелочных растворах: ЦФИ-400437, ЦФИ-400945, акситиниба и КВ-2449.

В работе [55] также был испытан цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ) в качестве ингибитора коррозии 99,68% алюминия в 2 м растворе NaOH с использованием метода PDP. Эффективность ингибирования повышалась с увеличением концентрации соединения. Наибольшая эффективность ингибирования была получена при значениях концентрации около критической концентрации мицелл СТАВ ( $1,8 \cdot 10^{-4}$  М). Дальнейшее увеличение концентрации СТАВ привело к снижению коррозионного тока. Авторы сообщили, что СТАВ хемосорбируется на поверхности алюминия.

Хемосорбция включает перенос заряда от лиофильных функциональных групп в молекулах к металлической поверхности, образуя координатную связь. Также сообщается об эффективности ингибирования 3-гидроксифлавона при коррозии 99,59% алюминия в 1 М растворе NaOH при температуре 30-50 ° С с использованием методов WL, PDP и электрохимической импедансной спектроскопии (EIS). Эффективность ингибирования повышалась с увеличением концентрации соединения, но снижалась с повышением температуры. Добавление четвертичных бромистых и йодистых солей аммония еще больше увеличило эффективность ингибирования. Однако авторы не уточняют ни концентрацию добавленных галогенидных солей четвертичного аммония, ни концентрацию раствора 3-гидроксифлавона. Измерения PDP показали, что 3-гидроксифлавоны действуют как ингибитор смешанного типа [53].

Маайта изучал эффективность ингибирования сульфокислоты (SA), кумолсульфоната натрия (SCS) и алкилсульфата натрия (SAS) в качестве ингибиторов коррозии 99,5% алюминия в 0,5 М растворе NaOH при температуре 30-60 ° С по методике WL. Эффективность ингибирования возрастала с увеличением концентрации этих соединений, следуя порядку SA > SCS > SAS. Снижение торможения Эффективность ингибирования возрастала с увеличением концентрации этих соединений, следуя порядку SA > SCS > SAS. Сообщалось о снижении эффективности ингибирования с повышением температуры. Однако в данном исследовании возникает вопрос, связано ли наблюдаемое снижение скорости коррозии с эффектом ингибирования коррозии или с уменьшением pH, поскольку использовались кислоты [53].

Раджендран и др. исследовали эффективность ингибирования янтарной кислоты и янтарной кислоты с добавлением сульфата цинка и диэтиленetriамина пента (метиленфосфоновая кислота), (ДЕТАПМП) при коррозии 99% алюминия в 0,01 М растворе NaOH при 30 ° С, используя

методы WL и PDP. Эффективность ингибирования повышалась с увеличением концентрации янтарной кислоты. Дальнейшее увеличение эффективности ингибирования было отмечено при добавлении  $Zn^{2+}$ . Авторы сообщили, что максимальная эффективность ингибирования ( $g = 97,5\%$ ) была достигнута для тройной системы (янтарная кислота + сульфат цинка + диэтилентриамин пента (метиленфосфоновая кислота)). Измерения PDP показали, что тройная система действует как ингибитор смешанного типа. Авторы исследовали коррозию 99% алюминия в 0,5 М растворе NaOH в присутствии глутаровой кислоты и глутаровой кислоты с добавлением сульфата цинка и ДЕТАПМП, используя методы WL и PDP [55]. Эффективность ингибирования глутаровой кислоты повышалась с увеличением концентрации соединения и снижалась с повышением температуры. Добавление сульфата цинка к глутаровой кислоте увеличило эффективность ингибирования с 46,0% до 57,2% для самой высокой концентрации испытанной глутаровой кислоты.

Авторы сообщили о еще более высокой разнице в эффективности ингибирования для тройной системы (глутаровая кислота + сульфат цинка + диэтилентриамин пента (метиленфосфоновая кислота)). Наибольшая эффективность ингибирования, полученная в этом случае, составила 93,4%. Измерения PDP показали, что этот препарат действует как ингибитор смешанного типа. На основе исследований атомно-силовой микроскопии (АСМ) авторы показали, что поверхность алюминия сглаживается в результате образования адсорбционного слоя. Исследователями также изучена эффективность ингибирования ДЕТАПМП и адипиновой кислоты (АА) при коррозии 99% алюминия в 0,01 М растворе NaOH при 30 ° С в присутствии ионов  $Zn^{2+}$  с использованием методов WL и PDP. Они обнаружили, что эффективность ингибирования обоих соединений повышается с увеличением концентрации соединения, но только до определенного значения. Это увеличение ограничено в случае ДЕТАПМП. Авторы сообщили, что при концентрациях ДЕТАПМП выше 50 ppm

эффективность ингибирования снижается. То же самое наблюдалось для АА, для которого предельная концентрация составила 240 ppm. При совместном применении ДЕТАПМП и АА в присутствии концентрации  $Zn^{2+}$  в 20 ppm эффективность ингибирования значительно возросла-до 98%. Измерения PDP показали, что оба соединения действуют как ингибиторы смешанного типа. Так же исследована эффективность ингибирования смеси полианилина и оксида цинка в качестве ингибитора коррозии 57S алюминия (97,7% алюминия) в 2 М растворе NaOH с использованием методов WL и GS. По мнению авторов, полианилин был растворен в НМП, но в тексте не было дано никакого объяснения этой аббревиатуре [56].

Аббревиатура NMP была использована теми же авторами в другой статье для обозначения N-метил-2-пирролидона. Авторы сообщили, что эффективность ингибирования смеси полианилина и оксида цинка повышается с увеличением концентрации полианилина. На основании поляризационных измерений они пришли к выводу, что коррозия алюминиевого сплава 57С в присутствии вышеупомянутой смеси находится под анодным контролем. Те же авторы проверяли оксид цинка и полианилин, растворяли в N-метил-2-пирролидоне в качестве ингибитора коррозии алюминия 57S (состав не указан) в 2 М растворе NaOH с использованием методов WL и GS. Они сообщили, что ингибирующая эффективность смеси повышается с увеличением концентрации полианилина [57].

Умореном и др. сообщалось о поливиниловом спирте в качестве ингибитора коррозии алюминиевого сплава AA1060 в 0,1 М растворе NaOH при 30 и 40 ° С с использованием методов WL и выделения водорода (HE). Эффективность ингибирования повышалась с увеличением концентрации ингибитора, достигая лучших результатов при 30 ° С по сравнению с 40 ° С. Хотя существует хорошая корреляция между значениями эффективности ингибирования, полученными с помощью этих двух методов, эти значения являются низкими (самый высокий полученный g составил 34,4%). Авторы

также сообщили о синергетическом эффекте от добавления галогенидов калия (KI, KBr и KCl). Значения поверхностного покрытия уменьшились в порядке  $Cl > Br > I$ , что указывает на важную роль радиусов и электроотрицательности галогенидов в процессе адсорбции. Физическая абсорбция была предложенным механизмом для этого соединения. Эффективность ингибирования повышалась с увеличением концентрации ABDN. Измерения PDP показали, что эти соединения действуют как ингибиторы смешанного типа. Авторы пришли к выводу, что эти соединения адсорбируются на поверхности сплава, образуя защитную пленку [51].

Огузие и др. изучена ингибирующая способность коричневого красителя Бисмарка (основного диазосоединения) при коррозии алюминиевого сплава AA1060 в 0,1 М растворе NaOH по методике WL при 25 и 70 ° С. Эффективность ингибирования повышалась с увеличением концентрации красителя. Однако полученные данные указывали на отсутствие четкой тенденции в изменении эффективности ингибирования при сравнении значений для 25 и 70 ° С. При более низких концентрациях коричневого красителя Бисмарка (5 мМ и 10 мМ) эффективность ингибирования незначительно повышалась с повышением температуры. При умеренных концентрациях (15-20 мМ) повышение температуры приводило к снижению эффективности ингибирования. При самой высокой испытанной концентрации (25 мМ) ингибитор вел себя так же, как и при более низких концентрациях, когда температура повышалась от 25 до 70 ° С. Основываясь на термодинамических расчетах, авторы сообщили, что при низких и высоких концентрациях красителя предпочтительна хемосорбция, в то время как при средних концентрациях предпочтительна физическая сорбция. Они объясняли адсорбционное поведение наличием нескольких возможных адсорбционных центров в молекуле красителя [51].

## Заключение

Подводя итог можно сказать, что исследование ингибирования коррозионных процессов алюминия и его сплавов началось еще в 1940-х годах, но широкое использование получило значительно позже. Это направление является важным и перспективным, так как некоторые органические соединения удовлетворяют экологическим требованиям и нормам, они имеют низкую токсичность, что очень важно. До сих пор остается много вопросов к механизму и природе влияния фосфорсодержащих органических соединений на пассивацию различных металлов, в том числе алюминия. Так же, до сих пор не изучено совместного влияния разных ингибиторов коррозии чистые металлы и их сплавы.

### **Список литературы**

1. Ивановский В. Н. Теоретические основы процесса коррозии нефтепромышленного оборудования. // Инженерная практика. 2010. № 6. С. 4 - 14.
2. Javaherdashti R. How corrosion affects industry and life. // Anti - corrosion Methods and Materials. 2000. V. 47. № 1. P. 30 - 34.
3. Koch G. H., Brongers M. P., Thompson N. G., Virmani Y. P., Payer J. H. Corrosion cost and preventive strategies in the United States. // A supplement to Mat. Perf. 2002. P. 2 - 11.
4. Косачев В. Б., Гулидов А. П. Коррозия металлов. // Новости теплоснабжения, 2002. № 1 (17). С.34 - 39.
5. Кузнецов Ю. И., Михайлов А. А. Экономический ущерб и средства борьбы с атмосферной коррозией. // Коррозия: материалы, защита. 2003. № 1. С. 3-10.
6. Стеклов О. И. Стойкость материалов и конструкций к коррозии под напряжением. 1990. 175 с.
7. Шатов А. П., Ступников В. П., Стеклов О. И. Сварка и ремонт металлических конструкций с противокоррозионными покрытиями. М. 2009. 174 с.

8. Yu. I. Kuznetsov, Organic corrosion inhibitors: where are we now? A review. Part IV. Passivation and the role of mono- and diphosphonates, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* (6) 2017. – С. 44-51.
9. Н.М. Дятлова, В.Я. Тёмкина, К.И. Попов. Комплексоны и комплексонаты металлов. 1988. Москва: Химия. 545.
10. Yu.I. Kuznetsov. Organic Inhibitors of Corrosion of Metals. New York, Plenum Press. 1996. С. 283.
11. Кузнецов Ю.И., Казанский Л.П. Физико-химические аспекты защиты металлов ингибиторами коррозии класса азолов // *Успехи химии.* – 2008. – Т.77. – № 3. – С. 228-239.
12. В.И. Персианцева, И.Л. Розенфельд, Н.М. Гавриш. Исследование нитробензоатов аминов в качестве ингибиторов коррозии черных и цветных металлов. 1. Влияние нитробензоатов аминов на кинетику электродных процессов на стали // *ЖФХ.* – 1968- Т.42, №2. – С. 503-506.
13. Ю.И. Кузнецов. Роль комплексообразования в ингибировании коррозии // *Защита металлов.* – 1990. – Т. 26. – № 6. – С. 954-964.
14. И.Л.Розенфельд, В.П.Персианцева. Ингибиторы атмосферной коррозии // Москва: Химия. – С. 119-133.
15. Чиркунов А.А., Горбачев А.С., Кузнецов Ю.И., Шихалиев Х.С. Ингибирование анодного растворения низкоуглеродистой стали в боратном буферном растворе алкилфосфонатами // *Коррозия: материалы, защита.* – 2011. – № 6. – С. 22-26.
16. M.G.S. Ferreira, R.G. Duarte, M.F. Montemor, A.M.P. Simoes, Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanised steel, *Electrochim. Acta.* 49 2004. – С. 2927–2935.
17. W.E.G. Hansala, S. Hansala, M. Pflzlera, A. Kornherra, G. Ziffererb, G.E. Nauer, Investigation of polysiloxane coatings as corrosion inhibitors of zinc surfaces, *Surface & Coatings Technology* 200. 2006 – С. 3056–3063.



18. В.И. Персианцева, И.Л. Розенфельд, Н.М. Гавриш. Исследование нитробензоатов аминов в качестве ингибиторов коррозии черных и цветных металлов. 2. Влияние нитробензоатов аминов на кинетику электродных реакция на меди и цинке // ЖФХ. – 1968- Т.42, №2, – С. 506-508.
19. И.Л. Розенфельд. Ингибиторы коррозии // Москва: Химия. – 1977. – С. 350-352.
20. В.П. Григорьев. Защита металлов от коррозии // Соросовский образовательный журнал. – 1999, №6, – С. 66-67.
21. Ю.И. Кузнецов. Органические ингибиторы коррозии: где мы находимся? Обзор. Часть II. Пассивация и роль химической структуры карбоксилатов //Коррозия: материалы, защита. 2017. № 1. 1-23
22. I. Frateur, A. Carnot, S. Zanna, P. Marcus. Role of pH and calcium ions in the adsorption of an alkyl *N*-aminodimethylphosphonate on steel: An XPS study //Appl. Surf. Sci. 2006. 252. 2757 - 2769
23. A. Paszternák, I. Felhősi, Zs. Keresztes, E. Kálmán. Formation and Structure of Alkyl-Phosphonic Acid Layers on Passive Iron //Materials Sci. Forum. 2007. 537-538. 239-246
24. A. Paszternák, S. Stichleutner, I. Felhősi, Zs. Keresztes, F. Nagy, E. Kuzmann, A. Vertes, Z. Homonnay, G. Petó, E. Kálmán. Surface modification of passive iron by alkyl-phosphonic acid layers //Electrochim. Acta. 2007.53. 337-345
25. A. Paszternák, I. Felhősi, Z. Pászti, E. Kuzmann, A. Vértés, E. Kálmán, L. Nyikos. Surface analytical characterization of passive iron surface modified by alkylphosphonic acid layers //Electrochim. Acta. 2010. 55. 804-812
26. И.Д. Зарцын, В.Б. Щукин, Х.С. Шихалиев. Формирование ультратонких покрытий на низкоуглеродистой стали в системе боратный буфер - додецилфосфоновая кислота // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 1. 20-27

27. А.А. Чиркунов, А.С. Горбачев, Ю.И. Кузнецов, Х.С. Шихалиев. Ингибирование анодного растворения низкоуглеродистой стали в боратном буфере алкилфосфонатами //Коррозия: материалы, защита.2010. № 6. 22-26
28. Yu.I. Kuznetsov, A.A. Chirkunov, A.S. Gorbachev, N.P. Andreeva. Passivation of mild steel by sodium octylphosphonate in neutral aqueous solution // Int. J. Corr. Scale Inhib. 2017, 6, № 3. 318-332
29. Ю.И. Кузнецов. Органические ингибиторы коррозии: где мы находимся? Обзор. Ч. I. Адсорбция. //Коррозия: материалы, защита. 2016. № 3. 25-40 doi: 10.17675/2305-6894-2015-4-4-1
30. W.W. Frenier. Inhibitors-Development Application for Aqueous Systems. In the book: Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology. V. 3. 2004, Houston. NACE International. 6-1-39
31. Yu.I. Kuznetsov. "The Phosphonate Inhibitors of Metal Corrosion". In the book: Progress in the Understanding and Prevention of Corrosion, Eds. J.M. Costa and A.D. Mercer. 1993. Cambridge: The University Press. 853–859
32. Yu.I. Kuznetsov. "Current State of the Theory of Metal Corrosion Inhibition by Phosphonates". Proc. 10th European Symp. Corrosion Inhib., Ferrara, Italy, 2005, V.1. 233-248
33. M. Prabakaran, M. Venkatesh, S. Ramesh, V. Periasamy. Corrosion inhibition behavior of propyl phosphonic acid–Zn<sup>2+</sup> system for carbon steel in aqueous solution //Appl. Surf. Sci. (2013), doi: 10.1016/j.apsusc.2013.03.138
34. T. Abohalkuma, F. Shawish and J. Telegdi. Phosphonic acid derivatives used in self assembled layers against metal corrosion //Int. J. Corr. Scale Inhib. 2014, 3. № 3, 151–159, doi: 10.17675/2305-6894-2014-3-3-151-159
35. F. Roy, A. Et Taouil, F. Lallemand, J.-M. Melot, X. Roizard, O. Heintz, V. Moutarlier, J.-Y. Hihn. Influence of modification time and high frequency ultrasound irradiation on self-assembling of alkylphosphonic acids on stainless steel: Electrochemical and spectroscopic studies // Ultrasonics Sonochemistry. 2016. 28. 6469-6472

36. G. N. Fontes, A. Malachias, R. Magalhes-Paniago, B. R.A. Neves. Structural Investigations of Octadecylphosphonic Acid Multilayers //Langmuir. 2003. 19. 3345- 3349
37. N. S. McIntyre, H.-Y. Nie, A. P. Grosvenor, R. D. Davidson, D. Briggs. XPS studies of octadecylphosphonic acid (OPA) monolayer interactions with some metal and mineral surfaces //Surf. Interface Anal. 2005; 37: 749–754
38. A. Raman, M. Dubey, I. Gouzman, E. S. Gawalt. Formation of Self-Assembled Monolayers of Alkylphosphonic Acid on the Native Oxide Surface of SS316L //Langmuir. 2006. 22. 6469-6472
39. Min Soo Lim, K. J. Smiley, E. S. Gawalt. Thermally Driven Stability of Octadecylphosphonic Acid Thin Films Grown on SS316L //SCANNING. 2010. 32, 304–311
40. A. Raman, R. Quiñones, L. Barriger, R. Eastman, A. Parsi, E.S. Gawalt. Understanding Organic Film Behavior on Alloy and Metal Oxides //Langmuir. 2010 Feb 2;26(3).1747-1754, doi: 10.1021/la904120s
41. C.R. Kaufmann, G. Mani1, D. Marton, D.M. Johnson. C.M. Agrawal. Long-term stability of self-assembled monolayers on 316L stainless steel //Biomedical Materials. 2010.5.025008 (10pp) doi:10.1088/1748-6041/5/2025008
42. M. Kosian, M. M. J. Smulders, H. Zuilhof. Structure and Long-Term Stability of Alkylphosphonic Acid Monolayers on SS316L Stainless Steel // Langmuir. 2016, 32, 1047-1057
43. D.C. Hansen: Metal corrosion in the human body: the ultimate bio-corrosion scenario //Electrochemical Soc. Interface. 2008, 17, 31–34
44. G. Lecollinet, N. Delorme, M. Edely, A. Gibaud, J.-F. Bardeau, F. Hindre, F. Boury, D. Portet. Self-Assembled Monolayers of Bisphosphonates: Influence of Side Chain Steric Hindrance // Langmuir. 2009, 14, 7828-7835

45. Ю.И. Кузнецов. Роль анионов раствора при депассивации алюминия и ингибировании коррозии //Защита металлов. 1984. XX. № 3. 359-372
46. G.D. Davis, J.S. Ahearn, L.J. Matienzo and J.D. Venables. Use of hydration inhibitors to improve bond durability of aluminium adhesive joints //J. Mater. Sci.1985. 20. Issue 3. 975-988
47. R.D. Ramsier, P.N. Henriksen, A.N. Gent. Adsorption of Phosphorus Acids on Alumina //Surf. Sci. 1988. 203.72-88 DOI: 10.1007/BF00585742
48. Ch. Bram, Ch. Jung, M. Stratmann. Self assembled molecular monolayers on oxidized inhomogeneous aluminum surfaces //Fresenius J. Anal. Chem. 1997. 358.108-111
49. M.J. Pellerite, T.D. Dunbar, L.D. Boardman, E.J. Wood. Effects of Fluorination on Self-Assembled Monolayer Formation from Alkanephosphonic Acids on Aluminum: Kinetics and Structure //J. Phys. Chem. B, 2003. 107.11726-11736
50. E. Hoque, J.A. DeRose, P. Hoffmann, H.J. Mathieu, B. Bhushan, M.J. Cichomski. Phosphonate self-assembled monolayers on aluminum surfaces //J. Chem. Phys., 2006, 124, 174710-1 – 174710-6
51. E. Hoque, J.A. DeRose, G. Kulik, P. Hoffmann, H.J. Mathieu, B. Bhushan. Alkylphosphonate Modified Aluminium Oxide Surfaces // J. Phys. Chem. B, 2006,110.10855 -10861
52. M. Thieme, H. Worch. Ultrahydrophobic aluminium surfaces: properties and EIS measurements of different oxidic and thin-film coated states. //J. Solid State Electrochim. 2006 DOI: 10.1007/s10008-006-0119-x
53. E. Hoque, J.A. DeRose, P. Hoffmann, B. Bhushan, H.J. Mathieu. Alkylperfluorosilane Self-Assembled Monolayers on Aluminum: A Comparison with Alkylphosphonate Self-Assembled Monolayers // J. Phys. Chem. C, 2007. 111. 3956 -3962

54. K. M. Pertays, G. E. Thompson and M. R. Alexander. Self-assembly of stearic acid on aluminium: the importance of oxide surface chemistry // *Surf. Interface Anal.* 2004. 36. 1361–1366. DOI: 10.1002/sia.1919

## **Современные связующие полимерных композиционных материалов**

Черевинский Антон Павлович

### **Введение**

В настоящее время в различных областях техники широко используются полимерные композиты (ПКМ) вместо металлов, что позволяет значительно снизить вес и улучшить тактико-технические характеристики изделий. При этом стоимость ПКМ намного выше стоимости металлов, поэтому встал вопрос о снижении дороговизны их внедрения.

ПКМ изготавливают с использованием связующих, которые при отверждении образуют полимерную матрицу, и тканых волокнистых наполнителей.

Основным несущим элементом ПКМ, определяющим уровень механических свойств, является волокнистый наполнитель в виде различных текстильных структур, а тип связующего определяет температурные и временные условия обработки и эксплуатации материала. Однако затвердевшая полимерная матрица принимает на себя часть нагрузки на материал.

В 60-х годах прошлого века в ВИАМ, под руководством В.П. Батизата, были проведены теоретические и экспериментальные исследования прочностных и вязкоупругих свойств многокомпонентных полимерных композиций, разработаны основы нового научного направления по производству высокопрочных и высокоэластичных пленочных клеев конструкционного назначения и, впервые в повседневной практике появились клеи с прочностью на сдвиг до 40 МПа, которые могут эксплуатироваться при температурах от -196 до + 160 ° С.

Впоследствии были проведены работы по модификации полимерной основы высокопрочных эпоксидных клеев и их использованию для получения клеевых связующих расплавов с регулируемыми свойствами (вязкоупругость,

прочность, деформация и температура), которые использовались в качестве полимерных матриц при производстве полимерных композиционных материалов. материалы (ПКМ) на стекле и углеродные наполнители для производства трехслойных сотовых конструкций [1-4].

Целью данной работы является обзор современных полимерных материалов, которые используются в виде матриц ПКМ.

## 1 Литературный обзор

### 1.1. Исторические аспекты развития связующих полимерных композиционных материалов

В конце 40-х - начале 50-х годов XX века в связи с бурным развитием реактивной авиации возросла потребность в высокотермостойких полимерах и полимерах с особыми свойствами для авиационных материалов. В марте 1946 г. на базе опытной установки МАП и небольшой лаборатории довоенного ВИАМ была создана лаборатория под научным руководством доктора технических наук, впоследствии академика К.А. Андрианов. М.В. Соболевский назначен заведующим лабораторией (впоследствии директор ГНИИХТЕОС).

В декабре 1959 г. была создана лаборатория, основным направлением научной деятельности которой были синтез полимеров, связующих для неметаллических материалов и специальных жидкостей, а также физико-химические исследования полимерных материалов.

За 58 лет своего существования Лаборатория синтеза полимеров провела обширные исследования по синтезу многочисленных типов полимеров - кремнийорганических, эпоксидных, фенолформальдегидных, полиимидных, полиакрилатных, диаллилизифталатных и многих других), а также разработка опытно-промышленных технологий производства связующих на их основе



для широкого ассортимента авиационных неметаллических материалов, таких как полимерные композиционные материалы (ПКМ) конструкционного, теплозащитного и радиотехнического назначения (стекло, углерод и органопласты), пены, клеи, лакокрасочные и теплозащитные покрытия, материалы для интерьера, специальные жидкости. В химической промышленности СССР десятки тонн полиэтилсилоксановых жидкостей (22 марки), кремнийорганических смол и олигомеров (13 марок), эпоксидных связующих (32 марки), диаллилизфталатных связующих типа ДС-15, фенолформальдегидных смол и связующих. (10 марок), внедрены и выпускаются лаки на основе акриловых сополимеров (7 марок) и многие другие.

На опытной базе института выпускались высокотермостойкие полиимиды марок ПМДИ и БФДИ для теплостойких негорючих пенопластов ППИ-1 и ППИ-2, алюмофосфатное связующее марки САФС, а также опытные партии всех вновь разрабатываемых в лаборатории связующих до внедрения их в промышленность.

После распада СССР опытно-производственный участок, ставший подразделением лаборатории, обеспечивал промышленность связующими, которые перестали выпускаться на заводах, оказавшихся за рубежом. В настоящее время по-прежнему большое внимание уделяется выпуску опытно-промышленных партий разработанных ранее связующих: эпоксидных - марок ЭНФБ-2М, ЭДТ-69Н, ВС-2625К, УП-2227Н; фенольных - марок РСФ-250 и ФН, катализатора отверждения марки ФУ; полициануратных — марок ВСТ-1208, ВСТ-1210, ВСЦ-14; клеев марок ВК-15 и ВК-15М. Общий объем выпускаемой продукции составляет в среднем 20 т/год.

Связующие предыдущих поколений, как правило, являются растворными связующими, содержащими в своем составе инертные растворители, которые необходимо впоследствии удалять, что требует дополнительных энергетических затрат на сушку полуфабриката, создает

взрыво- и пожароопасные ситуации. Поэтому начиная с 2000 г. наибольшее предпочтение при проведении научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ стало отдаваться расплавленным связующим, не содержащим инертных растворителей и обеспечивающим получение ПКМ пропиткой наполнителя из расплава или получение связующих в виде тонкой пленки. К таким связующим относятся эпоксидные связующие марок ВСЭ-1212, ВСЭ-22, ВСЭ-15, ВСЭ-21, эпоксидные пленочные связующие ВСЭ-19, ВСЭ-20; гетероциклические связующие марок ВСТ-1208, ВСТ-1211 и др. [2].

## 1.2. Связующие полимерных композиционных материалов: реактопласты и термопласты

Реактопласты (термореактивные пластмассы) - это композиты с матрицей из полимерного материала, переработка которых в изделия сопровождается необратимой химической реакцией, приводящей к образованию неплавкого и нерастворимого материала.

Свойства термореактивных пластиков зависят от мономера, входящего в их состав, а также от типа и структуры молекулярной решетки. Огромную роль в формировании физико-химических свойств этих полимерных материалов играют различные типы катализаторов, а также загустители и модифицирующие добавки, которые могут существенно повлиять на готовый продукт [4].

ВМС - один из самых популярных композиционных материалов на основе термореактивных полимеров.

ВМС (Bulk Molding Compound) - это материал в виде рыхлой бесформенной массы, который включает: ненасыщенные полиэфирные смолы, наполнители, добавки и стекловолокно.

Термореактивные связующие (термореактивные пластмассы (RP)) состоят из олигомеров, отвержденных при повышенных температурах и / или

с использованием отвердителей. Реактопласты при отверждении образуют сетчатую структуру и способны сохранять твердость при нагревании [5]. Реактопласты не разжижаются, не размягчаются. При сильном нагреве термореактивные пластмассы разлагаются. РП делятся на несколько типов: полиэфирные, фенольные, эпоксидные смолы, полиуретаны, аминопласты.

Термопластические полимеры (термопласты (ТП)) имеют линейную структуру и сохраняют твердость и прочность только при низких температурах; при повышении температуры до 100 ° С они легко деформируются и становятся мягкими. При дальнейшем нагревании термопласты переходят в вязкое, а затем в жидкое состояние [8]. Низкие термические характеристики являются большим недостатком термопластичных связующих [9]. Примерами ТР являются полиэтилен высокой и низкой плотности, полипропилен (РР), полиамиды (РА) на основе соаминокислот, РА на основе диаминов и дикарбоновых кислот.

В основном используются термореактивные полимеры, представляющие собой полимерную основу, называемую синтетической смолой или просто смолой, в которую вводятся наполнители, разбавители, загустители, стабилизаторы, красители, смазки, отвердители, а также инициаторы, катализаторы и ускорители отверждения. Особенностью термореактивных пластиков является способность под воздействием тепла и химически активных добавок (отвердителей) приобретать пространственную структуру, что сопровождается потерей текучести [1]. Рассмотрим основные виды смол, используемых при производстве ПКМ.

Из фенолоальдегидных смол, называемых также фенольными, в основном используются фенолформальдегидные смолы, которые получают поликонденсацией фенолов с формальдегидом. При избытке фенола получают термопластичные новолачные смолы (отверждаются в присутствии отвердителей), а при избытке формальдегида - термореактивные резольные смолы. В отвержденном состоянии эти смолы отличаются высокой

прочностью, электроизоляционными свойствами и химической стойкостью. К недостаткам этих смол можно отнести высокую объемную усадку при отверждении, хрупкость, необходимость высокого давления формования для получения материалов с низкой пористостью и токсичность, из-за чего область их применения в последние годы значительно сократилась, хотя до недавнего времени они были чаще всего используются. термореактивные матрицы. Эти смолы наиболее широко используются для получения ПКМ с наполнителями, такими как дерево, бумага, ткань и стекло.

Аминоальдегидные смолы, также называемые аминосмолами, получают путем поликонденсации мочевины (меламин, анилин) с формальдегидом. Наиболее распространены карбамидоформальдегидные смолы, также называемые мочевиной. В отвержденном состоянии аминосмолы отличаются свето- и дугоустойкостью, стойкостью к растворителям и смазочным маслам. К недостаткам ПКМ на основе аминосмол можно отнести склонность к растрескиванию при длительной эксплуатации и значительное водопоглощение. Их используют для получения ПКМ с теми же наполнителями, что и фенольные смолы.

Полиэфирные смолы делятся на насыщенные и ненасыщенные. Из насыщенных полиэфирных смол, также называемых алкидными смолами, в производстве ПКМ используются глифталевые смолы (глифталы), которые в основном модифицированы растительными маслами или жирными и смоляными кислотами [2]. В затвердевшем состоянии глифталы обладают хорошей водостойкостью, атмосферостойкостью и термостойкостью до 150 °С, но неустойчивы к щелочам. Их используют для получения ПКМ с наполнителями, такими как слюда, стекло и бумага.

Ненасыщенные полиэфирные смолы представляют собой ненасыщенные олигомеры (олигоэфир), например, полимеинаты (полифумураты) и олигоэфиракрилаты, их смеси и их растворы в

сополимеризуемых мономеров (стирол, метилметакрилат, диаллилфталат и т. д.).

Эпоксидные смолы отличаются высокими адгезионными свойствами, отверждением в широком диапазоне температур с малой усадкой и способностью длительное время оставаться в неотвержденном состоянии, что важно при получении пропитанных полуфабрикатов (препрегов). В отвержденном состоянии эпоксидные смолы отличаются высокими механическими свойствами и химической стойкостью, но при этом обладают низкой термостойкостью, что проявляется в снижении прочности и жесткости с повышением температуры. Они используются для получения ПКМ с наполнителями, такими как волокна, ткани и бумага [1].

В качестве термопластичных матриц используются как чистые полимеры, так и композиции, включающие пластификаторы, стабилизаторы, растворители и красители. Особенностью термопластов является способность обратимо переходить при нагревании в высокоэластичное или вязкотекучее состояние [4]. Выбирая термопласт, необходимо учитывать особенности его обработки, степень кристалличности и возможность разрушения. Таким образом, полимеры кристаллической структуры имеют повышенную термостойкость, химическую стойкость, прочность и плотность, низкую эластичность, поверхностное трение, а также высокую усадку и анизотропию свойств. Полимеры аморфной структуры имеют одинаковые физико-механические свойства во всех направлениях, характеризуются низкой усадкой при литье, средней химической стойкостью и износостойкостью, высоким поверхностным трением и обычно прозрачны. Рассмотрим полимеры, наиболее широко используемые в качестве термопластичных матриц.

Полиэтилен (ПЭ) выдерживает ударные нагрузки без разрушения и придает композиту диэлектрические свойства, водостойкость, кислотостойкость и низкое водопоглощение. Этот полимер склонен к

фотохимической деградации, и его термическое разложение происходит при температуре  $290^{\circ}\text{C}$ . Есть полиэтилен низкого давления (высокой плотности) с более высокой прочностью, термостойкостью и химической стойкостью, а также полиэтилен высокого давления (низкая плотность). РЕ, который имеет более высокую газопроницаемость. ПЭ хорошо сваривается и механически обрабатывается [10].

Полипропилен (PP) обладает высокой износостойкостью, водостойкостью, стойкостью к кислотам и щелочам, а также самой высокой прочностью на изгиб среди всех термопластов. Этот полимер является хорошим диэлектриком, но он неустойчив к действию сильных окислителей и имеет плохую морозостойкость ( $-5^{\circ}\text{C}$ ). Он медленно окисляется на воздухе и в отсутствие воздуха его термическое разрушение проявляется при  $300^{\circ}\text{C}$ . Также он хорошо сваривается и механически обрабатывается [11].

Полистирол (ПС) является хорошим диэлектриком, имеет среднюю химическую стойкость, высокую радиационную стойкость, но он хрупкий, имеет низкую теплопроводность и легко стареет. Термическое разрушение начинается при температурах выше  $266^{\circ}\text{C}$  [7]. Сополимеры стирола обладают более высокой термостойкостью и ударопрочностью. Широко используемые сополимеры стирола с бутадиеном (ударопрочный полистирол - HIPS), сополимер стирола с акрилонитрилом, устойчивый к маслам и бензину, и тройной сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола (пластик ABS) с чрезвычайно высокой химической прочностью, термостойкостью, совместимостью с металлами [11].

Полиэфиркетоны (РЕС), наиболее распространенным, из которых является полиэфирэфиркетон (РЕЕК), характеризуются термостойкостью к деформации, термостойкостью, химической стойкостью и радиационной стойкостью, низким водопоглощением, высокой прочностью и хорошими диэлектрическими свойствами. К недостаткам РЕС можно отнести сложность обработки и высокую стоимость [10].

Поливинилацетат (ПВС) обладает хорошими адгезионными свойствами, светостойкостью и эластичностью, но имеет низкую твердость, низкую термостойкость и морозостойкость, низкую водостойкость и химическую стойкость. ПВС легко сочетается с пластификаторами и различными добавками, что повышает адгезионные свойства, водостойкость и твердость поверхности [5].

Полисульфон (ПСФ) - это аморфный неусиленный полимер с оптимальными механическими, термическими и электрическими характеристиками. Обладает фактически нулевым водопоглощением, стойкий перед воздействием огня и работоспособен при высоких температурах (температура термического разложения превышает 400 °С); контакт со щелочами, минеральными кислотами, маслами и эфирами не разрушает материал обладает минимальными показатели усадки, позволяющие изготавливать изделия сложной конфигурации; гидролитическая стабильность, стерилизуемость, нетоксичность - делает материал безопасным при взаимодействии с пищевыми продуктами. В основном применяется при изготовлении деталей инженерно-технического назначения, способных работать без ухудшения электрических и физико-механических характеристик даже в экстремальных условиях (под нагрузкой, при температуре более 100 градусов по Цельсию, в агрессивных средах).

Все термопласты характеризуются более высокой производительностью обработки и способностью формировать изделия сложной формы и больших размеров по сравнению с термореактивными пластиками. Другими преимуществами являются возможность использования и, следовательно, использование отходов производства и потребления [4, 6], практически неограниченная жизнеспособность препрегов, более низкая воспламеняемость и токсичность продуктов сгорания, а также сочетание прочности и термостойкости. В основном термопласты используются для производства



ПКМ с различными порошкообразными наполнителями, в основном минералами (мел, кварц и др.), А также волокнами, в основном стеклянными.

Для рассмотренных связующих, преимущества могут быть увеличены, а недостатки могут быть уменьшены путем модификации [5-8]. В настоящее время есть обещание модифицировать одни синтетические смолы другими для получения новых соединений, например, эпоксифенольные смолы обладают повышенной термостойкостью по сравнению с эпоксидными смолами, а эпоксидно-полиэфирные смолы обладают повышенной стойкостью к ударным нагрузкам.

Кроме того, термореактивные смолы, такие как полиакрилатные и полиамидные смолы, могут быть получены из термопластичных связующих путем модификации соединений или добавления отвердителей, а термопласты, такие как термопластичные полиуретаны, могут быть получены из термореактивных связующих. Еще одно перспективное направление развития технологии производства ПКМ - сочетание нескольких связующих для получения так называемых полиматричных композитов. Однако основной метод изменения свойств ПКМ - использование различных наполнителей.

### 1.3. Современные связующие полимерных композиционных материалов на эпоксидной составляющей

Связующие на основе эпоксидных олигомеров традиционно занимают одно из ведущих мест в производстве ПКМ благодаря хорошим технологическим свойствам, адгезии к широкому спектру наполнителей, отсутствию летучих продуктов и небольшой усадке при отверждении по сравнению с другими видами связующих. Объем их применения при производстве ПКМ конструкционного назначения составляет ~ 85% от общего объема термореактивных связующих.

Изначально основной технологией изготовления монолитных деталей из ПКМ была технология автоклавного формования. Процесс формования в автоклаве довольно дорог, так как для его реализации требуется оборудование, имеющее высокую стоимость (автоклав), дорогостоящую оснастку и технологические материалы, эффективные при высоких температурах и давлениях. Детали формируются с использованием препрегов (тканые волокнистые наполнители, пропитанные связующим), что требует дополнительного пропиточного оборудования.

Кроме того, использование технологии автоклавного формования приводит к дополнительным финансовым затратам, связанным с обслуживанием и организацией работ, выполняемых с использованием сосудов высокого давления. Раскладка заготовок деталей осуществляется вручную, при этом невозможно изготовление деталей сложной пространственной формы.

На первом этапе в технологии автоклавного формования использовались препреги, которые получали пропиткой тканого волокнистого наполнителя растворными связующими, что создавало дополнительные трудности в их использовании и ухудшало свойства ПКМ, а также негативно влияло на окружающую среду.

Помимо автоклавной технологии производства ПКМ были разработаны альтернативные методы - так называемые «прямые» процессы, в которых совмещены операции пропитки наполнителя связующим и формования пластика. Это приводит к сокращению времени производства детали, снижению затрат на электроэнергию и труд, а, следовательно, к более дешевой технологии и стоимости детали. Эти технологии включают:

- пропитка под давлением (Resin Transfer Molding - RTM);
- пропитка под вакуумом (Vacuum Infusion);
- пропитка пленочным связующим (Resin Film Infusion - RFI).

Наличие таких различных по реализации технологий потребовало создания связующих, различающихся как по физико-механическим свойствам, так и по технологическим, способным удовлетворить требования конкретной технологии изготовления ПКМ.

Эпоксидные связующие, созданные в ФГУП «ВИАМ», охватывают все используемые и перспективные технологии получения композиционных материалов: автоклавное формование, вакуумное формование препрега, пропитка под давлением (RTM-полимерное трансферное формование), вакуумно-инфузионный метод (VaRTM - вакуумное трансферное формование смолы) и импрегнация, с использованием пленочного связующего (RFI - настоль пленки смолы).

Отличительной особенностью эпоксидных связующих, разработанных во ФГУП «ВИАМ» для высоконагруженных композиционных материалов, является обеспечение высокой сдвиговой прочности и прочности при сжатии после удара углепластика - более 220 МПа.

В связи с этим целесообразно рассмотреть свойства и назначение наиболее широко применяемых в настоящее время эпоксидных связующих.

При получении ПКМ применяют эпоксидные связующие следующих типов:

- растворные для автоклавного формования - ВС-2526К (ТУ 1-595-12-578-2000), ЭДТ-69Н (ТУ-1-595-12-584-2006), ЭНФБ-2М (ТУ 1-595-25-494-96), УП-2227 (ТУ-1-595-12-542-98);

- расплавные для препреговой технологии: ВСЭ-1208 (ТУ 1-595-12-994-2007), ВСЭ-1211 (ТУ 1-595-12-1051-2008), ВСЭ-1212 (ТУ 1-595-12-1068-2009), ВСЭ-22 (ТУ 1-595-12-1197-2011);

- для технологии YaRTM-BCЭ-15(ТУ1-595-12-1106—2011), ВСГ-1210(ТУ1-595-12-1042-2008), ВСЭ-17 (ТУ 1-595-12-1114-2011);

- для технологии RFI- BCЭ-19 (ТУ 1-595-12-1169-2011), BCЭ-20 (ТУ 1-595-12-1163-2011);

- холодного отверждения - ВСЭ-24 (ТУ 1-595-12-1228-2011).

Исследования проводились методами ИК-спектроскопии, ДТА и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Как указывалось ранее, связующее является важным компонентом ПКМ, определяющим его основные свойства. На первом этапе создания ПКМ в качестве наполнителя использовались в основном стеклоткани, а обработка проводилась по технологии препрега с последующим формованием в автоклаве. Пропитка стекловолокна связующим проводилась на вертикальных пропиточных машинах, поскольку другого оборудования еще не существовало. Поэтому первыми эпоксидными связующими были растворы в органических растворителях с концентрацией нелетучих веществ от 50 до 70% (по весу). До сих пор используются эпоксидные вяжущие растворов типа ЭДТ-69Н, УП-2227, ВС-2526, ВС-2526К, ЭНФБ-2М, различные ПКМ на основе которых (уголь, стекло и органопласты) успешно применяются в различных типах самолетов [ 4, 5].

В последнее время ФГУП «ВИАМ» разработало эпоксидные связующие, обработанные по традиционной препрег-автоклавной технологии - ВСЕ-37, не поддерживающий горение, и ВСЕ-36, рекомендованный для изготовления полимерной оснастки, с рабочей температурой до 200 ° С.

При всех положительных свойствах ПКМ, полученных по технологии изготовления автоклава, наиболее широко применяемой в настоящее время в авиастроении, он отличается высокой трудоемкостью и энергоемкостью, а также дороговизной оборудования. Кроме того, автоклавное прессование - дорогостоящий технологический процесс, в связи, с чем активно велись работы по поиску альтернативных технологий и созданию новых связующих, не содержащих органических растворителей [9]. К приоритетным альтернативным технологиям, которые могут быть использованы для получения композитов с высоким уровнем упруго-прочностных характеристик, относятся технология препрега с использованием расплавов

связующего, методы пропитки под давлением и пропитка с использованием связующего в виде пленки.

Относительно новое научное направление, впервые получившее развитие в отечественной практике, - создание клеевых связующих. Эпоксидные адгезивные связующие представляют собой термопластичные связующие на основе рецептуры высокопрочных эпоксидных клеев. Для адгезионных связующих предъявляются определенные требования к реологическим свойствам - динамической вязкости при температуре обработки, значения которой в зависимости от марки связующего составляют от 25 до 120 Па · с [10, 11].

В настоящее время разработан широкий спектр связующих под единой торговой маркой ВСК (ВИАМ - Связующее - Клей).

Адгезионные связующие используются в основном для получения препрегов, которые используются при изготовлении деталей и узлов из слоистых и сотовых структур ПКМ. Отличительной особенностью клеевых связующих является длительный срок хранения, что позволяет квалифицировать клеевые препреги на их основе как долгоживущие ПКМ. Использование клеевых препрегов особенно эффективно при изготовлении сотовых конструкций с обшивкой из ПКМ. При этом формирование оболочки ПКМ и приклеивание ее к сотовому заполнителю происходит одновременно, что сокращает продолжительность процесса за счет исключения ряда технологических операций и упрощает технологию изготовления сложных элементов конструкции.

#### 1.4. Термостойкие связующие и Фенолформальдегидные связующие

Создание нового поколения термостойких связующих с рабочей температурой 300-400 ° С требует разработки уникальных полимерных матриц, сочетающих высокие прочностные свойства и способность работать

на уровне, ограничивающем для органических полимеров. В конце прошлого века был предложен перспективный класс термостойких полимерных материалов на основе дифталонитрилов, отверждаемых без выделения летучих продуктов и способных обрабатываться по технологии пропитки под давлением и вакуумной инфузии. Наиболее часто используемые мономеры - это соединения, содержащие концевые фрагменты фталонитрила.

Полимеризация фталонитрилов осуществляется по  $N = C$ -группам нитрила с образованием преимущественно полииминоизоиндолениновой и триазиновой структур, а также небольшого количества фталоцианинов, содержание которых ограничено наличием в системе восстановителей [10 ].

ФГУП «ВИАМ» разработал состав порошкового фталонитрилового связующего марки ВСН-31, который после плавления образует маловязкую подвижную жидкость и перерабатывается в пластики безавтоклавным способом.

Разработанные углепластики марок ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН на основе связующего ВСН-31 используются при изготовлении элементов рабочего колеса центробежного компрессора, теплонагруженных деталей и конструкций самолетов, эксплуатируемых до 350 ° С.

В настоящее время производство композитных материалов специального назначения на основе фенолформальдегидных связующих усложнилось в связи с прекращением производства ряда исходных компонентов существующих конструкционных, теплозащитных и огнестойких композиционных материалов, повсеместным внедрением импортных материалы аналогичного назначения для российского рынка и требования законодательства по ограничению производства экологически опасных веществ.

Фенолформальдегидное связующее марки БФОС в настоящее время практически неоспоримо для производства полимерзотопластов типа ПСП, которые используются для изготовления огнестойких сотовых внутренних

панелей, элементов конструкции крыла, лопастей несущего винта и лопастей рулевого винта, а также деталей фюзеляжа в самолетостроении. существующее производство современной и передовой авиационной техники. Одним из компонентов связующего БФОС, определяющего низкую пожарную опасность полимерсотопластов на его основе, является антипирен Фосполиол II, сырьем, для синтеза которого является дихлорид метилфосфоновой кислоты, опасный для окружающей среды.

Производство последнего было ограничено в соответствии с «Конвенцией о запрещении разработки, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении». Замена Фосполиола II в связующем БФОС на экологически чистый российский антипирен Фоспорен-3 производства ФГУП ГосНИИОХТ позволила снизить токсичность и загрязнение окружающей среды при его производстве и переработке. Неоспоримым преимуществом разработанной технологии производства Фоспорен-3 является доступность сырья. Массовая доля фосфора в Фоспорене-3, как и в Фосполиоле II, составляет  $> 10\%$  (по массе), что позволило использовать в связующем БФОС новый экологически чистый антипирен вместо Фосполиола II.

Полимерсотопласт, изготовленный на основе связующего БФОС-А, содержащего экологически безопасный фосфорорганический антипирен Фоспорен-3, по физикомеханическим свойствам находится на уровне свойств полимерсотопласта ПСП-1, изготовленного на связующем БФОС с Фосполиолом II, а по пожаробезопасным свойствам - превосходит паспортизованный полимерсотопласт: является трудносгорающим, среднедымящим и имеет тепловыделение при горении не более  $65 \text{ кВт/м}^2$  (табл. 1).

Таблица 1

Характеристики полимерсотопласта типа ПСП на основе связующего БФОС



Показатели	Значения показателей полимерсотопласта на основе связующего	
	БФОС	БФОС-А
Антипирен	Фосиолиол II	Фосиорен-3
Плотность, кг/м	45±5	49
Предел прочности при сжатии, МПа	1,37	1,82
Горючесть	Самозатухающий	Трудногорящий
Дымообразование	IV группа (существенно дымящий)	III группа (среднедымящий)
Максимальная скорость выделения тепла/общее количество тепла, выделившегося за первые 2 мин, кВт/м <sup>2</sup> /кВт-мин/м <sup>2</sup>	=	64/55

Разработка пожаробезопасных полимерных материалов, в частности полимерсо-топластов, с использованием нового экологически безопасного антипирена Фоспорен-3 представляет также интерес для отраслей промышленности, занятых производством автомобильного, водного и железнодорожного транспорта.

#### 1.5. Новые перспективные классы связующих

Развитие связующих в будущем, для полимерных композиционных и функциональных материалов связано со снижением затрат на производство материалов и производство материалов с дополнительными функциями [7].

Способы снижения стоимости производства изделий из ПКМ могут заключаться в снижении температуры полимеризации без потери термостойкости и механических свойств, а также в использовании альтернативных методов отверждения.

Получение материалов с дополнительными свойствами возможно за счет использования различных средств, структурирующих полимерную матрицу (наночастицы, углеродные нанотрубки и т. Д.), Восстанавливающих средств самовосстановления материала. Использование новых связующих (полиимидов, бензоксазинов) может способствовать развитию индустрии ПКМ в обоих направлениях.

Полиимиды - это класс полимеров, которые содержат имидные кольца в своей основной цепи и обычно конденсируются с ароматическими или другими кольцами. Наиболее перспективными являются термостойкие ароматические полиимиды - производные тетракарбоновых кислот с пятичленными имидными кольцами в основной цепи. На основе таких полиимидов можно получить все виды конструкционных материалов, рассчитанные на длительную работу при 250-300 ° С, а иногда и при более высоких температурах.

В России, несмотря на имеющуюся научную базу, полиимиды практически не производятся из-за отсутствия отечественного сырья. Восстановление производства исходных компонентов для производства полиимидов и получение ряда новых композиционных материалов на основе полиимидов станет серьезным стимулом к отказу от использования металлических элементов, эксплуатация которых существенно не снижает расход топлива, и такое решение, кажется быть выключенным. Взгляд на современные энергосберегающие и ресурсосберегающие технологии будет очень перспективным.

Бензоксазины - новый класс полимерных связующих, сочетающий в себе лучшие свойства эпоксидных и фенолформальдегидных композиций.

Бензоксазины относятся к термореактивным смолам, которые можно рассматривать как циклические мономеры аминофенолформальдегидных смол.

Отверждение бензоксазиновых связующих происходит при нагревании с раскрытием цикла с образованием структур, аналогичных фенолформальдегидным смолам, и, в отличие от последних, не сопровождается выделением веществ с низкой молекулярной массой. Этот класс связующих характеризуется высокой термостойкостью ( $> 200^{\circ}\text{C}$ ) и огнестойкостью (класс VI или VO согласно UL-94 без добавления антипиренов), низким влагопоглощением, усадкой и диэлектрической проницаемостью, а также стабильностью, при комнатной температуре, что снижает затраты на транспортировку и хранение ... Обработка бензоксазинов возможна как с использованием технологии препрега, так и инфузии (технологии RTM, VaRTM, RFI и др.) [6].

#### 1.6. Пенопласты и поропласты на основе реактопластов

Наиболее распространенным газонаполненным полимером является пенополиуретан (ППУ), который относится к термореактивным пластмассам и является продуктом реакции смеси полиолов (в основном полиэфира) с добавками (компонент А, в США - компонент В) и диизоцианатом или полиизоцианат (компонент В, в США - компонент А) ... ППУ также можно производить из биополиолов, полученных из различных видов растительных масел (включая отработанное масло): касторового, соевого, рапсового, подсолнечного и др., однако такие биогенные ППУ, характеризующийся биodeградацией, не получил широкого распространения из-за высокой стоимости [3, 4].

Вспенивание полиуретана происходит за счет того, что при взаимодействии компонента В с водой выделяется углекислый газ

(химическое вспенивание), либо за счет дополнительного введения фреонов в компонент А (хлорфторуглероды или фреоны:  $\text{CHClF}_2$ ,  $\text{CCl}_3\text{F}$ ,  $\text{CClF}_3$  и др.), пентан, бутанол или циклоалканы (в основном цикlopентан и циклогексан), которые испаряются из-за выделения тепла во время химических реакций (физическое вспенивание). Другие добавки, включенные в компонент А, включают катализаторы, регуляторы пенообразования, стабилизаторы, красители и антипирены. К компоненту В могут быть добавлены катализаторы и активаторы. В зависимости от соотношения и структуры компонентов А и В зависят скорость химических реакций при получении пенополиуретана, его твердость (жесткость) и степень открытости ячеек. Выделяют следующие основные типы ППУ:

- Эластичный (мягкий) пенополиуретан (поролон), который отличается открытой пористостью, низкой плотностью (8-20 кг / м<sup>3</sup>), паропроницаемостью и высокими звукоизоляционными свойствами. Пенопласт в основном используется в мебельной и автомобильной промышленности, в качестве упаковочного материала, для наполнения подушек, одежды и игрушек, а также находит применение в теплоизоляции труб, окон и стен.

- Полужесткий (жесткий-мягкий, легкий, с открытыми порами) пенополиуретан, который по своим свойствам практически не отличается от мягкого пенополиуретана и отличается от него в основном более высокой степенью жесткости. Следует отметить, что в связи с отсутствием четких различий между полужестким и мягким пенополиуретаном в ряде источников вся пенополиуретан с открытыми порами относится к категории мягких. При вспенивании этот материал увеличивается в объеме до 100 раз. Полужесткий пенополиуритан применяется в строительстве теплоизоляции деревянных каркасных конструкций с обязательной паро- и гидроизоляцией, применяется тогда, когда требуется хорошая звукоизоляция помещения. Низкая прочность и высокое водопоглощение не позволяют использовать этот материал для

наружных работ и в местах возможного контакта с водой. Также этот материал используется в производстве мягкой мебели, для изготовления литых изделий в автомобилестроении, вагоностроении и авиастроении. Существует специализированный вариант этого ППУ с закрытоячеистой структурой, но из-за высокой стоимости он применяется только в авиационной и аэрокосмической технике.

Широко распространенным вспененным термореактивным пластиком с открытыми порами является пена мочевины (карбамидные, карбамидоформальдегидные или карбамидоформальдегидные пены и ячеистые пластики, известные под торговыми наименованиями мипора, пеноизол и экоизол), получаемые на основе водных растворов карбамида. кислотные смолы,.) в качестве катализаторов отверждения и нефтяных сульфоновых кислот (в основном, алкилбензолсульфоновых кислот АБСК) в качестве пенообразователя.

Для уменьшения воспламеняемости в состав вводят фосфат аммония, добавляют резорцин и синтетический латекс для уменьшения хрупкости, усадки и улучшения структурообразования, резорцин и фосфорную кислоту используют для стабилизации пены, а глицерин - в качестве пластификатора.

Можно модифицировать состав, добавляя различные полимеры, например, поливинилацетали или фенолформальдегидные смолы. Пеноотвердители (АВО-1, АВО-2) также широко используются для получения пены мочевины, представляющей собой раствор контакта Петрова (смесь нефтяных сульфоновых кислот), фосфорной кислоты и резорцина в воде и, в некоторых случаях, дополнительно содержащие поверхностно-активные вещества (ПАВ) ... Пена мочевины получается безнапорным методом без термической обработки путем вспенивания смеси под действием сжатого воздуха.

#### Список литературы

1. Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Современные полимерные композиционные материалы и их применение // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2018. №5. С. 245-256.
2. Сокольская М.К., Колосова А.С., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Связующие для получения современных полимерных композиционных материалов // Фундаментальные исследования. 2017. № 10-2. С. 290-295.
3. Торлова А.С., Виткалова И.А., Пикалов Е.С. Технологии производства, свойства и области применения композиций на основе фенолформальдегидных смол // Научное обозрение. Технические науки. 2017. № 2. С. 96-114.
4. Дворко И.М., Мохов М.В. Пенопласты нового поколения // Аналитический портал химической промышленности «Новые химические технологии». [Электронный ресурс]. URL: [http://www.newchemistry.ru/letter.php7n\\_id=959](http://www.newchemistry.ru/letter.php7n_id=959) (дата обращения 15.02.2021).
5. Петрова Г.Н., Перфилова Д.Н., Малышенок С.В., Кузнецова К.Р. Влияние масштабного фактора на уровень свойств пенополиакриламида // Труды ВИАМ. 2018. № 6 (66). С. 39—47.
6. Колосова А.С., Пикапов Е.С. Современные эффективные теплоизоляционные материалы на неорганической основе // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2020. № 9. С. 64-75.
7. Малаховский С.С., Панафидникова А.Н., Костромина Н.В., Осипчик В.С. Углепластики в современном мире: их свойства и применения // Успехи в химии и химической технологии. -2019. - Т. 33. - № 6(216). - С. 62-64.
7. Осипчик В.С., Костромина Н.В. Разработка термореактивных полимерных связующих для композитов с улучшенными эксплуатационными свойствами / В сборнике: Актуальные вопросы теории и практики применения

композитной арматуры в строительстве. Сборник материалов Второй научно-технической конференции. - Ижевск: ИжГТУ. 2016. -С. 10-14.

8. Цыриторов Ц.Б., Кравченко Т.П., Пиминова К.С., Псксимов О.Е., Андреева Т.И. Особенности получения высокопрочных полимеров // Успехи в химии и химической технологии. - 2017. - Т. 31. - № 11(192). - С. 137-139.

9. Яковлева К.А., Ней Зо.Л., Кравченко Т.П., Машкова С.С., Осипчик В.С. Композиты на основе модифицированного армированного полиэтилена // Успехи в химии и химической технологии. - 2018. - Т. 32. - № 6(202). - С. 193-195.

10. Корчагин В.И. Реологическое поведение бинарной полимерной композиции / Корчагин В.И., Студеникина Л.Н., Шелкунова М.В. // Пластические массы. 2019.-№9-10.-С. 52-55.

11. Cadere C.A., Barbuta M., Rosea B., Serbanoiu A.A., Burlacu A., Oancea I. Engineering properties of concrete with polystyrene granules. Procedia Manufacturing. 2018. Vol. 22. P. 288-293.



## Глобальная проблема дефицита пресной воды

Шевдин Артём Александрович

### Введение

#### Актуальность проблемы:

Вода является важнейшим ресурсом для поддержания жизни и источником всего живого на Земле, но её неравномерное распределение на континентах не раз становилось причиной кризисов и социальных катастроф. Дефицит пресной питьевой воды в мире знаком человечеству с самых давних времён, и лишь с последнего десятилетия двадцатого века он постоянно рассматривается как одна из глобальных проблем современности. При этом, по мере роста населения нашей планеты, значительно увеличивались масштабы водопотребления, и, соответственно, вододефицита, что впоследствии стало приводить к ухудшающимся условиям жизни и замедлило экономическое развитие стран, испытывающих дефицит.

Сегодня население планеты растёт стремительными темпами, и потребность в пресной питьевой воде только возрастает. Согласно прогнозу Всемирного Банка к 2025 г. 2.5 миллиардов людей в разных странах будут страдать от острой нехватки чистой питьевой воды [1].

В сложившихся в настоящее время условиях установлено, что уже каждый шестой человек на планете испытывает нехватку пресной питьевой воды. И ситуация по мере развития урбанизации, роста населения, увеличения промышленных потребностей в воде и ускорения глобальных изменений климата, ведущих к опустыниванию и снижению водообеспеченности, будет только усугубляться. Недостаток воды вскоре может привести к развитию и усугублению уже существующих глобальных проблем. А когда дефицит перейдёт определённый рубеж и человечество наконец поймёт всю ценность пресных ресурсов, можно ожидать политической нестабильности, вооружённых конфликтов и дальнейшего возрастания количества проблем в развитии экономик стран мира.

Существуют различные способы решения данной проблемы и в данном аспекте для стран, имеющих большие запасы, представляются огромные возможности по части извлечения выгоды из своего положения. Однако, в настоящий момент вся ценность пресной воды ещё не привела к работе глобальных экономических механизмов, и в основном наиболее действенно работают в данном направлении страны с дефицитом пресной воды.

Таким образом, ведущей проблемой, выдвигаемой в работе, является выявление причин, вызывающих истощение запасов пресной воды, а также определение путей их решения.

#### Цель работы:

Целями исследования являются – 1) определение причин дефицита воды, 2) представление вариантов устойчивых альтернатив водоснабжения и подходов для их реализации, 3) дать представление о будущих направлениях, проблемах и возможностях, связанных с устойчивым водоснабжением на основе методов опреснения и повторного использования воды, 4) рассмотреть метод емкостной деионизации воды (ЕДВ) как перспективного метода опреснения.

#### Объект исследования:

Емкостная деионизация воды как эффективный метод обессоливания солоноватой и морской воды.

#### Предмет исследования:

Исследование влияния состава композитных углеродных электродов на характеристики процесса емкостной деионизации воды

#### Методология исследования:

Для решения поставленной проблемы необходимо проведение анализа на эмпирическом уровне. В качестве основного метода вычленения и исследования объекта исследования будет использован прямой лабораторный химический эксперимент, который по своей цели является измерительным. Измерения будут проводиться с использованием лабораторного оборудования, среди которых основными являются гальваностат, потенциостат и установка для емкостной деионизации воды.

Полученные результаты будут обработаны и систематизированы с помощью аппарата математической статистики в соответствии с требованиями государственных стандартов по оценке точности и прецизионности. Проведение статистических расчетов и построение корреляционных зависимостей будет осуществляться с помощью компьютерного программного обеспечения, разработанного для работы с данным лабораторным оборудованием.

В результате проведенной работы по сбору и анализу данных будет проверена выполнимость гипотезы настоящего исследования.

#### Научная новизна:

ЕДВ – это новый метод опреснения воды, заключающийся в прокачке де-ионизируемой воды между высокодисперсными углеродными электродами, между которыми задается определенная разность потенциалов. ЕДВ требует гораздо меньших энергетических затрат по сравнению с другими опреснительными методами. Рассмотрены различные модификации ЕДВ: мембранная емкостная деионизация с катионообменной и анионообменной мембраной, ЕДВ с редокс-реакциями на электродах, ЕДВ с проточными электродами, мембранная емкостная деионизация с проточными электродами.

В результате многих исследований было показано, что технологии ЕДВ и МЕДВ обладают огромным потенциалом в области опреснения, а также большой наукоемкостью, и поэтому на это направлено большое количество

исследований. Обладая самым низким энергопотреблением и наибольшим потенциалом рекуперации энергии, метод ЕДВ может обеспечить [1] лучшие технологии для опреснения воды определенных типов.

## 1 Теоретический обзор проблемы

### 1.1 Глобальная проблема нехватки пресной воды

На сегодняшний день пресная вода – один из самых важных ресурсов для человека и его деятельности. Для питья, а, следовательно, для существования людей пригодно всего лишь 2,8 процента от общего объема воды на Земле.

Распределена она следующим образом:

- 2,15% запасов воды заморожено в ледовых покровах Антарктиды, горах и айсбергах;
- 0,001% запасов воды находится в атмосфере;
- 0,65% запасов воды находится в озерах и реках.

Вообще, считается, что источники пресной воды нескончаемы. Поскольку постоянно происходит процесс самовосстановления как следствие кругооборота воды в природе. Ежегодно, из-за испарения влаги из мирового океана образуется огромный запас пресной воды (около 525 000 км<sup>3</sup>) в виде облаков. Некоторая его часть все же снова оказывается в океане, но очень значительная часть выпадает на материки в форме снега и дождя, а затем попадает в озера, реки и подземные воды. Однако по разным причинам, связанным с ростом населения и повышения уровня жизни, а также из-за различных изменений климатических условий, скорость истощения питьевых водных ресурсов превышает скорость их возобновления.

К сожалению, бесконечный процесс переноса пресной воды все равно был бы невозможен, даже при условии ее постоянного пополнения. Это происходит из-за слишком частого и нерационального использования воды

человеком. К тому же, нельзя исключать то, что с индустриализацией общества и появлением множества новейших технологий, не только пресная, но и вся вода в мире подвергается каждодневному загрязнению.

На основе этого мы можем распределить классификацию проблем следующим образом:

- нерациональное использование природных источников;
- загрязнение воды стоками различного происхождения;
- загрязнение воды промышленными отходами;
- тепловое загрязнение от промышленных и теплоэлектростанций;
- загрязнение нефтепродуктами;

Превалирующая часть населения мира по-прежнему зависит от грунтовых вод, которые имеются в ограниченных запасах, в то время как прибрежные районы могут также использовать морскую воду как источник водоснабжения.

Около 30% людей, живущих во всем мире, не имеют источников чистой воды для удовлетворения основных санитарных потребностей, а 60-70% мирового населения будет жить в регионах с условиями абсолютного дефицита воды или сильного водного стресса [1]. Дефицит воды связан либо с физической недоступностью, либо с экономической недоступностью (см. рисунок 1) стала обычным явлением во многих географических регионах [2]. Физическая нехватка воды означает недостаточность водных ресурсов для удовлетворения нынешних потребностей. Экономический дефицит воды указывает на отсутствие механизмов получения доступа к имеющимся в регионе источникам воды. Этот тип дефицита обусловлен человеческими, институциональными, политическими влияниями и ограничениями финансового капитала. Однако экономический дефицит воды в основном связан с невозможностью получить чистую воду. Многие страны, включая США, страны Ближнего Востока и Северной Африки (регион БВСА) и страны юго-Восточной Европы, Южную Индию, Пакистан, Монголию, Афганистан,

Казахстан, Туркменистан, Узбекистан, Таджикистан и западную Австралию, сталкиваются с физическим дефицитом воды. Экономический дефицит воды наблюдается в Центральной и Восточной Европе. Латинская Америка, включая Карибский регион, Южную и Центральную Африку, Северную Индию, некоторые части Китая и некоторые другие азиатские страны. В североамериканских странах, таких как Канада, и в большинстве стран Южной Америки, включая некоторые страны Северной Европы и Россию, дефицит воды практически отсутствует.

Существует несколько индексов для определения дефицита воды и уровня водного стресса, а также ведутся дискуссии об их определениях и полезности [3]. Сводные показатели приведены в таблице 1 [2], [4].

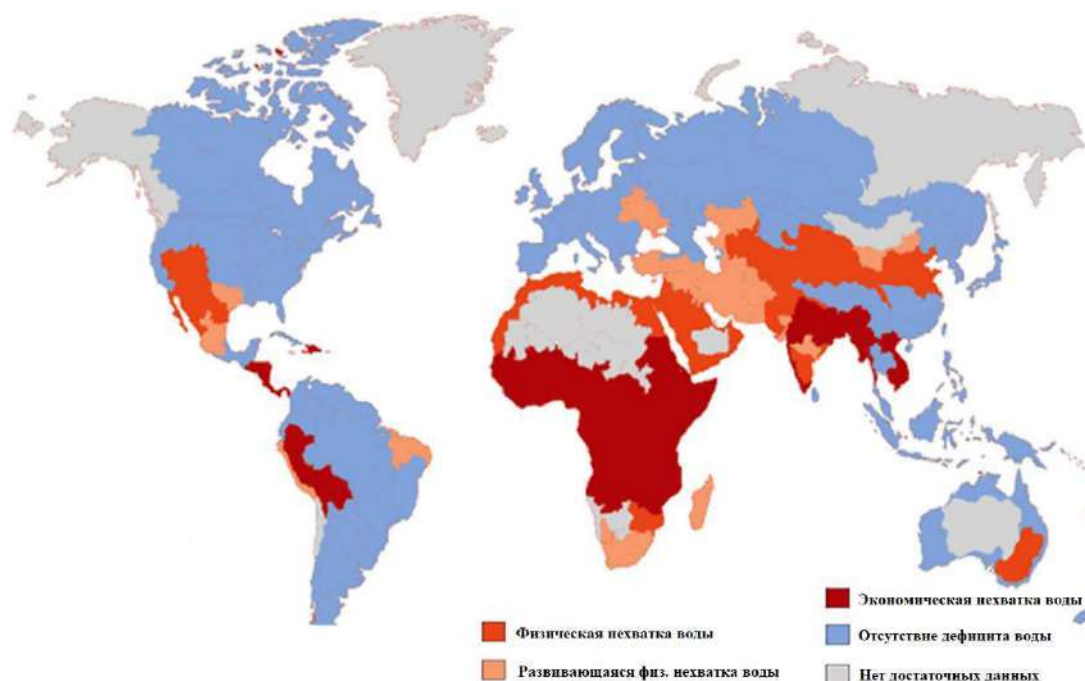


Рис1 Различные виды дефицита воды во всем мире

Таблица 1 – Сводная информация о пороговых значениях индекса водного стресса (WSI)

Категория	Инвертированный	Современный
	индекс водного стресса (люди/единицы потока)*	
		порог индекса водного

		стресса (кубометры на население в год)
Нет дефицита	< 600	> 1700
Нехватка воды	600 – 1000	1700 – 1000
Водный стресс	1000 – 2000	1000 – 500
Абсолютный водный стресс	> 2000	< 500
*Единица расхода в колонне для инвертированного индекса равна $10^6$ м <sup>3</sup> . Чтобы получить современный индекс, одна единица расхода должна быть разделена на количество людей, конкурирующих за эту воду		

Многие из пострадавших от засухи общин имеют доступ к солоноватым грунтовым водам и морской воде, что делает их пригодными для опреснения. Другие подходы, такие как повторное использование и рециркуляция воды, помогают решить проблему нехватки воды, но технологии очистки не совсем доступны. Даже если они доступны по цене, необходимо преодолеть многие инженерные, эксплуатационные, нормативные и социальные проблемы (см. рисунок 2).



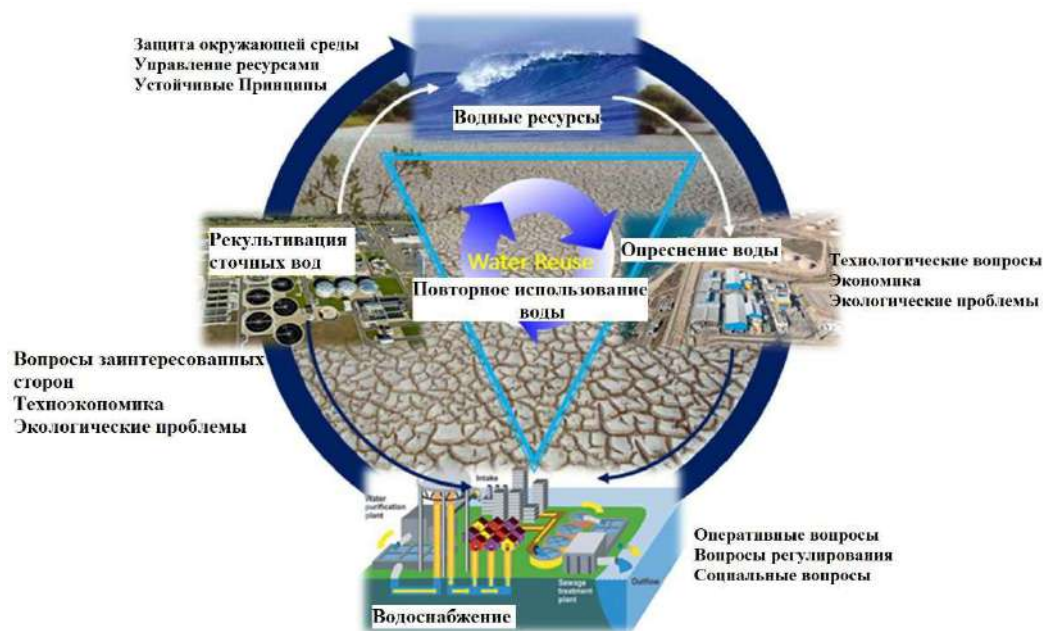


Рисунок 2 – Опреснение и повторное использование воды для устойчивого водоснабжения—проблемы и возможности

## 1.2 Причины дефицита воды и соответствующие вопросы

Причины нехватки воды связаны с засухой, чрезмерным использованием, антропогенным загрязнением, физическим расстоянием и политическим, и социальным стрессом. Глубокое понимание причин и проблем, связанных с дефицитом воды, является первым шагом на пути к разработке устойчивых альтернатив водоснабжения для этих регионов.

### 1.2.1 Нехватка воды из-за засухи

Засуха может быть случайной, временной или постоянной, что может иметь пагубные последствия для общества и местных источников воды [5]. Случайные засухи могут быть восстановлены из-за избытка осадков. Временная засуха обычно происходит на ежегодной основе, которая также может быть восстановлена в последующие годы. Вечные засухи связаны с теми районами, которые опустели в течение длительного периода времени из-

за изменения климата, чрезмерного использования и плохой практики управления. Было отмечено, что в последние годы в некоторых регионах мира наблюдались исторические засухи. Например, засуха в Калифорнии усилилась за последние десятилетия из-за изменения климата и глобальных гидрологических закономерностей. Австралия пережила так называемую засуху тысячелетия.

Хотя Соединенные Штаты считаются богатой водой страной, они имеют некоторые различия в доступности водных источников. Кроме того, за четыре десятилетия численность населения во многих регионах увеличилась на 100-400%. Например, население Техаса за этот период удвоилось, в то время как население Флориды, Аризоны и Невады увеличилось на 175, 275 и 450% соответственно (Перепись населения США 2010; NRC 2012). Юго-западный регион страны засушлив и подвержен засухе, в то время как другие части страны имеют достаточно хорошие источники питания. Ожидалось, что к 2020 году потребность в воде для бытового и коммерческого/промышленного использования в Соединенных Штатах возрастет на 60,56 млрд м<sup>3</sup> в год [6]. Кроме того, ожидается, что большая часть будущего роста населения страны будет происходить во Флориде, Техасе и Калифорнии, которые уже сталкиваются с серьезными проблемами спроса на водные ресурсы.

Одним из самых густонаселенных и засушливых континентов в мире является Австралия (Australian Government National Water Commission 2005). Его источники водоснабжения по-прежнему сталкиваются с рисками из-за изменения климата с постоянными низкими осадками в сочетании с лесными пожарами и наводнениями. Засушливые условия сохранялись на этом континенте в течение долгих лет [7], и в нескольких исследованиях рассматривались различные варианты и вопросы управления засухой [8]. Эта продолжающаяся тенденция к засухе привела к недавней установке ряда новых опреснительных установок в Австралии [9].

Дефицит воды из-за чрезмерного использования и антропогенного загрязнения

Рост населения, урбанизация и экономическое развитие во многих регионах мира привели к чрезмерному использованию воды [10]. Рост численности населения сам по себе стимулирует потребность в дополнительных водных ресурсах для удовлетворения основных потребностей в воде для производства продовольствия, гигиены и товаров первой необходимости. Некоторые другие причины чрезмерного использования связаны с промышленной переработкой воды из-за высокого уровня жизни, что приводит к использованию электронных устройств и туризму, где роскошное использование пресной воды является необходимостью. В некоторых регионах мира существует ситуация, называемая 'Искусственным дефицитом поверхностных вод', который вызван избыточным изъятием, чем фактическая потребность [11]. Это происходит из-за плохого управления спросом на воду. Поскольку избыточный отбор становится нормой, это приводит к ситуации, когда доступность поверхностных вод снижается, могут возникнуть дополнительные затраты на обеспечение этих избыточных объемов. Загрязнение окружающей среды в результате человеческой деятельности, такой как бытовые сточные воды, сточные воды, образующиеся в результате сельскохозяйственных операций, концентрированных кормов для животных для молочного и мясного производства, незаконный сброс строительных и промышленных сточных вод и других загрязняющих веществ, образующихся в результате ливневых вод, сильных наводнений и рекреационной деятельности.

#### 1.2.2. Нехватка воды из-за физических и политических барьеров

В некоторых случаях водные ресурсы могут быть доступны в достаточных количествах, но на расстоянии, которое не может быть

экономически достижимо [12]. Это особенно верно для сельских общин в слаборазвитых странах. Это можно назвать физическим барьером. Это также относится к географическим барьерам между странами, которые не позволят транспортировать воду. Политический барьер связан с конфликтами, возникающими из-за политических интересов между регионами, богатыми и бедными водой. Нехватка воды приводит к отсутствию доступа к чистой питьевой воде, необходимой для основных санитарных условий (потребности в воде для купания, приготовления пищи и уборки) и гигиены. Это приводит к использованию имеющихся нарушенных вод, что вызывает развитие новых заболеваний и других проблем общественного здравоохранения. Многие дети и младенцы теряют жизнь из-за потребления нечистой воды. Регионы, сталкивающиеся с засухой и дефицитом воды, часто имеют ограниченное производство основных сельскохозяйственных культур и мяса. Это вызывает голод и влияет на нравственность людей в этих регионах. Процветание и благополучие серьезно страдают, оставляя население в нищете. Нищета и стремление обеспечить надежное снабжение продовольствием вызовут внутренние и внешние конфликты. С другой стороны, нищета и отсутствие элементарных санитарных условий приведут к отсутствию образования. Это приводит к тому, что общины, не имеющие образования, не обязательно хорошо осведомлены в управлении местными ограниченными запасами воды. Они нуждаются в образовании, чтобы понять ценность воды и управлять этим драгоценным источником справедливым и полезным образом.

### 1.3. Решения проблем водоснабжения в засушливых районах

Проблемы водоснабжения в засушливых районах могут решаться с использованием различных подходов. Это многогранная проблема, которая требует участия пользователей, руководящих органов, промышленных партнеров, а также научно-исследовательских и опытно-конструкторских и

регулирующих органов. На рисунке 3 показаны подходы, которые следует учитывать для целостного управления данной проблемой. Решение включает в себя смягчение текущих потребностей, где это возможно, при надлежащем управлении и расширении предложения для удовлетворения потребностей с помощью управленческих и технологических подходов.



Рисунок 3 – Решения проблем комплексного управления водоснабжением в засушливых районах

### 1.3.1. Снижение спроса

Коммунальные службы могли бы в определенной степени играть важную роль в регулировании спроса на воду. Ценовые и тарифные структуры и неценовые стратегии, которые включают в себя государственное образование, технологические усовершенствования и ограничения на воду. Природоохранные мероприятия, такие как модернизация водосберегающих приспособлений в быту, промышленном производстве и других общественных учреждениях, где использование воды является обязательным. Сельскохозяйственный сектор вносит свой вклад в большую часть потерь

воды, за которыми следует энергетическая промышленность. Практика сохранения водных ресурсов в ирригационных практиках может значительно улучшить этот аспект. Около 30-75% водозаборов теряется при производстве электроэнергии, особенно в системах охлаждения. Потери воды из-за испарения могут быть уменьшены путем рассмотрения других новых подходов, таких как сухое охлаждение и другие [13].

Вода часто считается обильным природным источником, доступным свободно в изобилии. Это неправильное представление, которое многие общины переносят из поколения в поколение. Вода должна быть осознана как драгоценный и истощающийся товар, чтобы обеспечить ее доступность для будущих поколений. Это может быть достигнуто только путем введения соответствующих цен на воду, зависящих от социально-экономических условий сообщества. Это позволит улучшить поведение пользователя с точки зрения ответственного использования и заботы о его защите и управлении. Такой подход требует активного участия общественности, администраторов и промышленных партнеров. Просвещение и пропаганда общественности — это ключ к достижению успеха. Основным недостатком является то, что прогресс может быть медленным, так как он зависит от психологии пользователя, уровня подготовки и готовности защитить ценный ресурс.

Подходы к смягчению спроса не решают проблему предложения напрямую, но они могут создать систему, в которой варианты водоснабжения могут стать более осуществимыми и доступными. Вышеупомянутые подходы не обеспечат решения тех проблем, которые серьезно затронуты изменением климата и другими демографическими изменениями в местном сообществе, представляющем интерес.

### 1.3.2. Расширение предложения

Водоснабжение может быть улучшено с помощью управленческих и технологических подходов. Подходы к управлению водными ресурсами включают в себя непосредственную или ближайшую будущую строительную деятельность или деятельность, направленную на долгосрочную устойчивость. Краткосрочные и непосредственные подходы включают акты передачи воды по регионам. Основными механизмами, с помощью которых можно улучшить водоснабжение, являются: перехват (сбор дождевой воды), отвод (отвод воды), хранение (плотины и водохранилища) и передача воды (транспортировка воды между бассейнами или регионами). В следующих параграфах обсуждается.

#### 1.3.2.1. Водный транспорт

Управление водными ресурсами может быть осуществлено путем рассмотрения вопроса о транспортировке воды из богатого водой региона в водный регион, если с помощью этого средства можно достичь приемлемых затрат на воду. Например, многие страны, такие как Сингапур, США и другие европейские страны, уже практикуют этот подход в качестве альтернативы водоснабжению [14]. Международная передача и межгосударственная передача возможны в зависимости от ситуации. Главный недостаток этого варианта заключается в том, что такая договоренность может создать определенный политический стресс и экономическую зависимость от богатых водой стран. Строительство плотин и отвод стока воды можно рассматривать как другие возможные подходы при работе с поверхностными источниками воды с сезонными и географическими изменениями.

#### 1.3.2.2 Развитие технологий



Технологические подходы включают инновации в существующую технологию, основанную на научных открытиях и практической осуществимости. Существует множество технологий, позволяющих производить высококачественную и безопасную питьевую воду или воду, пригодную для других полезных целей. Технологические подходы зависят от типа исходной воды, а также от назначения конечного продукта. Поверхностные и подземные источники воды с общим содержанием растворенных твердых веществ менее 3000 мг/л могут быть обработаны обычными технологиями, такими как коагуляция. Процессы флокуляции, размягчения извести, осаждения и фильтрации. Мембранные технологии также могут быть использованы для эффективного удаления ТДС. Грунтовые воды и морские воды с ТДС выше 3000 мг/л следует обрабатывать с использованием мембранных или термических технологий опреснения.

#### 1.3.2.3. Энергоэффективность и рекуперация воды

Как показано выше на рисунке 3, энергоэффективность и рекуперация воды являются двумя важными факторами, определяющими целесообразность технологии опреснения. Мембранные технологии обеспечивают превосходную производительность при более низком удельном потреблении энергии, в то время как тепловые технологии требуют как тепловой, так и электрической энергии. В целом обе технологии являются энергоемкими и непомерно дорогостоящими. Однако абсолютная необходимость в воде делает эти технологии жизнеспособными. В некоторых регионах, где дешевая тепловая энергия доступна в результате выработки электроэнергии, тепловые технологии более осуществимы. Причина использования тепловых технологий также часто связана с высоким ТДС морской воды и сезонными колебаниями температур. Схемы рекуперации энергии предлагают менее энергоемкий вариант опреснения как в мембранных, так и в тепловых

технологиях. Повторное использование и рециркуляция — это фундаментальный принцип тепловых технологий, в то время как появление устройств рекуперации энергии сделало мембранное опреснение возможным вариантом, несмотря на высокие капитальные и эксплуатационные затраты. Более подробная информация об аспекте рекуперации энергии не входит в рамки этой главы и, следовательно, не обсуждается здесь. Однако читатели ссылаются и на другие публикации в этой области [15]

#### 1.3.2.4. Сбор дождевой воды

Некоторые засушливые регионы сталкиваются с дефицитом воды не из-за низкого уровня осадков, а из-за отсутствия методов улавливания избытка воды во время дождей, который обычно осушается или теряется в окружающей среде. Сбор дождевых осадков практиковался на протяжении веков как простая, активная альтернатива борьбе с засушливыми сезонами. Сбор дождевых осадков может осуществляться как в очень малых, так и в больших масштабах в зависимости от потребностей в воде. Захват самой дождевой воды может быть осуществлен многими способами [16], которые включают сбор урожая на месте, цистерны, контрольные плотины и резервуары для просачивания. Сбор дождевой воды на месте практикуется путем разработки полевых/контурных обвязок, гребней и консервационных борозд. Растительные барьеры или сконструированные микрокапсулы — это методы улавливания дождевой воды в условиях *in situ*. Цистерны, которые по сути являются подземными резервуарами для хранения дождевой воды, используются чаще всего на протяжении веков и чаще всего в засушливых регионах Индии, Пакистана, Шри-Ланки, Китая и ряда других стран. Земледелие с использованием дождевой воды хорошо подходит для глубоких участков почвы, окруженных своего рода естественной зоной водосбора. Прудовая вода может быть доступна в течение длительного периода после

дождя, в зависимости от характеристик водосбора, а также количества и интенсивности выпадения осадков [16].

#### 1.3.2.5. Рекультивация и повторное использование воды

Улучшение снабжения может быть достигнуто путем использования поврежденных вод, таких как очищенные вторичные стоки (сточные воды) для повторного использования воды и других поврежденных вод, используемых в технологическом охлаждении и нагреве, а также добываемых вод при добыче сланцевого газа. Поскольку традиционные источники водоснабжения сокращаются, а необходимость повторного использования воды неизбежна. Рекультивация и повторное использование воды позволяет обеспечить долговечность имеющихся водных ресурсов для более важных нужд, в то время как оборотная вода может быть использована для не питьевых целей.

Повторное использование воды практикуется уже более 5000 лет, однако за последние 100 лет во многих регионах мира были предприняты усилия по производству высококачественной повторно используемой воды в соответствии со строгими руководящими принципами качества [17]. Повторное использование воды может практиковаться на бытовом уровне (серые сточные воды из стиральных машин, ванн, душевых кабин и раковин), а также в муниципальном, промышленном и сельскохозяйственном секторах. Повторное использование серой воды широко практикуется в США, Европе и многих других странах Ближнего Востока. Около 75% сточных вод используется повторно в странах Ближнего Востока. Качество воды продукта для повторного использования зависит от предполагаемого конечного использования (WEF 2006). Кувейт и Катар повторно используют более 10% общего объема водоснабжения [18], в то время как повторное использование мелиорированной воды хорошо практикуется в Австралии [19].

### 1.3.2.6 Внедрение повторного использования воды

Программы рекультивации и повторного использования воды получили широкое распространение во всем мире в связи с растущими потребностями в водоснабжении. Однако вклад этого подхода все еще остается несущественным [20]. Включение варианта повторного использования воды в портфель проектов водоснабжения и управления помогает осознать истинную ценность вклада этого подхода. Она может сыграть важную роль в разработке водной политики и ее реализации, что может привести к долгосрочной устойчивости (особенно доступности) этих ресурсов. Однако включение повторного использования воды в общий портфель услуг по водоснабжению и управлению может создать множество проблем, связанных с управлением водными ресурсами, рисками для здоровья, регулирующими аспектами и общественным восприятием. Другие требования будут заключаться в необходимости разработки инновационных технологий, передачи технологий и новых приложений, а также в общественном образовании. Новые технологии необходимы для удаления новых загрязняющих веществ, таких как химические вещества, разрушающие эндокринную систему, фармацевтические препараты и средства личной гигиены. В некоторых регионах подпитка подземных вод или хранение водоносных горизонтов считаются долгосрочным устойчивым подходом.

### 1.3.2.7. Рамки реализации повторного использования воды

Для обеспечения эффективности программ повторного использования и рециркуляции воды можно рассмотреть несколько вариантов. Эти варианты включают: образование и информационно-пропагандистскую деятельность, стимулы, устранение барьеров, а также мандаты и правила. Образование и информационно-пропагандистская деятельность могут включать программы,

способствующие программам сертификации и признанию наград. Программы по распространению научной информации и общих выгод, и существенных фактов о повторном использовании воды с помощью образовательных и информационно-пропагандистских усилий. Информирование пользователей о тенденциях водозабора, потреблении, сбросе и повторном использовании данных может помочь создать интерес к внедрению повторного использования воды. Программа стимулирования, включающая прямые субсидии, сокращение платежей правительству, платежи за повторное использование воды, корректировку механизмов ценообразования, облегчение регулирования для пользователей оборотной воды, государственные закупки оборудования для рециркуляции/повторного использования воды и структурирование прав на воду для сокращения использования питьевой воды, может быть полезной в поддержке реализации повторного использования воды. Нормативные послабления могут включать в себя изменение местных правил в зависимости от применения, особенно с точки зрения стандартов качества воды, пересмотр водопроводных норм, позволяющих использовать двойные трубопроводы, а также мониторинг разрешительных и инспекционных требований к оборотной воде. Создание обязательных требований должно учитывать планирование коммунальных услуг и управление ими для разработки планов использования оборотной воды, ограничения использования питьевой воды людьми или пищевыми продуктами, а также требования использования оборотной воды для сельского хозяйства и других не питьевых видов использования и приобретения систем рекуперации воды.

#### 1.4 Технологии повторного использования воды

Различные химические и микробные загрязнители должны быть удалены, чтобы сделать источники сточных вод пригодными для питьевого

или не питьевого использования. Усовершенствованная обработка с использованием механизмов химического и физического разделения часто рассматривается в качестве схемы лечения. Для достижения этой цели доступны многочисленные варианты лечения, включая инженерные и естественные процессы лечения. Выбор подходящей схемы очистки зависит от специфики целей качества воды, предназначенных для конкретных целей использования. Передовые процессы лечения также способны удалять появляющиеся патогены или загрязняющие вещества, такие как химические вещества, разрушающие эндокринную систему, а также фармацевтические препараты и средства личной гигиены [21].

Природные системы рассматриваются в схемах очистки, где целью качества воды является повторное использование питьевой воды. Они включают в себя 'естественные барьеры', такие как обработка почвенного водоносного горизонта, водно - болотные угодья и другие земельные применения для инфильтрации почвы, чтобы обеспечить естественную очистку органических и питательных соединений и микробных загрязнений. Это достигается за счет обеспечения времени удержания, подходящего для естественного ослабления загрязнений с последующим смешиванием с источниками воды. Применение природных систем зависит от климатических и гидрогеологических условий. Эти системы в настоящее время не являются предпочтительным методом из-за отсутствия стандартизированных руководящих принципов проектирования и эксплуатации. Инженерные решения разрабатываются с учетом преимуществ химических, физических и характеристик загрязняющих веществ в водных источниках [13]. Обычная фильтрация песка обычно используется для удаления взвешенных твердых частиц, но процессы мембранной фильтрации, такие как микрофильтрация и ультрафильтрация, стали более распространенной практикой в последние годы. Для удаления органических загрязнений рассматриваются химические реакции коагуляции, осаждения, нейтрализации, окисления, гидролиза и

другие. Следовые органические вещества, включая летучие загрязняющие вещества, могут быть удалены с помощью фильтров гранулированного органического углерода (ГОУ) и ионообменных колонок. Питательные вещества и другие микробные загрязняющие вещества могут быть удалены с помощью естественных систем, таких как водно-болотные угодья, применение почвы, а также процессы взлетно-посадочной полосы и обратного осмоса. Дезинфекция проводится с использованием хлорирования, озонирования и ультрафиолетового облучения (УФ) в зависимости от конкретной цели повторного использования воды. В таблице 2 приведены различные мембранные технологии и их специфические характеристики в системах очистки и опреснения воды [22]. Микрофильтрация и ультрафильтрация используются вместо обычного процесса фильтрации песка из-за более высокой эффективности и меньшей занимаемой площади. Нанофильтрация может быть использована для удаления некоторых специфических загрязнений при отсечении молекулярной массы с гораздо более низким удельным энергопотреблением по сравнению с обратным осмосом. Соли и другие растворенные и микро - или микроэлементы могут быть удалены с помощью мембранной фильтрации обратного осмоса.

Таблица 2 – Общая характеристика мембранных технологий очистки и опреснения воды

Тип мембраны	Размер захватываемых частиц	Типичные удаляемые загрязняющие вещества	Типичные диапазоны рабочего давления	Ключевые приложения
Микро-фильтрация	0,1 – 10 мкм	Взвешенные вещества, бактерии, простейшие	0,1 – 2 бар	водоочистные сооружения, предварительная обработка на опреснительных установках, подготовка стерильной воды для отраслей промышленности, таких как фармацевтика
Ультра-фильтрация	0,003 – 0,1 мкм	Коллоиды, белки, полисахариды, большинство бактерий, вирусы (частично)	1 – 5 бар	очистка питьевой воды, процесс предварительной обработки при опреснении и мембранные биореакторы
Нано-фильтрация	0,001 мкм	Вирусы, природные органические вещества, многовалентные ионы (в	5 – 20 бар	очистка пресных, технологических и сточных вод



		том числе жесткость воды)		
Обратный осмос	0,001 мкм	почти все примеси, включая одновалентные ионы	10 – 100 бар	очистка пресных, технологических и сточных вод, опреснение морской воды

### 1.5. Технологии опреснения воды

Растворенные твердые вещества, присутствующие в соленых источниках воды, могут быть удалены в процессе опреснения, основанном на термическом испарении или принципах мембранного разделения.

Водоподготовка - обработка воды, поступающей из природных водоисточников для различных целей, как технологических, так и для потребностей человека. Водоподготовка производится на ТЭС, транспорте, в коммунальном хозяйстве, на промышленных предприятиях. Водоподготовка заключается в освобождении воды от грубодисперсных и коллоидных примесей и содержащихся в ней солей, тем самым предотвращается отложение накипи, унос солей паром, коррозия металлов, а также загрязнение обрабатываемых материалов при использовании воды в технологических процессах. Водоподготовка включает следующие основные методы обработки: осветление (удаление из воды коагуляцией, отстаиванием и фильтрованием загрязнений); умягчение (устранение жёсткости воды осаждением солей кальция и магния, известью и содой или удаление их из воды катионированием); обессоливание и обескремнивание; удаление растворённых газов (термическим или химическим методом) и окислов железа и меди (фильтрованием).

Обессоливание воды означает уменьшение содержания в ней растворенных солей. Этот процесс называют также деионизацией, или деминерализацией. Для морских и засоленных (солончатых) вод такой процесс называют опреснением.

Для многих процессов в теплоэнергетике, химии, электронике требуется вода, содержащая минимальные количества солей, вплоть до сверхчистой (дистиллята), которая практически их не содержит.

До последнего времени применялись следующие основные методы опреснения морской и солоноватой воды: одноступенчатая и многоступенчатая дистилляция, вымораживание, химическое опреснение, ионный обмен, обратный осмос, электродеионизация.

Современным многообещающим и наиболее привлекательным с экономической точки зрения методом является емкостная деионизация воды (ЕДВ).

Далее кратко рассмотрим различные виды опреснения воды.

#### 1.5.1. Дистилляция

Старейшим методом получения обессоленной воды (дистиллята) является термический метод - перегонка, дистилляция, выпарка.

Основой процесса является перевод воды в паровую фазу с последующей ее конденсацией. Для испарения воды требуется подвести, а при конденсации пара - отвести тепло фазового перехода. При образовании пара в него наряду с молекулами воды переходят и молекулы растворенных веществ в соответствии их летучестью. Важнейшим преимуществом данного метода являются минимальные количества используемых реагентов и объем отходов, которые могут быть получены в виде твердых солей. Тепловая и экономическая эффективность метода определяется режимом испарения и степенью рекуперации тепла фазового перехода при конденсации пара. По характеру использования дистилляционные установки подразделяются на одноступенчатые, многоступенчатые и термокомпрессионные. Наибольший интерес представляет использование выпарных установок в сочетании с ионообменными и реагентными схемами. В этих условиях, возможно, оптимизировать расход реагентов, тепла и решить как экономические, так и экологические проблемы. Термический метод позволяет обессолить воду с любым солесодержанием.

### 1.5.2. Опреснение вымораживанием

Этот метод основан на том, что образование кристаллов льда при снижении температуры ниже 0 градусов происходит только из молекул воды (явление криоскопии). Вследствие этого пресная вода выделяется в виде льда из раствора. Раствор становится все более и более концентрированным. Если затем слить образовавшийся рассол и растопить лед, то получится обессоленная вода.

Этот метод является крайне трудоемким, тем более что автоматизировать его очень сложно. Степень очистки таким методом сложно спрогнозировать и возможно потребуются несколько циклов замораживания-размораживания, чтобы получить действительно обессоленную воду. Кроме того, нельзя гарантировать полной дезинфекции этой воды. Есть и еще одна особенность, связанная с данным методом. Это накопление концентрации так называемой тяжелой воды, химически такой же, как и обычная, но имеющей в своем составе более тяжелый изотоп водорода, который является радиоактивным. Тяжелая вода замерзает первой и сразу включается в состав образующегося льда. Избежать этого можно, только если убирать первую корочку льда, образующуюся в самом начале вымораживания. Это еще больше усложняет и без того не простую методику.

### 1.5.3. Химическое осаждение

Этот метод основан на переводе растворенных солей в нерастворимые соединения, которые выпадают в осадок и удаляются. Применяемые реактивы меняются в зависимости от солевого состава опресняемой воды. К примеру, избыток солей магния осаждается содой, а сульфаты могут быть удалены обработкой гидратом окиси бария.

Метод химического осаждения требует использования дорогостоящих реактивов, каждый из которых направлен на строго определенную примесь воды, реагенты не подвергаются регенерации. По этой причине данный метод имеет очень ограниченное применение.

#### 1.5.4. Ионный обмен

Метод основан на свойстве некоторых веществ обратимо обмениваться ионами с растворами солей. Эти вещества называют ионообменными смолами. Это своего рода твердые электролиты, которые делятся на катиониты и аниониты.

Катиониты - вещества типа твердых кислот, у которых анионы представлены в виде нерастворимых в воде полимеров.

Аниониты - по своей сути твердые основания, нерастворимую структуру которых образуют катионы. Их анионы (обычно это гидроксильная группа) подвижны и могут обмениваться с анионами растворов.

Химический механизм работы ионообменных смол заключается в последовательном прохождении воды через катионит и анионит. В итоге из воды удаляются катионы и анионы, и она тем самым обессоливается. Обменная способность ионообменных смол (ионитов) не бесконечна, постепенно она снижается, и, в конце концов, исчерпывается вовсе. В этом случае требуется регенерация раствором кислоты (катионит) или щелочи (анионит), что полностью восстанавливает исходные химические свойства смол. Эта ценная особенность позволяет использовать их в течение длительного времени.

Сложная процедура использования ионообменных смол и их последующей регенерации требует автоматизации, сложной системы управления и необходимое оборудование является довольно громоздким, что ограничивает его применение в быту. В настоящее время данный метод часто

включается как один из элементов процесса водоподготовки в частных домах с автономной системой водоснабжения.

#### 1.5.5. Обратный осмос

При опреснении воды методом обратного осмоса пресную воду отделяют от растворенных в ней солей при помощи мембраны, проницаемой для воды, но непроницаемой для солей. Для этого необходимо наличие селективной мембраны, пропускающей только воду, но задерживающей растворенные в ней вещества. Если поместить такую мембрану между рассолом и пресной водой, тенденция к выравниванию концентраций по обе стороны мембраны заставит воду проникать через мембрану в рассол. Этому процессу можно воспрепятствовать, прикладывая давление со стороны рассола. При достаточно большом давлении проникновение воды через мембрану в рассол прекратится. Давление, необходимое, чтобы воспрепятствовать просачиванию воды через мембрану в раствор, называется осмотическим. Для морской воды при нормальных условиях осмотическое давление составляет приблизительно 25 атм.

Если прикладываемое к рассолу давление превысит осмотическое, то вода будет проходить через мембрану в обратном направлении, другими словами, пресная вода будет выдавливаться из рассола через мембрану. Морскую или солоноватую воду накачивают под высоким давлением в камеры, стенки которых изготовлены из полупроницаемых мембран. При прохождении воды через мембраны локальная концентрация солей у стенки мембраны повышается, что приводит к повышению осмотического давления и уменьшению потока пресной воды. Чтобы воспрепятствовать этому, через камеру нужно непрерывно прокачивать морскую воду. Поток пресной воды через мембрану пропорционален прикладываемому давлению. Максимальное давление, которое можно приложить к мембране, определяется ее

собственными характеристиками. При слишком высоком давлении мембрана может разорваться, забиться присутствующими в воде примесями или пропускать слишком большое количество растворенных солей.

Давление, создаваемое насосом высокого давления, превышает осмотическое давление соленой воды относительно пресной. Благодаря этому пресная вода просачивается через полупроницаемую мембрану. Чтобы предотвратить накопление соли вблизи мембраны, насос должен постоянно прокачивать по трубам соленую воду. На практике трубы должны иметь очень малый диаметр, и поэтому установку приходится изготавливать из многих тысяч труб.

Обратный осмос обычно используется в системах получения воды для фармацевтических целей в следующих случаях:

- перед установками ионного обмена для снижения расхода кислоты и щелочи, необходимой для регенерации;
- для получения воды очищенной, и как подготовительный шаг перед дистилляцией для получения воды для инъекций;
- как конечный этап для получения воды для инъекций (двухступенчатый осмос).

#### 1.5.6. Электродеионизация

Электродеионизация воды (ЭДИ) - один из самых современных и экономически выгодных методов непрерывной глубокой очистки воды. Для эффективной работы рекомендуется использовать установки электродеионизации воды после начального обессоливания воды на установках обратного осмоса.

Электродеионизация — это метод глубокой очистки воды. В качестве источника энергии она использует постоянный электрический ток. Принцип

работы электродеионизатора построен на одновременном протекании следующих процессов:

Электродиализ. Под действием постоянного электрического поля ионы металлов и кислотных остатков движутся к электродам с противоположным зарядом и через ионселективные мембраны отводятся в зону концентрата.

Ионный обмен. Пространство между мембранами заполнено смесью катионитов и анионитов. Ионы растворенных в воде солей поглощаются ионообменной смолой, то есть замещаются анионами гидроксидов и катионами водорода.

Регенерация. Под действием электрического тока диссоциированная вода восстанавливает обменную способность смол.

Первые эксперименты по осуществлению процесса непрерывной электродеионизации были осуществлены в конце 1950-х годов. Однако до внедрения процесса в промышленных масштабах потребовалось почти тридцать лет (до конца 1980-х годов), после того как возобновился интерес к поискам методов получения ультрачистой воды, альтернативных системам ионного обмена. Процесс непрерывной электродеионизации используется главным образом для производства ультрачистой воды, обладающей электрическим сопротивлением в диапазоне от 8 до 17 МОм непосредственно из воды с общим солесодержанием 1 - 20 мг/л. Поэтому наиболее распространенным сырьем для процесса электродеионизации является вода, очищенная с помощью установок обратного осмоса, т.е. обратноосмотический пермеат.

## 1.6 Емкостная деионизация воды

В последние несколько лет в развитых странах стал интенсивно разрабатываться метод емкостной деионизации воды. ЕДВ является весьма эффективным методом обессоливания солоноватой и морской воды. В



установке ЕДВ поток опресняемой воды прокачивается между двумя пористыми углеродными электродами с высокой площадью удельной поверхности (УП) 300–2500 м<sup>2</sup>/г, например, активированными угольными электродами (АУЭ), между которыми задается разность потенциалов >1.2 В.

Ионы и другие заряженные частицы электростатически адсорбируются и удерживаются на внутренней поверхности электрода противоположного знака. Отрицательный электрод адсорбирует катионы, а положительный электрод адсорбирует анионы. Таким образом, происходит зарядение двойного электрического слоя (ДЭС), аналогично тому, как это имеет место в двойнослойных конденсаторах (ДСК).

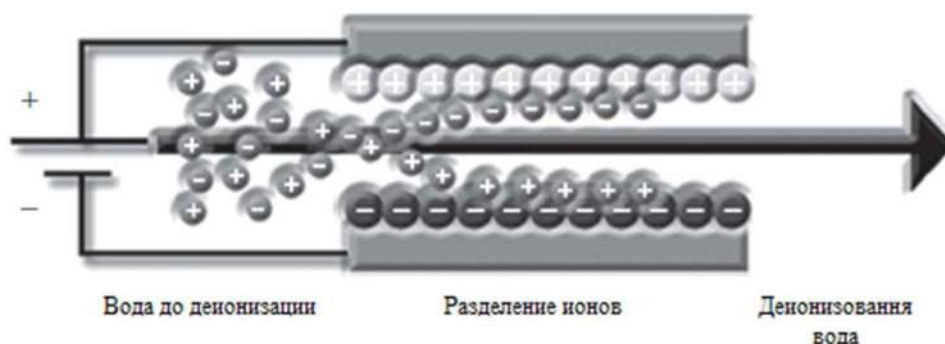


Рисунок 3 – Схематическое изображение ЕДВ.

В конечном итоге поверхность электродов становится насыщенной ионами и должна быть регенерирована. Это осуществляется размыканием электрической цепи или переполюсовкой. При этом происходит десорбция ионов из электродов и из системы, и образуется более концентрированный поток раствора. Емкостная опреснительная установка (ЕОУ), состоящая, как минимум, из двух электрохимических ячеек, в целом работает непрерывно, при том, что каждая из ячеек часть времени работает как деионизационная, а другая в этот же период времени – как концентрационная. В итоге получаются два продукта: деионизованная вода и концентрат, который в принципе может быть использован в народном хозяйстве. ЕОУ только начинают применяться в высокоразвитых странах для опреснения морской воды и для получения

чистой воды для бытовых нужд. На практике в деионизационную ячейку подается около 80% опресняемого раствора, а остальная часть подается в регенерационную ячейку, т.е. в ячейку для концентрирования раствора.

В настоящее время количество опубликованных статей по ЕДВ растет практически по экспоненте. Хотя концепция опреснения воды с использованием пористых электродов и с циклическим процессом заряжения и разряжения датируется 1960-ми гг., термин “емкостная деионизация” имеет гораздо более недавнее происхождение в первой публикации Фармера и др. в материалах конференции 1995 г. Общность между процессами в ЕДВ и ДСК подтверждается и тем фактом, что одни и те же угольные электроды могут использоваться в обеих этих системах.

#### 1.6.1 Преимущества и недостатки метода ЕДВ

Основным преимуществом ЕДВ является самый низкий расход энергии, составляющий примерно одну треть от главного конкурирующего метода – обратного осмоса, который в настоящее время в основном применяется в промышленности. В таблице 3 приведены величины удельного расхода энергии для основных методов опреснения воды.

В [23] установлено, что измеренная для ЕДВ энергия удаления соли приближается к термодинамическому минимуму для опреснения таких концентрированных растворов, как морская вода. У метода емкостной деионизации воды есть следующие существенные преимущества перед другими методами очистки воды:

- 1) низкие эксплуатационные расходы, которые составляют приблизительно одну треть от соответствующих эксплуатационных расходов для обратного осмоса;
- 2) длительная циклируемость материалов электродов;

- 3) химически стабильные компоненты исключают введение инородных материалов в обрабатываемый поток;
- 4) ЕДВ может работать при разных уровнях удаления ионов и получения чистой воды;
- 5) минимальная забивка пор осадком;
- 6) очень высокая потенциальная наукоемкость ЕДВ, на основе которой можно прогнозировать существенный рост эффективности этого метода в ближайшие годы.

У ЕДВ имеется следующий основной недостаток: необходимость создания новых конструкций для установок ЕДВ высокой производительности. Однако, этот недостаток является временным на первой стадии создания крупномасштабных установок.

Таблица 3 – Величины удельного расхода энергии для основных методов опреснения воды

Метод опреснения воды	Удельный расход энергии, кВт ч/м <sup>3</sup> воды
Многоступенчатая дистилляция	10–58
Обратный осмос	2–6
Электродиализ	0.4–8.7
Емкостная деионизация воды	0.1–2.03

Огромное значение метода ЕДВ в качестве определяющего класса технологий опреснения было показано в принципиальной статье большого количества признанных авторитетов в области опреснения воды [24]. В [25] были сопоставлены два режима работы установки ЕДВ в сравнимых условиях: при постоянном напряжении (CV) и при постоянном токе (CC). Более высокое общее напряжение элемента в режиме CV приводит к более быстрой адсорбции соли при заданном времени деионизации по сравнению с режимом

СС. Однако, с другой стороны, режим СС потреблял примерно на 26–30% меньше энергии, чем потребляется в режиме CV по обоим критериям, но эффективности заряжения в режимах СС и CV были близки между собой. Полученные результаты показывают, что на практике оптимальные адсорбционная емкость по соли и энергопотребление в ЕДВ могут быть достигнуты путем сочетания обоих режимов.

## 1.6.2 Различные модификации ЕДВ

### 1.6.2.1 Мембранная емкостная деионизация воды

Метод мембранной емкостной деионизации можно рассматривать как одну из модификаций ЕДВ. В этом случае анионообменная мембрана контактирует с положительно заряженным электродом, а катионообменная мембрана контактирует с отрицательно заряженным электродом. Между обеими мембранами находится пористый сепаратор (или спейсер), в порах которого содержится прокачиваемый водный раствор. Анионообменная мембрана предотвращает транспортирование катионов к аноду, в то время как катионообменная мембрана делает практически невозможным перенос анионов к катоду. Это обеспечивает более полное разделение катионов и анионов в ячейке МЕДВ (рисунок4). В некоторых работах по МЕДВ используется только одна ионообменная мембрана – катионообменная или анионообменная.

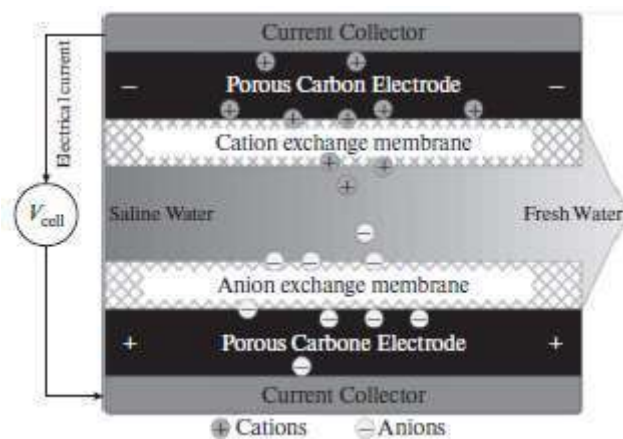


Рисунок 4 – Схематическое изображение установки МЕДВ

В случае использования в классических безмембранных установках ЕДВ угольных электродов с высокой площадью удельной поверхности, имеет место достаточно хорошее разделение противоположно заряженных ионов вследствие заряжения ДЭС внутри пор электродов. С другой стороны, ионообменные мембраны (ИОМ) в установках МЕДВ повышают гидродинамическое сопротивление, что приводит к увеличению расхода энергии. Это является недостатком метода МЕДВ по сравнению с ЕДВ, хотя в каждом конкретном случае нужно учитывать положительное и отрицательное влияние обоих вышеперечисленных факторов.

ЕДВ имеет серьезную проблему на этапе регенерации. Это происходит, когда электрод насыщается противоположно заряженными ионами, в этот момент этап очистки останавливается и начинается регенерация путем переполюсовки, т.е. задания противоположных знаков электродов, чтобы начать процесс десорбции ионов из электрода в объемную жидкость. Как только электрический потенциал на электроде изменит свою полярность, он будет десорбировать адсорбированные ионы, но в то же время притягивать и адсорбировать противоположно заряженные ионы из объемной жидкости. Фактически десорбция и адсорбция ионов происходят одновременно на этом этапе. Это вызывает неполную регенерацию электродов, приводящую к

истощению их адсорбционной способности, и более длительному времени регенерации и вызывает накопление остаточных ионов, блокирующих путь других ионов во время следующего этапа очистки. Для преодоления этих проблем и был разработан метод МЕДВ. Как отмечалось выше, наименьшие энергозатраты ЕДВ по сравнению с другими опреснительными методами в первую очередь обусловлены тем, что на стадии разряда (регенерации) энергия возвращается в установку и тем самым частично компенсирует энергозатраты на стадии заряда (деионизации). Этот же энергетический механизм относится и к МЕДВ.

Исследование показало, что скорость обессоливания МЕДВ может быть увеличена путем введения активирующих углеродных волокон (АУВ) в отделение сепаратора ячейки. Эти результаты подчеркивают необходимость пересмотра и модификации существующих конструкций сепараторного отсека МЕДВ.

#### 1.6.2.2 ЕДВ с редокс-реакциями на пористых электродах

Емкостная деионизация, которая зависит от электростатической адсорбции ионов и других заряженных частиц, и определяется емкостью ДЭС пористых электродов под воздействием электрического потенциала, может быть усилена химическим присоединением фиксированных заряженных групп к пористым электродам за счет псевдоемкости Фарадеевских реакций поверхностных групп (ФаЕДВ). Недавно было продемонстрировано, что дальнейшее повышение степени деионизации и снижение энергозатрат может быть достигнуто путем функционализации поверхности электродов окислительно-восстановительными полимерами, в которых заряд на электродах может модулироваться посредством Фарадеевских реакций.

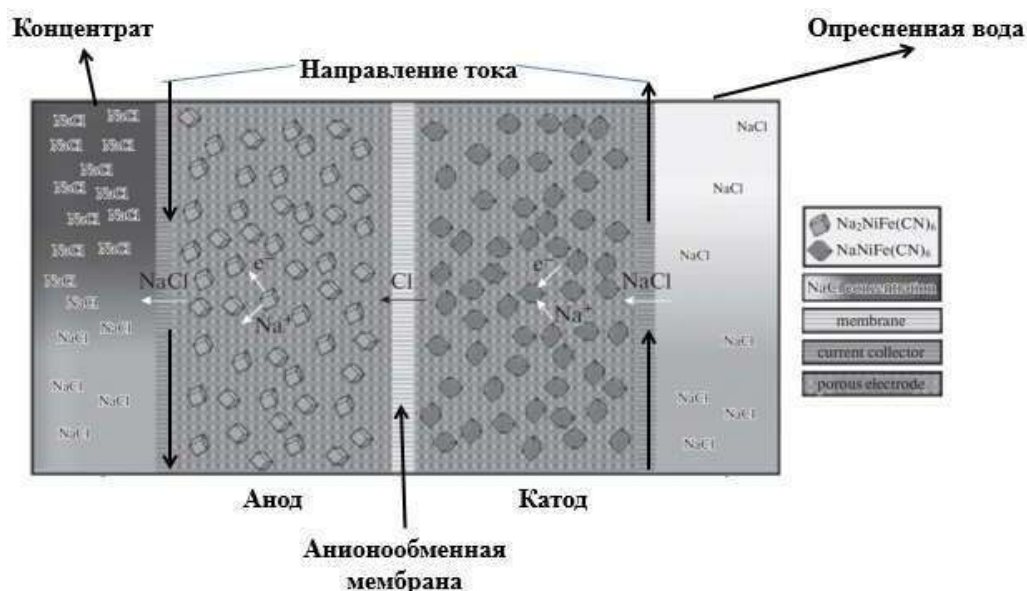


Рисунок 5 – ЕДВ с редокс-реакциями на пористых электродах

Интересным вариантом ЕДВ является обратимая **катионная интеркаляционная деионизация воды (КИЕДВ)**. Этот вариант является частным случаем ЕДВ с редокс-реакциями на пористых электродах. В установке КИЕДВ используются пористые электроды, в которых происходит обратимая окислительно-восстановительная интеркаляция катионов. Суммарная емкость электродов складывается из pseudocapacity этой окислительно-восстановительной реакции и емкости ДЭС. Пseudocapacity намного больше емкости ДЭС, поскольку при этом в процессе участвует весь объем электрода, а не только его внутренняя поверхность, как для емкости ДЭС. Поэтому полная емкость таких интеркаляционных электродов намного больше, чем емкость ДЭС. В результате метод КИЕДВ обеспечивает опреснение богатых солями водных ресурсов с высокой регенерацией воды и низким потреблением энергии.

### 1.6.2.3 ЕДВ с проточными электродами



Другой разновидностью метода ЕДВ является **ЕДВ с проточными электродами (ПЕДВ)**. В качестве проточного электрода обычно используется суспензия из частиц высокодисперсного углеродного материала (часто это активированный уголь (АУ) в водном электролите). Установка ПЕДВ обеспечивает непрерывную деионизацию и высокую эффективность обессоливания. Еще одним преимуществом ПЕДВ является способность деионизировать воду с высокой соленостью, в том числе морской воды. Для достижения эффективной системы ПЕДВ с низким энергопотреблением требуется проточный электрод с высокой емкостью и низким электрическим сопротивлением. Для разработки высоко эффективного проточного электрода следует проводить исследования с учетом пористых углеродных материалов, проводящих добавок и электролитов, составляющих проточный электрод.

В альтернативных конструкциях ПЕДВ используются химически модифицированные проточные электроды, а также электроды с введенными в них наночастицами и могут быть применены ионоселективные покрытия.

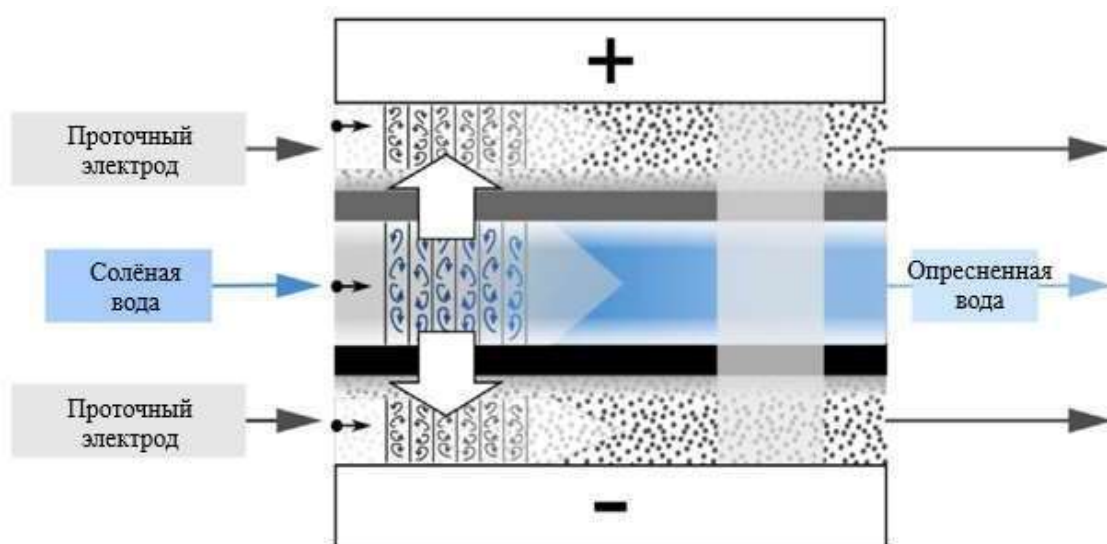


Рисунок 6 – ЕДВ с проточными электродами

#### 1.6.2.4 МЕДВ с проточными электродами

Следующим шагом в усовершенствовании ЕДВ явилось создание сложной установки, содержащей проточные электроды, а также анионообменную и катионообменную мембрану, т.е. сочетающую ПЕДВ и МЭДВ. Такая установка сочетает в себе преимущества как ПЕДВ, так и МЭДВ, т.е. высокую удельную производительность получения чистой воды и высокую степень ее деионизации.

### 1.6.3 Влияние пористой структуры электродов

Согласно классификации М.М. Дубинина микропоры имеют радиусы, меньшие 2 нм, мезопоры имеют радиусы в интервале от 2 до 50 нм, а радиусы макропор более 50 нм. Известно, что при использовании толстых угольных электродов целесообразно подбирать электроды с достаточной макропористостью, потому что именно макропоры обеспечивают повышенную гидродинамическую проницаемость пористых электродов для потока жидкости. В ряде работ в качестве основы электродов применяли мезопористые угли. Эти электроды показали высокую электросорбционную способность. Также были испытаны углеродные материалы с иерархической пористой структурой, имеющей несколько четких максимумов на дифференциальной кривой распределения пор по размерам. Эти материалы чаще всего получают на основе активированных углеродных тканей или губок, состоящих из пучков углеродных нанотрубок.

В принципе поры в каждом максимуме несут свою функцию. Микропоры обеспечивают получение максимальной площади удельной поверхности, а значит и высокую электросорбцию за большие ее времена, мезопоры обеспечивают электросорбцию за меньшее время (т.е. более быстрый процесс электросорбции), а макропоры обеспечивают хорошую гидродинамическую проницаемость. Кроме того, углеродные электроды с иерархической структурой обладают повышенной электропроводностью.

#### 1.6.4 Влияние на ЕДВ типа углеродных материалов

В качестве основы для электродов ЕДВ, также, как для электрохимических суперконденсаторов, применяются самые разнообразные высокодисперсные углеродные материалы (ВДУМ): активированные угли, активированные углеродные волокна, активированные углеродные ткани, сажи, углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна, графены, аэрогели и др. Наиболее дешевыми и наиболее распространенными из них являются АУ, АУТ и АУВ. Величины площади удельной поверхности этих материалов в большинстве случаев находятся в интервале от нескольких сотен м<sup>2</sup>/г до ~3000 м<sup>2</sup>/г. АУ отличаются максимальным диапазоном размеров пор от долей нанометра до 100 мкм. Они могут иметь разное соотношение объема микропор и мезопор. Как было сказано ранее, с точки зрения достижения максимальной электросорбции ионов основную роль играют микропоры, а с точки зрения кинетики электросорбции – мезопоры, наличие макропор важно для облегчения гидродинамического потока воды через электроды

Во многих работах в качестве основы для электродов ЕДВ использовали углеродные нанотрубки и нановолокна. Характерной особенностью этих углеродных наноматериалов является регулярность их структуры, обеспечивающая высокую электропроводность. В основном УНТ обладают мезопористой структурой.

Следует иметь ввиду, что одностенные УНТ, обладающие наибольшей площадью удельной поверхности и лучшими электрохимическими характеристиками по сравнению с многостенными УНТ, в настоящее время еще довольно дорогие.

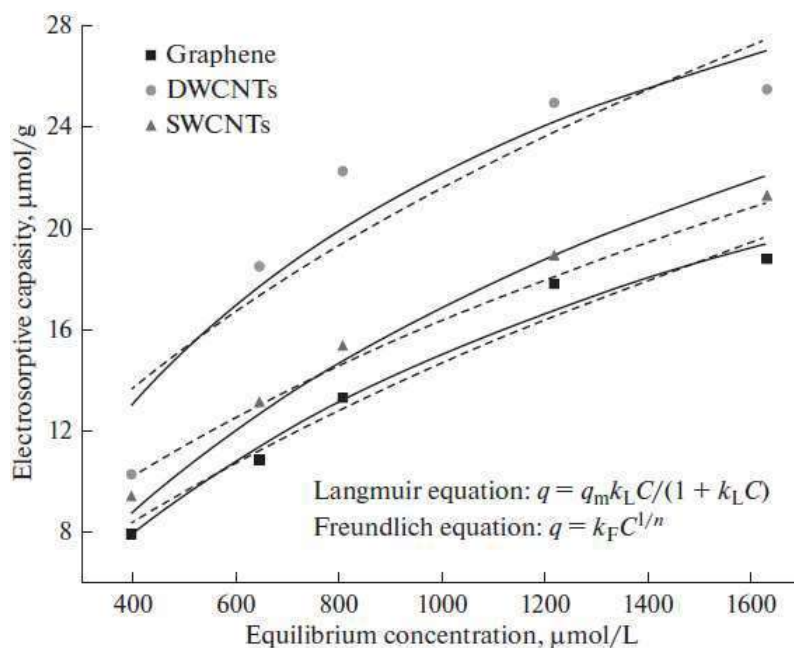


Рисунок 7 – Зависимость электросорбционной емкости от равновесной концентрации для графена и различных УНТ

Последние годы характеризуются бурным развитием разработок графенов – нового класса углеродных наноматериалов. Графены, применяющиеся в различных электрохимических устройствах, представляют из себя порошки, обладающие на наноуровне агломератами или стопками из прилипающих друг к другу единичных слоев графена.

В [26] было показано, что графеновый гель является очень хорошим материалом для ЕДВ из-за его высокой УП и трехмерной структуры.

#### 1.6.5 Применение ЕДВ на практике

Хотя энергетические затраты и стоимость емкостной деионизации воды намного ниже, чем у других опреснительных методов (обратного осмоса, электродиализа и др.), в настоящее время эра крупномасштабного применения большого количества мощных установок ЕДВ еще не наступила. Причина этого состоит в том, что для этого необходимо потратить большие деньги для создания принципиально нового оборудования по сравнению с

оборудованием крупнотоннажных заводов для обратного осмоса, которые давно функционируют во многих странах. Тем не менее, в разных странах уже созданы и функционируют опреснительные установки на ЕДВ, пока уступающие по производительности наиболее мощным заводам для обратного осмоса.

Одним из ведущих разработчиков емкостных систем деионизации воды является компания CDT Systems, Inc. (Даллас, Техас, США). CDT Systems посвящена исключительно коммерциализации CDT. Она имела свою первую демонстрацию на заводе в Карлсбаде, штат Калифорния, были подписаны контракты на поставку систем в штат Аризона и в Иорданию для очистки муниципальной воды. Были также заключены контракты с Asea Brown Boveri (ABB, Norwalk, CT) на 31 млрд долларов и с компанией Air Water, Inc. (Осака, Япония), занимающейся экологическим оборудованием и услугами, стоимостью 1.8 миллиарда долларов.

Производятся также компактные установки ЕДВ для частного потребления в коттеджах для очистки воды из озер и рек, расположенных вдали от населенных пунктов. Эти установки работают при температурах в диапазоне от 5 до 60°C в условиях повышенной мутности питательной воды с минимальным вмешательством оператора. Эта технология является экологически чистой благодаря низкому энергопотреблению и минимальному потреблению химикатов, что позволяет любой невозобновляемой воде безопасно возвращаться в экосистему.

Следует отметить, что наиболее широко исследуемым применением для емкостной деионизации воды является опреснение солоноватых вод для производства питьевой или сельскохозяйственной воды, а также для очистки сточных вод различных промышленных предприятий. По сравнению с наиболее распространенными технологиями опреснения, такими как обратный осмос, современные системы ЕДВ потребляют значительно меньше

энергии для опреснения при низких уровнях концентрации соли в питательной воде.

### Заключение

Ожидается, что население мира будет расти, создавая огромные потребности в водоснабжении. Другие последствия, связанные с изменением климата, также должны быть устранены в целях поддержания водоснабжения. На основе поднятых в данном реферате проблем становится понятно, что следует учитывать и придавать равное значение как управленческому, так и технологическому подходам. Потому что совокупные выгоды от двух различных подходов могут дополнять друг друга во многих отношениях.

Можно подчеркнуть, что технологии опреснения и повторного использования воды становятся рубежами, демонстрирующими огромный потенциал эффективного использования нарушенных и засоленных источников воды. Однако вопросы, связанные с энергетикой и затратами, должны решаться с помощью инновационных, энергоэффективных и экономически эффективных технологий, которые являются социально приемлемыми и экологически чистыми.

Рассмотрена литература по емкостной деионизации воды. ЕДВ – это новый метод опреснения воды, заключающийся в прокачке деионизуемой воды между высокодисперсными углеродными электродами, между которыми задается определенная разность потенциалов. ЕДВ требует гораздо меньших энергетических затрат по сравнению с другими опреснительными методами. Рассмотрены различные модификации ЕДВ: мембранная емкостная деионизация с катионообменной и анионообменной мембраной, ЕДВ с редокс-реакциями на электродах, ЕДВ с проточными электродами, мембранная емкостная деионизация с проточными электродами.

В результате многих исследований было показано, что технологии ЕДВ и МЕДВ обладают огромным потенциалом в области опреснения, а также большой наукоемкостью, и поэтому на это направлено большое количество

исследований. Обладая самым низким энергопотреблением и наибольшим потенциалом рекуперации энергии, метод ЕДВ может обеспечить лучшие технологии для опреснения воды определенных типов.

#### Список литературы

1. Macedonio F., Drioli E., Gusev A.A., Bardow A., Semiat R., Kurihara M. Efficient technologies for worldwide // Chem Eng Process, No. 51, 2012. pp. 2-17.
2. Rijsberman F. Water scarcity: fact or fiction? // Agric Water Manag, No. 80(1), 2006. pp. 5-22.
3. Damkjaer S., Taylor R. The measurement of water scarcity: defining a meaningful indicator // Ambio, No. 15, 2017. pp. 1-9.
4. J C. A re-assessment of indicators of national water scarcity // Water Int, No. 33, 2008. pp. 5-18.
5. Iglesias A., Garrote L., Flores F., Moneo M. Challenges to manage the risk of water scarcity and climate change in the Mediterranean // Water resour Manag, No. 21, 2207. pp. 775-788.
6. R C. The water energy nexus e natural resources Defense Council // Southwest Hydrol, No. 1, 2007. pp. 16-18.
7. Hall M., West J., Sherman B., Lane J., de Haas D. Longterm trends and opportunities for managing regional water supply and wastewater greenhouse gas emissions // Environ Sci Technol, No. 45, 2011. pp. 5434-5440.
8. M E. Sydney water sector change and industrial water management // J Account Org Change, No. 5, 2009. pp. 277-293.
9. El Saliby I., Okour Y., Shon H., Kandasamy J., Kim I. Desalination plants in Australia, review and facts // Desalination, No. 247, 2009. pp. 1-4.



10. Kumar M., Singh O. Market instruments for demand management in the face of scarcity and overuse of water in Gujarat, Western India // Water Policy, No. 3, 2001. pp. 387-403.
11. Slaví'kova' L., Voja'ček O., Smejkal T. Artificial shortage of surface water: how can water demand management mitigate the scarcity problem? // Water Environ J, No. 31, 2017. pp. 12-19.
12. D M. A comprehensive assessment of water management in agriculture // International Water Management Institute (IWMI), Colombo, 2007.
13. VG G. Energy and water autarky of wastewater treatment and power generation systems // Renew Sustain Energy Rev, No. 45, 2015. pp. 52-68.
14. VG G. Desalination and sustainability—an appraisal and current perspective // Water Res, No. 89, 2016. pp. 87-106.
15. VG G. Energy consumption and recovery in reverse osmosis // Desalin Water Treat, No. 36, 2011. pp. 239-260.
16. Sharma B., Smakhtin V. Potential of water harvesting as a strategic tool for drought mitigation // International Water Management Institute (IWMI), Colombo, 2006.
17. Angelakis A., Gikas P. Water reuse: overview of current practices and trends in the world with emphasis on EU states // Water Util J, No. 6, 2014. pp. 67-78.
18. Madwar K., Tarazi H. Desalination techniques for industrial wastewater reuse // Desalination, No. 152, 2003. pp. 325-332.
19. P D. Water recycling via managed aquifer recharge in Australia // Boletín Geológico y Minero, No. 120, 2009. pp. 121-130.
20. GW M. Integrated concepts in water reuse: managing global water needs // Desalination, No. 187, 2006. pp. 65-75.

21. Fast S., Gude V., Truax D., Martin J., Magbanua B. A critical evaluation of advanced oxidation processes for emerging contaminants removal // Environ Process, No. 4, 2017. pp. 283-302.
22. RW B. Membrane technology and applications // McGraw Hill, NY USA, 2000.
23. M A. Flow through capacitor basics // Separation and Purification Technology, No. 262, 2001.
24. Biesheuvel P.M., Bazant M.Z., Cusick R.D., Hatton T.A., Hatzell K.B., Hatzell M.C., Liang P.L., Porada S., Santiago J.G., Smith K.C., et al. Capacitive Deionization-defining a class of desalination technologies // Applied Physics, 2017. P. 19.
25. Kang J., Kim T.J.J.K., Yoon J. Comparison of salt adsorption capacity and energy consumption between constant current and constant voltage operation in capacitive deionization // Desalination, 2014. P. 52.
26. Ma J., Wang L., Yu F. Water-enhanced performance in capacitive deionization for desalination based on graphene gel as electrode material // Electrochemical Acta, 2008. P. 40.
27. Вольфкович Ю.М. Емкостная деионизация воды (Обзор) // Электрохимия, 2020. pp. 20-55.
28. Электродеионизация [Электронный ресурс] // <https://diasel.ru/elektrodeionization/>: [сайт].
29. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. Москва: Химия, 1978.

## **Композитные плазмонные наноструктуры на основе золота и органокремнезема**

Шишмакова Елена Михайловна

### **Введение**

На сегодняшний день весьма перспективными функциональными объектами являются плазмонные композитные наночастицы (КНЧ) со структурой ядро–оболочка на основе золота или серебра. При этом КНЧ может представлять собой металлическое ядро с кремнеземной оболочкой, либо иметь «инвертированную» структуру, т.е. кремнеземное ядро и металлическую оболочку.

Варьирование размера металлического ядра или толщины оболочки позволяет настраивать положение локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) таких КНЧ, что делает их привлекательными объектами для решения практических задач как фотоники и оптоэлектроники, так и медицины [1–4].

В отличие от классического способа формирования кремнеземного ядра (оболочки) на основе тетраалкоксисиланов в целом ряде случаев более перспективно применение функционализированных триалкоксисиланов, в первую очередь, –  $\gamma$ -меркаптопропилтриметоксисилана (МПТМС) [5].

Дополнительные возможности открываются при использовании в качестве ядер плазмонных КНЧ анизотропных частиц на основе МПТМС, например, тороидальной формы, формирование которых впервые продемонстрировано в работе [6]. Для таких композитных структур должен наблюдаться не только существенный (вплоть до среднего ИК-диапазона) батохромный сдвиг полосы ЛППР, но и значительное усиление электромагнитного поля вблизи их поверхности.

В связи с широкой применимостью и востребованностью плазмонных КНЧ весьма актуальной для исследователей становится проблема разработки

более эффективных методов синтеза и улучшения оптических характеристик структур на основе золота и органокремнезема.

### Обзор литературы

#### Явление локализованного поверхностного плазмонного резонанса

В последние десятилетия большое внимание исследователей уделяется разработке способов получения функциональных наночастиц (НЧ) на основе благородных и переходных металлов, неметаллов, оксидов, а также композитных структур различной природы. Такие частицы находят широкое применение при создании новых катализаторов, в оптоэлектронике, медицине, биохимии, наносенсорике и т.д. [1–4,7,8].

В настоящее время интенсивно развиваются исследования в области коллоидно-химического синтеза наночастиц на основе золота и серебра. Уникальные физико-химические свойства НЧ обусловлены способностью металла поглощать излучение с определенной длиной волны.

Основным отличительным оптическим свойством таких наночастиц, вызывающим интерес у исследователей, является наличие локализованного поверхностного плазмонного резонанса, а также возможность его тонкой «настройки» на нужную длину волны [9, 10].

Явление ЛППР обусловлено совпадением собственной частоты колебаний электронов проводимости в наночастицах металла с частотой падающего излучения [11]. При воздействии электромагнитной световой волны на металлические НЧ электроны проводимости начинают смещаться относительно положительно заряженных ионов кристаллической решетки металла. Этот сдвиг носит коллективный характер, и движение электронов согласовано по фазе. Смещение электронов создает вблизи поверхности частицы нескомпенсированные заряды. Впоследствии возникает соответствующая возвращающая сила, величина которой прямо пропорциональна величине смещения. Таким образом, электроны начинают совершать когерентные колебания в осциллирующем внешнем поле, которые

и называются поверхностным плазмоном [12]. Поэтому можно утверждать о наличии собственной частоты коллективных колебаний подвижных электронов проводимости металлической НЧ.

Поскольку поверхностные плазмоны представляют собой электромагнитные волны, распространяющиеся и локализованные строго вдоль границы раздела металл – диэлектрик (вакуум), как следствие, они оказываются чувствительны даже к незначительным изменениям граничных условий, например, к процессу адсорбции молекул на поверхности металлических наночастиц. Данное свойство позволяет использовать явление поверхностного плазмона для обнаружения сверхмалых концентраций соединений различной природы.

Первая теория, количественно описывающая явление поверхностного плазмонного резонанса и объясняющая красный цвет коллоидных растворов наночастиц золота, была написана Ми в 1908 году [13]. Основанием для теории послужило точное решение уравнений Максвелла для плоской электромагнитной световой волны, которая взаимодействует с небольшой сферой, обладающей аналогичной металлу макроскопической диэлектрической константой, зависящей от частоты. Данная теория описывает эффекты, характерные для сферических НЧ произвольных размеров.

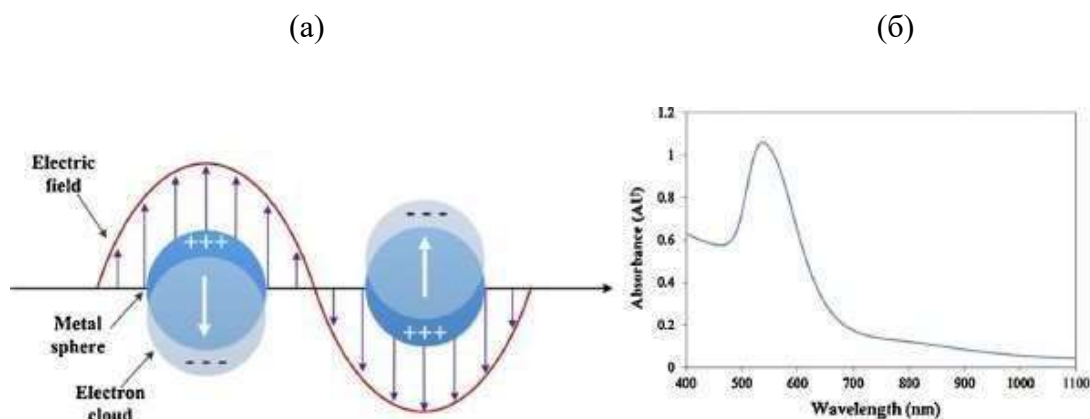
Оптические свойства наночастиц несферической формы, например, наностержней и нанопризм, несколько сложнее по своей сути, поскольку возвращающая сила, действующая на свободные электроны, весьма чувствительна к кривизне поверхности частицы. В зависимости от формы наночастиц значительно изменяется частота их поверхностных плазмонов. Таким образом, форма НЧ является одним из наиболее важных факторов в определении положения спектральной линии плазмонного резонанса. Для несферических частиц был предложен метод Т-матрицы Уотермана [14].

Согласно литературным данным (см. [15]) в случае совпадения частоты колебаний падающего излучения с собственной частотой колебаний

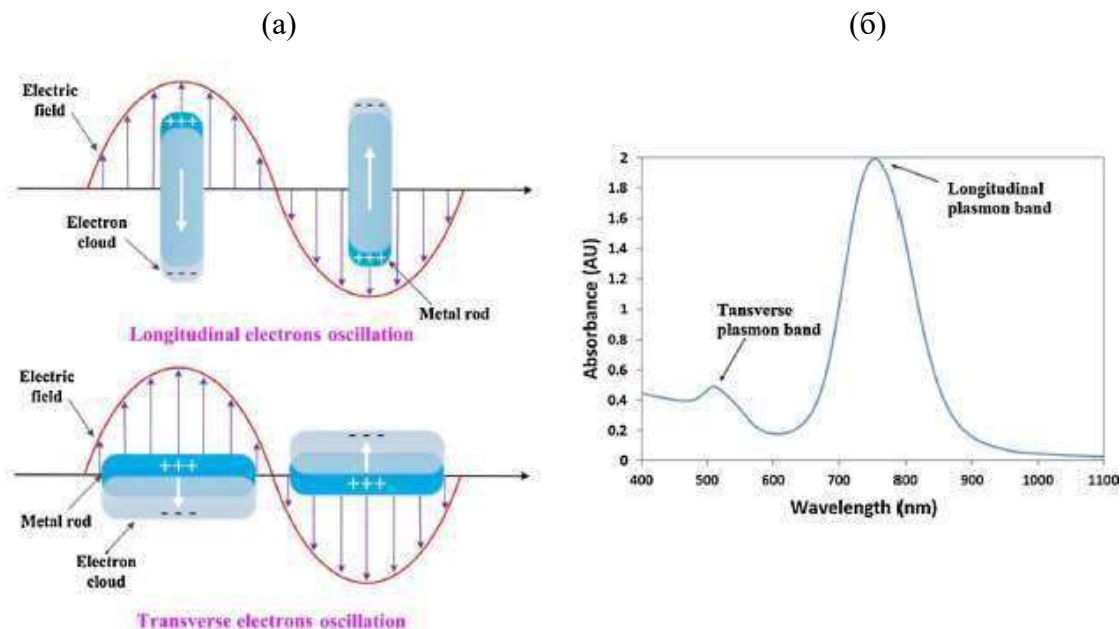
электронов проводимости возникает оптический резонанс, приводящий к резкому усилению электромагнитного поля вблизи поверхности частицы и увеличению сечения экстинкции. В результате в спектрах поглощения света появляется один или несколько пиков (полос поглощения или полос ЛППР) [16].

Количество и положение полос ЛППР в спектрах экстинкции плазмонных наноструктур определяются природой металла, зависят от формы и размера наночастиц, от диэлектрических свойств среды. Положение полосы ЛППР можно «настраивать» на определенную длину волны, изменяя размер, форму и структуру частиц [17]. С увеличением размеров плазмонных НЧ возрастает интенсивность полосы поглощения, наблюдается уширение пика ЛППР и его батохромный сдвиг [18].

Число пиков в спектрах поглощения плазмонных наночастиц зависит от характера разделения зарядов в процессе возбуждения плазмонов. В небольших частицах сферической формы под действием электромагнитного излучения происходит образование диполя (рис. 1). Для частиц благородных металлов с диаметром ядер порядка 10–100 нм полоса ЛППР наблюдается в видимой и ближней инфракрасной области спектра. Положение ЛППР для сферических наночастиц золота варьируется в узком диапазоне длин волн 520–580 нм с ростом диаметра частицы [10].



**Рисунок 1.** Схематическое изображение явления ЛППР для сферической наночастицы металла [19] (а). Положение полосы ЛППР для золотых наносфер [20] (б).



**Рисунок 2.** Схематическое изображение явления ЛППР для стержневидных НЧ (а) и положение полосы ЛППР для золотых наностержней (б): продольный и поперечный плазмон, соответствующие колебаниям электронов вдоль продольной (рис.2а сверху) и поперечной оси (рис.2а снизу) стержня [20].

По мере укрупнения частиц увеличивается вероятность появления таких систем разделенных зарядов, как квадруполь и мультиполи, что приводит к появлению дополнительных полос ЛППР в спектрах экстинкции. Стержневидные наночастицы обладают двумя полосами ЛППР, что соответствует образованию двух диполей, колеблющихся в разных направлениях: вдоль и поперек оси стержня (см. рис. 2). Варьирование геометрических параметров таких частиц приводит к изменению частот возбуждения продольного и/или поперечного плазмона, что влияет на положение полос ЛППР [9].

Оптические свойства композитных плазмонных наночастиц со структурой ядро-оболочка в первую очередь определяет природа входящего в состав металла. Варьирование размера и/или формы металлического ядра, а



также толщины оболочки в инвертированных структурах (см. рис. 3) позволяет настраивать положение локализованного поверхностного плазмонного резонанса композитных наночастиц [21]. Кроме того, такое варьирование позволяет обеспечить требуемое соотношение относительных вкладов рассеяния и поглощения в спектр экстинкции наноструктур. Все это делает весьма перспективным применение плазмонно-резонансных НЧ не только при создании различных устройств наноплазмоники, но и для использования в медицине [7, 8, 21].

В настоящее время в медицине широко используются плазмонные золотые наночастицы (ЗНЧ). В частности для термолиза раковых опухолей методом плазмонной фототермической терапии в качестве термосенсибилизаторов используют различные виды ЗНЧ: наносферы, наноклетки, наностержни, нанооболочки. Такая терапия основана на способности НЧ золота конвертировать энергию электромагнитного излучения в тепло. Впервые сферические наночастицы золота диаметрами 20 и 30 нм использовали в качестве нанотермосенсибилизаторов в 2003 г [22]. Также ЗНЧ активно исследуются для терапии новообразований в качестве радиосенсибилизаторов, результативность действия которых зависит от условий облучения.

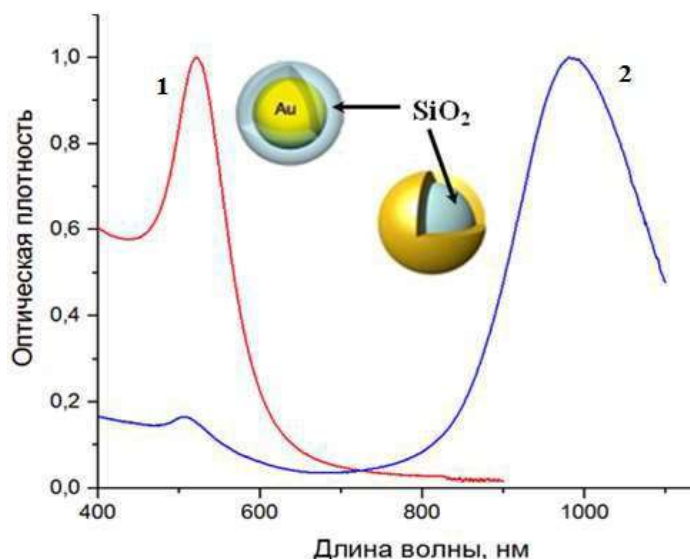
Изменение характера покрытия золотых наночастиц способно увеличить эффективность накопления в опухолевой ткани [23]. Дополнительная модификация поверхности ЗНЧ химически инертной оболочкой из кремнезема способствует снижению агрегации частиц золота в кровотоке, а также предотвращает нежелательную адсорбцию молекул на поверхности золота.

Использование полиэтиленгликоля (ПЭГ) обеспечивает агрегативную устойчивость ЗНЧ. Наночастицы золота, конъюгированные с молекулами ПЭГ, дольше циркулируют в кровотоке по сравнению с непокрытыми ЗНЧ [24]. Постепенно ПЭГ-покрытые НЧ накапливаются в ткани опухоли

благодаря повышенной проницаемости кровеносных сосудов патогенной области из-за нарушения структуры эндотелиальных клеток [25]. В работе [26] показано, что при внутривенном введении пегилированных золотых наностержней мышам с привитой меланомой удалось достичь полного разрушения опухоли методом фототермолиза.

Для эффективного проведения терапии раковых опухолей (например, импульсной лазерной гипертермии – ИЛГ) необходимо использование лазеров с длиной волны в диапазоне от 600 до 1100 нм, что соответствует терапевтическому окну прозрачности биологических тканей. В этом оптическом диапазоне поглощение света биотканью минимально, поэтому достигается максимальная глубина проникновения электромагнитного излучения [27]. В ближней ИК-области находятся два таких диапазона: в интервале длин волн 650–950 нм и 1000–1350 нм [28]. Когда плазмонные НЧ на основе золота, предварительно введенные в опухоль, подвергают воздействию лазерного излучения с длиной волны близкой или совпадающей с положением ЛППР, значительная часть поглощенного света трансформируется в тепло. Это приводит к сильному нагреванию НЧ, и, как следствие, к термолизу раковых клеток [29, 30]. В этой связи особый интерес вызывают наночастицы, максимум ЛППР которых находится в диапазоне 650–1350 нм.

Возможностью настройки ЛППР на длину волны, соответствующую «окну прозрачности», обладают как золотые наностержни, так и КНЧ с инвертированной структурой, т.е. с диэлектрическим (например, кремнеземным) ядром и металлической оболочкой (рис. 3). В качестве ядра в таких структурах могут использоваться частицы как сферической, так и анизотропной формы. Для «инвертированных» КНЧ сферической формы варьировать положение ЛППР возможно в диапазоне длин волн от 600 до более 1000 нм [8].



**Рисунок 3.** Положение ЛППР для сферических плазмонных композитных наночастиц Au–ядро/SiO<sub>2</sub>–оболочка (1) и SiO<sub>2</sub>–ядро/Au–оболочка (2).

Возможность контролировать вклады рассеяния и поглощения в спектре экстинкции сферических КНЧ из диэлектрического ядра и золотой оболочки позволяет создавать наноструктуры, которые могут одновременно использоваться при диагностике и терапии (тераностике) злокачественных новообразований [21]. Золотые нанооболочки рассеивают свет в ближней ИК-области, что позволяет анализировать биоткань методом оптической когерентной томографии, поглощение света способствует селективному разрушению клеток карциномы методом фототермии.

В работе [31] продемонстрирована возможность использования КНЧ с золотой оболочкой в качестве контрастирующих агентов диффузной оптической томографии. Результаты клинических исследований КНЧ с золотой оболочкой с использованием фототермической терапии опухолей впервые были описаны в работе [32] в 2008 г. Так же показано, что такие частицы обладают сильным двухфотонно-индуцированным сигналом фотолюминесценции, что весьма перспективно для их использования при визуализации объемных тканей.

Плазмонные КНЧ, состоящие из золотого ядра и кремнеземной оболочки также активно используются при тераностике опухолей. Такие

частицы могут обеспечивать направленную доставку лекарственных препаратов в патогенную область, если встроить целевые молекулы в кремнеземную оболочку, что значительно повысит эффективность терапии опухолей.

Возможность встраивания молекул флуорофора (красителя) в слой на основе кремнезема позволяет создавать КНЧ с интересными оптическими свойствами, так называемые нанолазеры (спазеры), что расширяет область применения таких наночастиц [5, 33–35]. Так, например, в работе [35] сообщается о перспективах использования КНЧ с красителем родамином В, встроенным в слой органокремнезема, при оптической визуализации опухолевой ткани печени мышей методами флуоресцентной и магнитно-резонансной томографии.

#### Синтез плазмонных композитных наночастиц на основе золота и органокремнезема

Композитные наноструктуры металл/кремнеземная оболочка находят широкое применение в различных областях [36–39], например в плазмонном зондировании, в фотонике. Наряду с уникальными оптическими характеристиками металлического золота интерес к созданию КНЧ во многом обусловлен такими свойствами кремнезема, как биосовместимость, оптическая прозрачность, «контролируемая» пористость [38, 39].

Общая методика формирования кремнеземной оболочки поверх металлического ядра впервые была описана Лиз-Марзаном с соавт. в 1996 г. [40] и основана на методе Штёбера, предполагающем использование тетраалкоксисиланов в качестве прекурсора [41]. Позже процесс нанесения кремнеземной оболочки известным способом Штёбера исследовали многие группы ученых [42, 36, 37]. В основном речь идет о покрытии наночастиц золота кремнеземом посредством гидролиза и поликонденсации тетраэтоксисилана  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  в щелочной среде, который, как правило,

добавляют в реакционную систему в виде спиртового раствора. В ходе реакции происходит гидролиз ТЭОС до кремниевой кислоты  $\text{Si}(\text{OH})_4$  и ее последующая поликонденсация с образованием кремнезема.

Для эффективного формирования кремнеземной оболочки в работе [40] поверхность золота предварительно покрывали монослоем связующего вещества 3-аминопропилтриметоксисилана (АПТМС). А затем покрывали тонким слоем кремнезема (с использованием силиката натрия) перед переносом в спиртовую среду, где происходило формирование плотных оболочек.

Основываясь на работе [40] был разработан упрощенный метод прямого одностадийного кремнеземного покрытия цитрат-стабилизированных НЧ золота, серебра и платины в среде этанола с дополнительным введением цитрата натрия [42, 37]. Однако данный метод требует использования значительного количества этанола [42].

Граф с соавт. предложили использовать поливинилпирролидон в качестве стабилизирующего металлические НЧ агента [36]. Данный метод имеет ряд недостатков, связанных как с необходимостью и трудностью удаления избытка молекул полимера перед переносом частиц в среду этанола, так и с образованием полидисперсных КНЧ.

Альтернативным одностадийным методом получения монодисперсных КНЧ с кремнеземными оболочками является обратная микроэмульсия [42, 43]. Метод предполагает использование токсичного растворителя циклогексана, способствующего замедлению гидролиза ТЭОС, а также больших количеств ПАВ, трудноудаляемых после синтеза. К недостаткам также можно отнести агрегативную неустойчивость системы и длительность процесса ( $\sim 24$  ч) формирования оболочки [42].

Возникла необходимость поисков более эффективных и экологически чистых способов получения КНЧ, в частности, в водных средах. За основу была взята методика, предложенная Лиз-Марзаном с соавт. [40], поскольку в работе описана технология формирования на золотой НЧ тонкого слоя кремнезема в водной среде, необходимого для повышения агрегативной устойчивости частиц при их переносе в среду этанола. Для формирования слоя кремнезема с использованием силиката натрия, обладающим низким сродством к золоту, на поверхность Au предварительно адсорбировали молекулы АПТМС. Молекулы АПТМС, содержащие аминогруппы  $-NH_2$ , имеют высокое сродство к Au, поэтому адсорбируются на его поверхности. И в то же время «свободные» группы  $-Si(OEt)_3$  являются центрами для полимеризации силанольных групп введенного в систему силиката натрия.

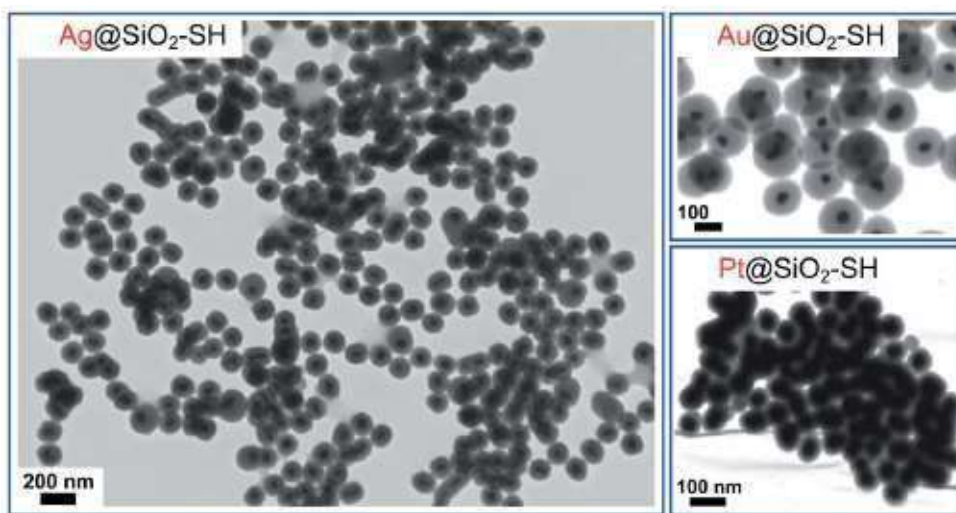
Некоторое время спустя метод Лиз-Марзана был модифицирован Мерфи с соавт. [44]. В качестве поверхностно-связующего агента золота и кремнезема использовали □-меркаптопропилтриметоксисилан, содержащий тиольные  $-SH$  группы.

Силикат натрия активно используется для формирования очень тонких слоев кремнезема, однако возникает ряд проблем, связанных с длительностью процесса (от 24 ч. до нескольких недель), с воспроизводимостью результатов [36], а также с частичной агрегацией частиц при формировании слишком тонкой оболочки [40].

В работах [45□47] продемонстрирована возможность синтеза органокремнеземной оболочки в водной среде с использованием единственного прекурсора МПТМС. Метод одностадийного синтеза значительно облегчает процесс формирования органокремнеземных оболочек и к тому же сокращает время синтеза до нескольких часов [46]. К тому же наличие в составе МПТМС тиольных групп позволяет без дополнительной стадии модификации встраивать различные молекулы в слой

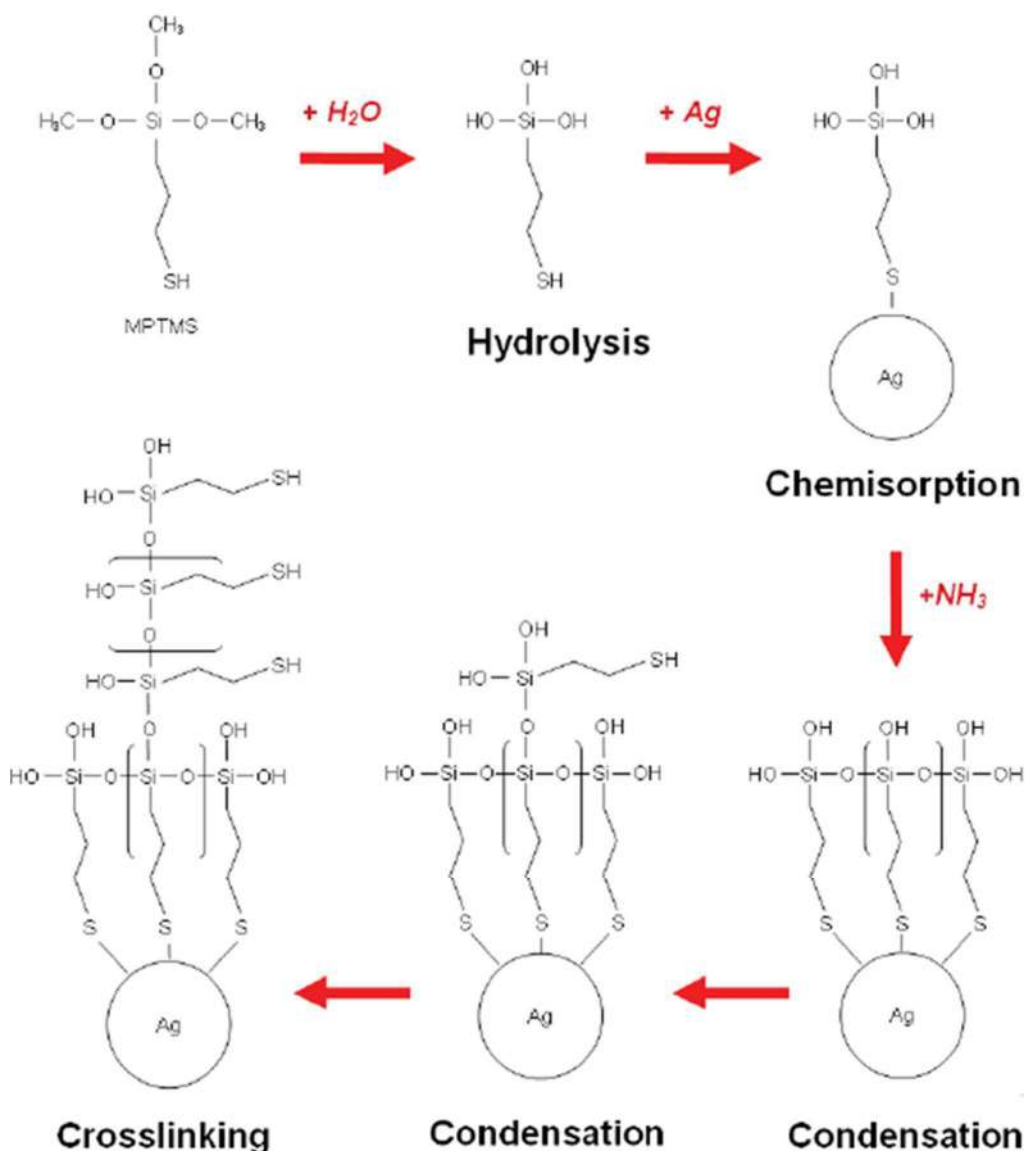
органокремнезема, что делает применение данного прекурсора весьма перспективным. К тому же высокая растворимость МПТМС в водной среде позволяет достаточно легко и быстро проводить синтез.

На сегодняшний день существует не так много исследований, посвященных формированию органокремнеземной оболочки на основе МПТМС на НЧ золота, серебра и платины, обладающих уникальными плазмонными характеристиками. Эффективная методика синтеза таких КНЧ разработана относительно недавно [5, 48]. Синтез проводили при комнатной температуре при постоянном перемешивании с использованием цитрат-стабилизированных металлических частиц-ядер и аммиака, катализирующего гидролиз и конденсацию МПТМС. Показано, что толщина оболочек зависит от времени синтеза, при этом с ростом толщины оболочки усиливается ее однородность. На рисунке 4 приведены микрофотографии, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), показывающие, что спустя всего 5 ч. после начала синтеза были сформированы монодисперсные КНЧ с толщиной оболочек 50 нм.



**Рисунок 4.** ПЭМ-изображения КНЧ с органокремнеземной оболочкой на основе МПТМС, синтезированных на основе НЧ разных металлов [5].

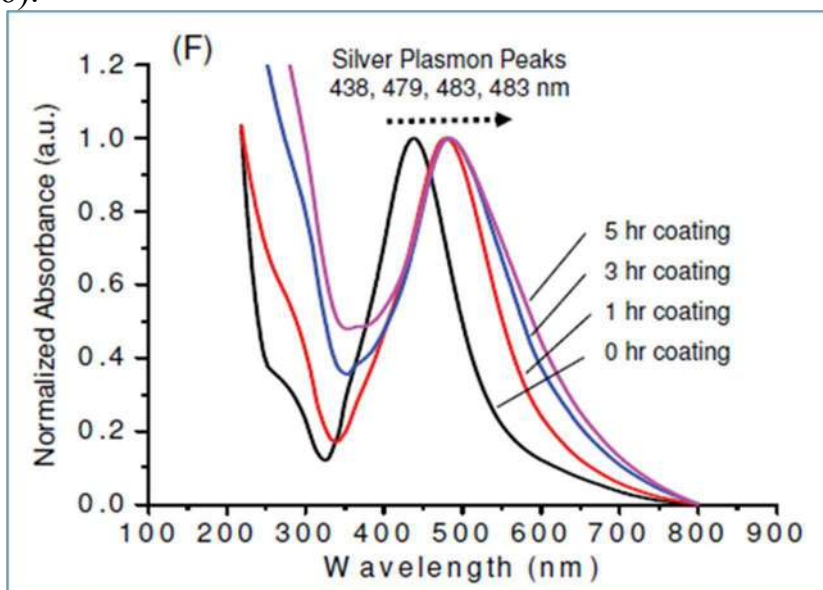




**Рисунок 5.** Хемосорбция и конденсация МПТМС на поверхности серебряных НЧ [48].

Процесс формирования органокремнеземной оболочки на основе МПТМС на наночастицах серебра приведен на рисунке 5 (сходный механизм реализуется для НЧ Au и Pt) [48]. При интенсивном перемешивании прекурсор гидролизуется в воде, после чего его смешивают с цитрат-стабилизированными НЧ металла и молекулы МПТМС хемосорбируются на поверхности металла с образованием прочных связей металл–S [49]. Далее в щелочной среде происходит конденсация и полимеризация МПТМС с образованием однородной органокремнеземной оболочки на поверхности металлических наносфер.

Появление оболочки изменяет соотношение вкладов рассеяния и поглощения в спектре экстинкции при спектрофотометрическом анализе образцов плазмонных НЧ. С ростом органокремнеземной оболочки наблюдается небольшой батохромный сдвиг полосы ЛППР и ее уширение [48] (рис. 6).



**Рисунок 6.** Изменение положения полосы ЛППР по мере увеличения толщины органокремнеземной оболочки на НЧ серебра [48].

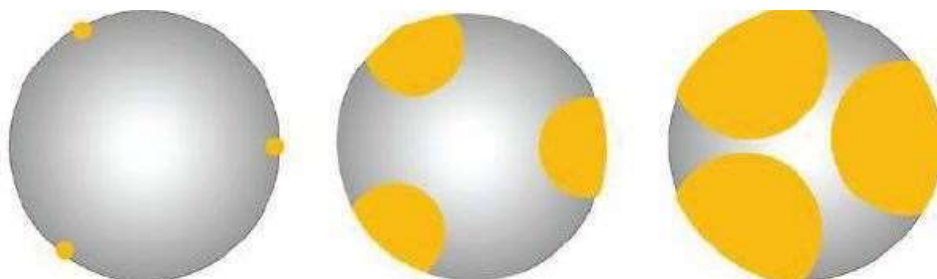
Как уже было сказано, НЧ с органокремнеземным ядром и металлической оболочкой обладают возможностью настройки полосы ЛППР на длину волны, соответствующую «окну прозрачности» биологических тканей, что весьма существенно для их применения в медицине [16, 22]. Положение полосы ЛППР в спектрах экстинкции определяется как толщиной металлической оболочки, так и диаметром диэлектрического ядра [21, 49].

Общая методика получения композитных наночастиц с кремнеземным ядром и золотой оболочкой разработана профессором Халас с соавт. [50–52]. Синтез проводят в несколько стадий: первоначально получают моодисперсные кремнеземные НЧ, затем адсорбируют на их поверхности ультрамалые ЗНЧ диаметром ~2 нм. Для этого поверхность частиц-ядер предварительно модифицируют функциональными соединениями. Затем проводят «доразивание» адсорбированных затравочных золотых НЧ до формирования сплошной металлической оболочки требуемой толщины.

Следует еще раз отметить, что методика, предложенная Халас с соавт. подразумевает использование кремнеземных НЧ с последующей модификацией их поверхности функциональными соединениями, способными специфически взаимодействовать и с поверхностью частиц-ядер, и с затравочными золотыми частицами. В качестве таких соединений могут быть использованы молекулы, содержащие тиольные или аминогруппы, например,  $\gamma$ -меркаптопропилтриметоксисилан, 3-аминопропилтриметоксисилан,  $\gamma$ -меркаптопропил- и  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилан [40, 44, 53].

Одним из наиболее распространенных способов синтеза ультрамалых наночастиц золота, использующихся при создании нанооболочек, считается метод Даффа [51, 52, 54, 55]. Получение монодисперсных наночастиц средним диаметром 1–3 нм является одним из основополагающих условий, влияющих на получение однородных золотых оболочек.

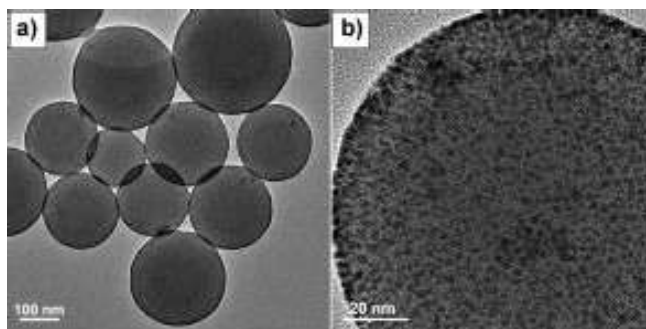
Согласно данным работы [56] формирование металлической оболочки идет по механизму Вольмера–Вебера. Согласно этой модели, затравочные наночастицы, адсорбированные на поверхности ядер, растут в трех измерениях до тех пор, пока не коалесцируют с образованием сплошного покрытия (рис. 7). Размер затравочных НЧ и плотность их адсорбционного слоя на поверхности ядер оказывают решающее влияние на толщину получаемой металлической оболочки, которая определяет оптические свойства результирующих КНЧ.



**Рисунок 7.** Схематическая иллюстрация роста металлической оболочки на поверхности частиц-ядер [56].

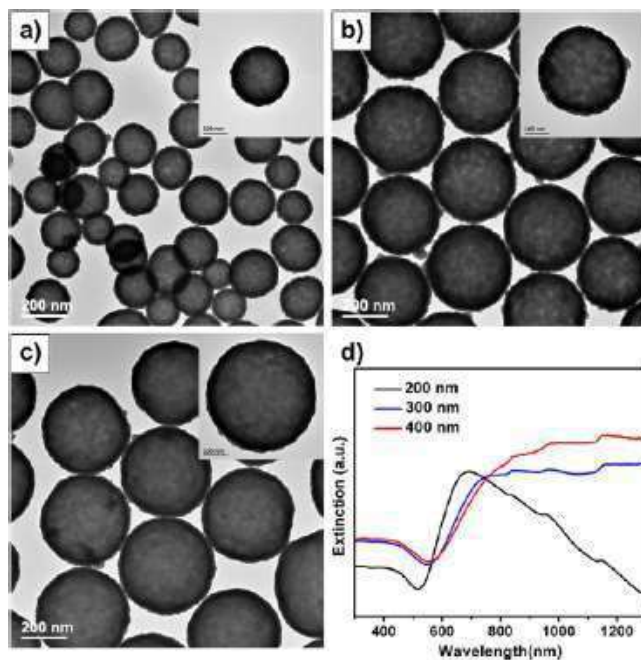
Синтез золотой оболочки осуществляют путем восстановления ионов золота на адсорбированных затравочных НЧ. Источником ионов  $\text{Au}^{3+}$  является  $\text{HAuCl}_4$ , в качестве восстановителя могут использоваться, например, борогидрид натрия [55], гидрохинон [52], н-пропилгаллат [52], аскорбиновая кислота [57], формальдегид [52] и др. Согласно данным [52], наиболее «качественные» с точки зрения однородности металлические оболочки получают при использовании формальдегида. Как правило, синтез проводят в слабо щелочной среде.

Авторы исследования [55] разработали улучшенную методику формирования КНЧ с золотыми оболочками: частицы-ядра были синтезированы на основе МПТМС. Это позволяет формировать достаточно плотный слой затравочных ЗНЧ непосредственно на поверхности органокремнеземных сфер (рис. 8) без использования модифицирующих агентов, что значительно упрощает процесс синтеза композитных частиц.



**Рисунок 8.** ПЭМ-изображения органокремнеземных НЧ, синтезированные на основе МПТМС, с адсорбированными затравочными ЗНЧ [55].

В результате на частицах органокремнезема различного диаметра была сформирована сплошная золотая оболочка толщиной  $\sim 22$  нм (рис. 9 а–с). Положение полосы плазмонного резонанса КНЧ в оптическом диапазоне от видимой до ИК-области спектра можно регулировать, варьируя соотношение толщины металлической оболочки и диаметра ядра. Причем, чем меньше это соотношение, тем больше вероятность появления пика полосы ЛППР в ближней ИК-области [55]. С увеличением диаметра ядер наблюдался батохромный сдвиг пика поглощения и его значительное уширение (рис. 9 d).

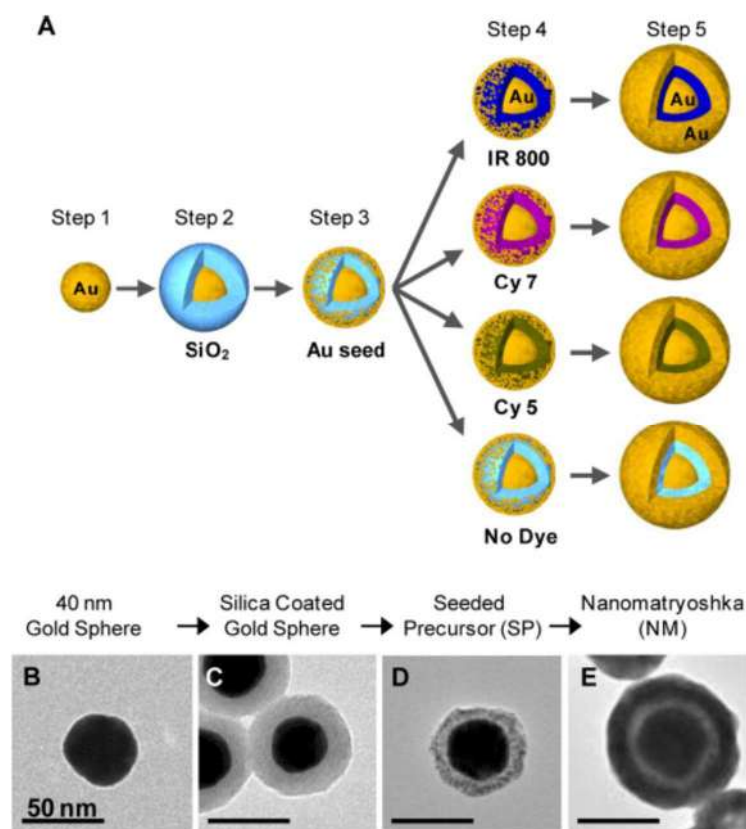


**Рисунок 9.** ПЭМ-изображения КНЧ с золотой оболочкой, сформированной на ядрах диаметром 200 нм (а), 300 нм (б) и 400 нм (с), и их плазмонные характеристики (д) [55].

Общая методика получения наночастиц-матрешек, а также микрофотографии таких КНЧ представлены на рисунке 10.

В работе [58] профессор Халас с соавт. продемонстрировали возможность формирования КНЧ на основе золота и органокремнезема по типу матрешки. Такие структуры предполагают наличие Au-ядра, промежуточного слоя диэлектрика и внешней Au-оболочки. Положение полосы ЛППР наночастицы-матрешки

определяется плазмонными характеристиками Au-ядра и Au-оболочки. Возможность тонкой настройки полосы ЛППР в ближней ИК-области (для частиц размером менее 100 нм в диаметре), соответствующей терапевтическому окну прозрачности биологических тканей, а также создание композитных структур с различными флуорофорами делает наноматрешки весьма перспективными объектами для биомедицинских исследований.



**Рисунок 10.** Синтез частиц-наноматрешек. (А) Схема, иллюстрирующая геометрию частиц на каждом этапе синтеза. Этап 1: синтез сферических ЗНЧ. Этап 2: формирование на поверхности ЗНЧ кремнеземного слоя, модифицированного (3-аминопропил)триэтоксисиланом. Этап 3: адсорбция на поверхности диэлектрика слоя затравочных частиц золота (1–2 нм). Этап 4: включение флуоресцентных красителей в слой кремнезема. Этап 5: формирование сплошной золотой оболочки путем восстановления ионов  $\text{Au}^{3+}$  на поверхности затравочных ЗНЧ в присутствии формальдегида. (В) ПЭМ-изображение ЗНЧ диаметром 20 нм. (С) ПЭМ-изображение ЗНЧ, покрытых слоем кремнезема толщиной 16 нм. (D) ПЭМ-изображение КНЧ с вытравленным слоем кремнезема (толщиной 10 нм) в присутствии 1–2 нм ЗНЧ. (Е) ПЭМ-изображение наноматрешки Au размером  $[r_1, r_2, r_3] = [21, 31, 44]$  нм, где  $r_1$  – радиус ядра,  $r_2$  – ядро с кремнеземной оболочкой, а  $r_3$  – радиус наноматрешки [58].

Было показано [58], что наноматрешки могут избирательно обеспечивать либо сильное усиление, либо тушение самопроизвольной эмиссии флуорофоров, расположенных во внутреннем диэлектрическом слое. Данное свойство можно понять, если принять во внимание усиление ближнего поля, вызванное резонансом Фано наноматрешки, которое отвечает за усиление поглощения флуорофоров, входящих в ее структуру. Сочетание компактного размера и усиленного светового излучения при внутренней



инкапсуляции флуорофоров свидетельствует о значительных перспективах применения такого типа сложных наночастиц в биомедицине.

#### Заключение

Плазмонные КНЧ на основе золота и органокремнезема весьма активно используются в различных областях науки. Однако проблема поиска эффективной и простой методики синтеза не теряет своей актуальности.

Так, например, изучению свойств функционального прекурсора МПТМС, являющегося весьма перспективным при синтезе и оболочек и частиц-ядер КНЧ посвящено довольно мало работ. На сегодняшний день в литературных источниках отсутствуют сведения о получении плазмонных композитных наночастиц тороидальной формы с Au-оболочкой. Так же, как и аналогичные КНЧ с органокремнеземным ядром сферической формы, анизотропные композиты обладают возможностью настройки плазмонной полосы на длину волны в ближнем инфракрасном диапазоне.

Разработка эффективной методики формирования однородной золотой оболочки на поверхности органокремнеземных тороидов, и, в результате, создание КНЧ с уникальными оптическими характеристиками является весьма перспективным направлением для дальнейших исследований в области медицины и наноплазмоники.

#### Список литературы

1. Boulais E., Lachaine R., Hatef A., Meunier M. // J. Photochem. Photobiol. C. Photochem. Rev. 2013. V.17. P.26.
2. Baffou G., Quidant R. // Laser Photonics Rev. 2013. V. 7. P.171.
3. Lal S., Grady N. K., Kundu J., Levin C. S., Lassiter J. B., Halas N. J. // Chem. Soc. Rev. 2008. V.37. P.898.
4. Ayala-Orozco C., Liu J. G., Knight M. W., Wang Y., Day J. K., Nordlander P., Halas N. J. // Nano Lett. 2014. V.14. P.2926.
5. Shah K.W., Sreethawong T., Liu S.-H., Zhang S.-Y., Tan L.S., Han M.-Y. // Nanoscale. 2014. V.6. P.11273.



6. Kartseva M.E., Dementieva O.V., Zaitseva A.V., Rudoy V.M. // Colloid. Journal. 2018. V.80. P.357.
7. Hirsch L.R., Jackson J.B., Lee A., Halas N. J., West. J. L. // Anal. Chem. 2003. V.75. P.2377.
8. Erickson T.A., Tunnell J.W. // Nanomaterials for the Life Sciences V. 3: Mixed Metal Nanomaterials. Ed. C.S.S.R. Kumar. 2009. P.1.
9. Perez-Juste J., Pastoriza-Santos I., Liz-Marzán L.M., Mulvaney P. // Coord. Chem. Rev. 2005. V.249. P.1870.
10. Njoki P.N., Lim I.I.S., Mott D., Park H.Y., Khan B., Mishra S., Sujakumar R., Luo J., Zhong C.J. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P.14664.
11. Hutter E., Fendler J. H., Roy D. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P.11159.
12. Schasfoort R. B. M., A. J. Tudos. // Royal Society of Chemistry. 2008. P.395.
13. Mie G. // Annalen der Physik. 1908. V.330. P.377.
14. Waterman P. C. // Proceedings of the IEEE. 1965. V.53. P.805.
15. Oates T. W. H., H. Wormeester, H. Arwin // Progress in Surface Science. 2011. V.86. P.328.
16. Bardhan R., Lal S., Joshi A., Halas N.J. // Acc. Chem. Res. 2011. V.44. P.936.
17. Noguez C. // Journal of Physical Chemistry C. 2007. V.111. P.3806.
18. Mertens H., Verhoeven J., Polman A., Tichelaar F. D. // Applied physics letters. 2004. V.85. P.1317.
19. Willets K.A., Van Duyne R.P. // Annual Review of physical Chemistry. 2007. V.58. P.267.
20. Cao J., Sun T., Grattan K. T. V. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2014. V.195. P.332.
21. Loo C., Lowery A., Halas N., West J., Drezek R. // Nano Lett. 2005. V.5. P.709.

22. Hirsch L.R., Stafford R.J., Bankson J.A., Sershen S.R., Price R.E., Hazle J.D., Halas N.J., West J.L. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2003. V.100. P.13549.
23. Durymanov M.O., Rosenkranz A.A., Sobolev A.S. // *Theranostics*. 2015. V.5. P.1007.
24. Glomm W.R. // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2005. V.26. P.389.
25. Fang J., Nakamura H., Maeda H. // *Adv. Drug. Deliv. Rev.* 2011. V.63. P.136.
26. Von Maltzahn G., Park J.H., Agrawal A., Bandaru N.K., Das S.K., Sailor M.J., Bhatia S.N. // *Cancer Res.* 2009. V.69. P.3892.
27. Tuchin V.V. // *J. of Biomedical Photonics & Eng.* 2016. V.21. P. 071114.
28. Smith A. M., Mancini M. C., Nie S. M. // *Nat. Nanotechnol.* 2009. V.4. P.710.
29. Huang X., Neretina S., El-Sayed M.A. // *Adv. Mater.* 2009. V.24. P.4880.
30. Jain P.K., Lee K.S., El-Sayed I.H., El-Sayed M.A. // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V.110. P.7238.
31. Wu C., Liang X., Jiang H. // *Opt.Commun.* 2005. V.253. P.214.
32. Park J., Estrada A., Shar K., Sharp K., Sang K., Schwartz J. A., Smith D. K., Coleman C., Donald Payne J., Korgel B. A., Dunn A. K., Tunnell. J. W. // *Opt. Express*. 2008. V.16. P.1590.
33. Joshi P. P., Yoon S. J., Chen Y.-S., Emelianov S., Sokolov K. V. // *Biomed. Opt. Express*. 2013. V.4. P.2609.
34. Zhang Y., Qian J., Wang D., Wang Y., He S. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V.52. P.1148.
35. Nakamura M., Hayashi K., Kubo H. , Harada M., Izumi K., Tsuruo Y., Yogo T. // *Scientific reports*. 2017.
36. Graf C., Vossen D. L. J., Imhor A., van Blaaderen A. // *Langmuir*. 2003. V.19. P.6693.
37. Liu S. H., Han M. Y. // *Adv. Funct. Mater.* 2005. V.15. P.961.
38. Liu S. H., Han M. Y. // *Chem. Asian J.* 2010. V.5. P.36.

39. Liu X., Knauer M., Ivleva N. P., Niessner, R., Haisch C. // *Anal. Chem.* 2010. V.82. P.441.
40. Liz-Marzan, L. M., Giersig, M., Mulvaney, P. // *Langmuir*. 1996. V.12. P.4329.
41. Stober W., Fink A., Bohn E. // *J. Colloid Interf. Sci.* 1968. V. 26. P.62.
42. Han Y., Jiang J., Lee S. S., Ying J.Y. // *Langmuir*. 2008. V. 24. P.5842.
43. Hartlen K. D., Athanasopoulos A. P., Kitaev, V. // *Langmuir*. 2008. V.24. P.1714.
44. Obare S. O., Jana N. R., Murphy C. J. // *Nano Lett.* 2001. V.1. P.601.
45. Nakamura M., Ishimura K. // *Langmuir*. 2008. V.24. P.5099.
46. Nakamura M., Ozaki S., Abe M., Doi H., Matsumoto T., Ishimura K. // *Colloids Surf. B.* 2010. V.79. P.19.
47. Lee Y.-G., Park J.-H., Oh C., Oh S.-G., Kim Y.C. // *Langmuir*. 2007. V.23. P.10875.
48. Shah K.W. // PhD Thesis. National University of Singapore. 2011.
49. Thompson W. R., Cai M., Ho M., Pemberton J. E. // *Langmuir*. 1997. V.13. P.2291.
50. Westcott S.L., Jackson J.B., Radloff C., Halas N.J. // *Physical Review B.* 2002. V.66. P.155431.
51. Oldenburg S.J., Averitt R.D., Westcott S.L., Halas N.J. // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V.288. P.243. p
52. Jackson J.B., Halas N.J. // *J. Phys. Chem. B.* 2001. V.105. P.2743.
53. Westcott S.L., Oldenburg S.J., Lee T.R., Halas N.J. // *Langmuir*. 1998. V.14. P.5396.
54. Duff D. G., Baiker A., Edwards P. P. // *Langmuir*. 1993. V.9. P.2301.
55. Gao Y., Gu J., Li L., Zhao W., Li Y. // *Langmuir*. 2016. V.32. P.2251.
56. Taylor R.N.K., Bao H., Tian C., Vasylyev S., Peukert W. // *Langmuir*. 2010. V.26. P.13564.
57. Chen Y., Kim H. // *Mater. Lett.* 2007. V.61. P.040

58. Ayala-Orozco C., Liu J. G., Knight M. W., Wang Y., Day J. K., Nordlander P., Halas N. J. // Nano Letters. 2014. V.14. P.2926.

## **История и методология химии бороводородов, этапы развития и становления химии кластерных анионов бора.**

Турышев Е.С.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

Неорганическая химия очень разнообразна и развита на данный момент, она включает в себя множество разделов и часто вторгается в пограничные области с другими химическими дисциплинами в частности, такими как органическая, бионеорганическая и элементарорганическая химии и особое место в этом занимает химия бора. Так же как и склонность атомов углерода к катенации, которая лежит в основе всей органической химии, способность атомов бора образовывать кластеры, обуславливает все разнообразие и широту химии соединений бора. Ядро этой области науки составляет класс высших полиэдрических бороводородных соединений. Это приближает современную химию соединений бора по своему разнообразию к химии соединений углерода. Большой интерес ученых-химиков принимать участие в интенсивных разработках в направлении бороводородной вызывается, по крайней мере, двумя причинами.

Первая – загадки строения этих веществ, не укладывающиеся в рамки обычных валентных представлений.

Вторая – многообразие химических превращений в ряду органических и неорганических соединений бора. Немалый интерес представляет поведение соединений бора, имеющих вокруг атома бора секстет электронов и проявляющих тенденцию к захвату доноров электронной пары с образованием тетраэдрического аниона.

Бороводороды вызывают интерес из-за их уникальной молекулярной структуры, нестандартного типа связи и необычных химических свойств.

Анионные борные кластеры и их производные с разными гетероатомами имеют пространственноароматический характер связи, что связано с их особенностью свойств, отличающих их от гидридных соединений бора: высокая термостойкость, кинетическая стабильность основной борной системы, ярко выраженная тенденция к реакциям замещения.

В конце XX века химия кластерных соединений бора из за развития  $^{10}\text{B}$ –нейтронозахватной терапии опухолей. Данный метод борьбы с раком основан на ядерной реакции взаимодействия тепловых нейтронов с изотопом бора–10 . В идеале претерпевают деструкцию лишь клетки опухоли, включая сколь угодно мелкие метастазы, тогда как нормальные ткани не затрагиваются и не разрушаются в облучаемом объеме.

Суммируя все вышесказанное, бороводородные полиэдрические соединения являются одной из важнейших областей химии бора и элементарной органической химии в целом. Актуальность научных исследований в этой области сохраняется уже практически в течение целого столетия благодаря все большему практическому применению бороводородов.

## **ФИЛОСОФИЯ И ИСТОРИЯ ХИМИИ БОРОВОДОРОДОВ**

В начале исследований в области химии бороводородов, в конце XIX века, у химиков уже были определенные представления о строении молекул, природе химической связи и валентности атомов.

Первые бороводороды были получены П. Джонсом и Л.Тейлором в 1881 г. Данные соединения отличались высокой токсичностью и низкой стабильностью, а так же их состав не вписывался в представление о валентности (бороводороды состава  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{B}_5\text{H}_9$ ,  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  противоречат «привычным» трехвалентным состоянием бора в его соединениях). Первые попытки объяснить такое строение бороводородов предпринимались. Эти попытки были связаны с проведением аналогий с углеродом, но в таком случае соединения бора должны были быть намного более стабильными. Таким

образом, образовалась первая преграда на пути изучения химии бороводородов.

Теоретические и экспериментальные трудности в изучении гидридов бора на некоторое время приостановили исследования. Казалось бы, наука должна перейти, согласно модели Т. Куна, в «аномальную» (революционную) фазу, однако наука остается в «нормальной» фазе.

В теории Куна наука которая находится в «нормальной» фазе развития не производит ничего нового. Но развитие бороводородной химии не соответствует концепции Куна. Кун считает что суть «нормальной» науки в «наведении порядка» и «решении головоломок», попытках ученых втиснуть природу в парадигму, как в очень тесную и замкнутую область знаний. По куну от «нормальной» науки не будет требоваться предсказание явление и объяснения их. Научные деятели в «науке не ставят себе цели создания новых теорий...». [1]

Разработка новых теоритических работ, новых экспериментальных методик, позволяющих работать с малоустойчивыми соединениями в условиях инертной атмосферы, позволяли химикам двигаться дальше. Но строение новых соединений все так же оставалось загадочным.

Классическая теория связи Льюиса позволяет прийти к выводу, что бороводородные соединения не имеют права на существование, так как число электронов в них не позволяет образовать все предполагаемые связи. В свою очередь Ф.Штитт, руководствуясь данными спектроскопического анализа, обнаружил, что бороводороды имеют мостиковое строение. Объяснить данное открытие смогу Уильямом Липскомбом, им была разработана теория объясняющая способы связи в электроннодефицитных соединениях.

История развития бороводородной химии показывает, что деятели науки в рамках «нормальной» науки замаются не «решением головоломок» на подобии сбора детского пазла, а созданием разных моделей явлений из первоначальных идеальных объектов, что более похоже на конструирование,



где из набора простых элементов создаются разного вида конструкции. Бороводородная химия движется в строгой направленности – только вперед, опираясь на ранее совершенных открытиях и накапливая все более прочный фундамент для будущих открытий. Продвигаясь вперед исследователи разгадывают все большее число и более сложные загадки химии бороводородов, используя приемы и достижения не только неорганической химии но и органической, элементоорганической и все большего и больше областей химии, так же затрагивая не только химию, используя прием объемного мышления. Поэтому «нормальная» наука – это неостановимый творческий процесс и его результаты оцениваются по заслугам мировым научным сообществом и в частности Нобелевским комитетом.[2]

### **ХИМИЯ БОРОВОДОРОДОВ, ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ.**

Исследования химии бора и его производных насчитывает 200 лет. Впервые элемент бор был открыт в 1808 году выдающимися химиками Гей-Люссаком и Тенаром восстановлением борного ангидрида  $B_2O_3$  металлическим калием. Буквально через несколько месяцев англичанин Х.Дэви электролизом все того же борного ангидрида получил элементарный бор. Но к сожалению несмотря на все попытки и большое количество работ получить элементарный бор высокочистой не выходило. Это может быть связано с его высоким сродством с кислородом, углеродом, а так же большому числу металлов.

Послед многих попыток и долгих исследований начали приходить успехи в получении бора высокой чистоты. Это связано с совершенствованием техник эксперимента в 19 веке. В результате ряда работ химиков Ф. Вёлером и А. Сент-Клером в 1858 г. было обнаружено, что элементарный бор может существовать в виде двух модификаций: в кристаллическом и в аморфном виде. Спустя только 100 лет У. Вейнтраубу в 1909 году удалось получить элементарный бор с высокой степени чистоты, превышающей 99%.

Одно из уникальных свойств бора является его замечательная способность образовывать разнообразные типы химической связи: от ионной и ковалентной до даже металлической связи. Данная особенность позволяет атомам бора образовывать причудливые каркасы, что определяет огромное разнообразие борных, вообще, и бороводородных, в частности, соединений. Еще одной исходной точкой для развития химии бора послужило его сходство с соединением углерода. Такое сильное сходство дало повод многим исследователям, работающим в данной области, назвать химию бора «новой органикой». Стоит отметить что, проведение аналогий между ранее хорошо изученными и теми что только предстоит получить и изучить является чрезвычайно важным, полезным и плодотворным умением. Так примером может служить хотя бы теория изогональных аналогий. Для бороводородной химии такой плодотворной аналогией стала пространственная ароматичность, основополагающие идеи, которые были подчерпнуты из такой же теории для углеводов.

На протяжении ста лет исследователи трудятся в области химии бора, но объем исследований уже настолько велик, что в этом относительно не большом промежутке времени можно ясно вычленить 4 основных этапа развития данной научной области

- **основообразующий** – это этап зарождения химии бороводородов, этап образования платформы для будущих исследований. Скорее всего самый сложный потому что приходилось осознать и приводить к решению огромное количество наиболее сложных и на первый взгляд противоречивых как теоретических так и практических проблем, связанных с бороводородной химией. За неимением более точных и внятных концепций и теорий, подходящей лабораторной оснащённости приводило к большому числу препятствий для исследователей этой области. Но не смотря на все сложности, было проведено масса выдающихся и важных открытий. В этот период были открыты первые бороводороды и разработана теория связи в этих

соединениях. Этот этап рожден трудами А. Штока, У. Липскомба, Ф. Штитта и подхвачен французским ученым Х. Лонге-Хиггинсом.

- **практический.** После ряда сугубо теоритических открытий и наработки достаточного количества бороводородных соединений пришло время решить проблему их практического применения. Этот этап развития химии кластерных анионов бора, связанный с разработками в ракетной технике, развивается борорганика, ведется поиск путей ее практического применения в биологии, медицине, ветеринарии, создаются борсодержащие системы для сцинтилляционных счетчиков. Этот этап рожден трудами Г. Брауна, К. Уэйда, М.Хоттерна, Н. Кузнецова, Л. Захаркина, Б. Михайлова а так же с множеством других замечательных ученых;

- **застойный.** Во время данного этапа в развитии бороводородной химии оптимистические надежды на применение соединений бора в различных областях жизни человека оказались неоправданны. Из за этого интерес научного сообщества к этому разделу химии по угас, в результате чего почти прекратилась генерация новых идей и разработка новых концепций и подходов. В этот этап развитие химии бороводородов, доводятся до логического завершения уже начатые работы, однако развивается химия замещенных производных кластеров бора и здесь лидирующее место занимают работы У.Притца,;

- **современный.** После этапа застоя как феникс возрождается как и сама бороводородная химия так и интерес к ней. Это этап новых идей и технологий, роста области применения бороводородов и их производных. Этот этап характеризуют труды молодых ученых, которые работают под руководством известных ученых, чьи имена уже упоминались в этой работе и будут упомянуты.

## ОСНОВООБРАЗУЮЩИЙ ЭТАП

Самыми первыми изученными соединениями бора являются бура и борная кислота. До сих пор они находят применение в медицине в качестве антисептических средств, в ядерной промышленности, в производстве эмалей и стекла и так же в качестве удобных прекурсоров для получения соединений бора, в том числе и гидридов бора.

Исследование бороводородов в полную силу началось только в 1912 г. В начале 20 века пристальное изучение возобновилось, когда стали доступны экспериментальные методики которые позволяют работать с малоустойчивыми и сильно токсичными соединениями. К 1920-м. гг. появляются работы Е.Краузе, Г.Меервейна и др., относящиеся к органическим производным трифторида бора. К сожалению эти работы не принесли широкого резонанса и не внесли существенного вклада в бороводородную химию. И только к 1930-м гг., когда к исследованию бороводородов приступил А.Шток (1876-1946), Е.Виберг и Г.Шлезингер, появляется широкий интерес к органическим производным бороводородов.

А.Шток со своим коллективом при помощи долгой и кропотливой исследовательской работы первым получил в чистом виде известные на тот момент, а так же открыл новые, изучил и классифицировал большое количество новых гидридов бора. Дело в том, что до А. Штока получение гидридов бора представляло собой значительные трудности из-за их чрезвычайной реакционной способности и токсичности. При этом существующие методики позволяли работать только с ничтожно малыми количествами веществ. Шток разработал специальное лабораторное оборудование, позволяющее работать в атмосфере без доступа кислорода, так же разработали методики позволяющие работать при низких температурах что позволяло работать с большими количествами мало устойчивых веществ. Таким образом были сведены до минимума опасности взрыва и интоксикации при работе с этими соединениями. Шток разделил бороводороды на две группы: нормальные гидриды бора с общей формулой  $B_nH_{n+4}$

( $B_2H_6, B_5H_9, B_6H_{10}, B_{10}H_{14}$ ) и гидриды бора, богатые водородом, с общей формулой  $B_nH_{n+6}$  ( $B_4H_{10}, B_5H_{11}$ ). Ученый показал, что представители первой группы являются намного более стабильными, нежели представители второй.

Вклад Альфреда Штока в развитие химии гидридов бора трудно переоценить. Н. Сиджвик по этому поводу заметил: "Все утверждения относительно гидридов бора до 1912 года, когда Шток начал работать с ними, являются неправдой" [2]. Золотая медаль имени Альфреда Штока является высшей наградой в области химии в Германии.

Тем не менее, установление существований двух групп боранов, с различной общей формулой, ничего не говорило о строении полученных соединений. Существовала проблема электродефицитности бороводородов, то есть согласно теории химической связи Льюиса, молекула диборана  $B_2H_6$ , не имела права на существование, так как в ней не хватало электронов на образование всех необходимых связей. Теория Льюиса предполагает, что связь в молекуле между двумя атомами осуществляется посредством двух электронов. И в молекуле  $B_2H_6$ , состоящей из 8 атомов, на химическую связь должно расходоваться 16 электронов. Молекула диборана содержит всего 14 электронов! Это оставалось загадкой вплоть до 1941 года, когда Ф.Штитт на основе спектральных данных установил мостиковое строение молекулы диборана [3].

Согласно его данным, две  $BH_2$ -группы в  $B_2H_6$  связаны между собой двумя мостиковыми атомами водорода (рис.1).

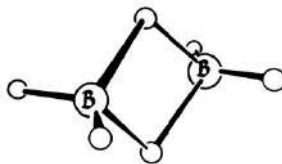


Рис. 1. Молекула диборана.

Однако это было скорее наблюдение, единственный вывод, сделанный из экспериментальных данных.

Полноценная же теория связи в электродефицитных соединениях, подобных диборану, была разработана Уильямом Липскомбом (р. 1919).

Он предложил использовать для объяснения строения гидридов бора концепцию трёхцентровых двухэлектронных связей. Эта концепция предполагает осуществление химической связи между тремя атомами посредством всего двух электронов. Таким образом, строение диборана можно представить комбинацией четырех двухцентровых двухэлектронных связей во фрагментах  $\text{BH}_2$  и двух трёхцентровых двухэлектронных связей  $\text{B-H-B}$  с мостиковыми атомами водорода, соединяющими эти фрагменты.

Липскомб выделил три типа связей, имеющих место в молекулах различных бороводородов (рис.2), одной двухцентральной двухэлектронной и двух трёхцентровых двухэлектронных [4].

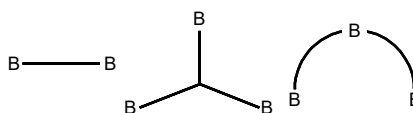


Рис. 2. Типы трёхцентровых двухэлектронных связей в боранах.

С помощью таких связей можно легко представить строение любых бороводородов.

За свои выдающиеся достижения Липскомб был удостоен в 1976 году Нобелевской премии по химии. Ученый разработал совершенно новую, революционную теорию химической связи, применимую не только к бороводородам, но так же и ко многим другим соединениям самых различных химических элементов.

Французский ученый Х.К.Лонге-Хиггинс (1923-2004), совместно с М.Робертсом, распространил теорию многоцентровых связей на более сложные бороводородные молекулы. Он развил представления о полностью делокализованных молекулярных орбиталях, которые определяют

устойчивость всей молекулы, предсказал устойчивость икосаэдрического аниона  $B_{12}H_{12}^{2-}$  [4], что впоследствии подтвердилось.

Свою теорию он изложил в труде "Электродефицитные соединения водорода" (1949), и эта книга до сих пор является настольной для ученых, работающих в области теории химической связи.

## ПРАКТИЧЕСКИЙ ЭТАП

В середине прошлого века на смену академического интереса и фундаментальных исследований, заложивших прочный фундамент бороводородной химии, пришел интерес практического применения бороводородов. Исходя из не малого количества работ стало ясно что бороводороды являются высокоэнергетическими соединениями, так как связь  $BH$  и  $BB$  очень богаты энергией, а в каждом бороводородном соединении очень большое количество таких связей. Основываясь на этих фактах изначально бороводороды предлагались в качестве замены углеводородным топливам для космической и военной промышленности, из за их большей теплоты сгорания.

Первыми в качестве ракетного топлива бороводороды стали применяться в американских военных разработках. Это были разнообразные производные пентаборана. Введение экзо-полиэдрических органических заместителей в высокоэнергетические бораны понижает теплоту их сгорания, но существенно повышает стабильность и токсичность.

Однако при сгорании бороводородного топлива образовывались твердые осадки оксида бора которые откладывались внутри реактивных двигателей, что значительно затрудняло использование его для целей реактивной авиации. Все же твердое топливо на основе бороводородов нашло применение в управляемых снарядах.

Кроме разработок направленных на применение бороводородных соединений в качестве ракетного топлива, был большой интерес к работам



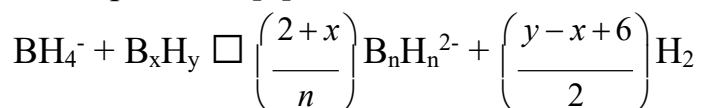
направленным на получение координационных соединений урана с относительно не большой молекулярной массой. Огромный вклад в исследования по получению летучего соединения урана с молекулярной массой не более 576 внес американский химик Г.Браун. Он предложил в качестве требуемого соединения трис-боргидрид урана,  $U(BH_4)_3$  [5]. Помимо его разработок в координационной химии Браун при многоступенчатом синтезе своих комплексов получил массу новых бороводородов. Среди них присутствуют боргидриды металлов, большое количество органоборанов, которые Браун получил при помощи реакции гидроборирования которую сам и открыл. Эта реакция открыла новые главы органической и элементоорганической химии при помощи нее можно получать разнообразные органические соединения из простых реагентов. . И хотя в дальнейшем потребность в трис-боргидриде урана отпала, были сделаны важные шаги в развитии химии бороводородов – были разработаны удобные методы получения диборана и боргидрида натрия и организовано их крупномасштабное производство. Боргидрид натрия на данный момент используется в огромных количествах для самых разнообразных целей. Вклад Г.Брауна в химии боранов был по достоинству оценен мировым сообществом – в 1979 году он был удостоен Нобелевской премии по химии.

В 1955 году М. Хоторном совместно с А.Питочелли были начаты работы которые в последствии привели к получению аниона  $B_{10}H_{10}^{2-}$ , первый представитель ряда клозо-анионов бора [6]. Эти анионы представляют собой полностью замкнутые кластерные структуры с каркасом из атомов бора, каждый из которых связан с экзо-полиэдрическим атомом водорода. В сравнении с другими бороводородными соединениями они имеют ряд интересных особенностей таких как обладание высокой термической устойчивостью и инертностью при обычной температуре с кислородом и влагой воздуха. К тому же представители клозо-серии обладают меньшей токсичностью относительно других боранов.

Х.Лонге-Хиггинс и М.Робертс в своих работах предсказали существование целого ряда устойчивых клозо-анионов бора  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n = 6 \dots 12$ ). Действительно, уже в 1960 году М.Хоттерном и А.Питочелли был получен и охарактеризован додекагидро-клозо-додекаборатный анион,  $B_{12}H_{12}^{2-}$  [7].

В 1964 году Дж. Бун синтезировал соли самого малого аниона из этого ряда -  $B_6H_6^{2-}$ .

Все перечисленные клозо-бороводородные анионы были получены в основном при реакции  $BH_4^-$  с подходящими нейтральными боранами. В 1968 году Е.Мьютертис и У.Нот получили общее уравнение, связывающее продукты и реагенты этих реакций [8]:



В 1970 году английский ученый Кеннет Уэйд установил правила, которые позволяют с легкостью найти корреляцию между числом электронов (подсчитанных особым способом), брутто формулой и строением молекулы. Эти правила (имеющие название правила Уэйда) применяются не только химии бороводородных кластеров, но и к кластерам других элементов, имеющим только треугольные грани.

Из всех ученых, работавших в 1960-е годы в области химии бороводородов, самым выдающимся и успешным был М.Ф.Хоттерн. Он достиг, пожалуй, наибольших успехов. Его вклад, как в исследование борных структур открытого типа, так и в сам синтез многочисленных производных клозо-анионов бора, наиболее заметен.

В 1965 году М.Хоттерн с сотрудниками сумел открыть новый тип соединений. Ему удалось получить не изолированный бороводородный кластер как это делали другие исследователи, а используя реакции окисления, “сшить” вместе два клозо-декаборатных аниона двумя экзо-полиэдрическими связями бор-бор (рис.3):

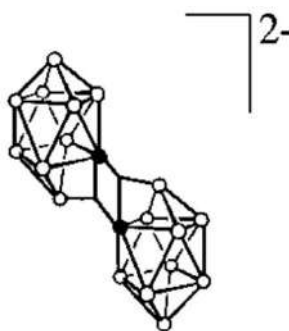


Рис. 3. Анион  $B_{20}H_{18}^{2-}$

В 1967 году Р.Уильямсом и рядом других авторов были получены первые кластеры нового типа, открывшие новое очень интересное и многообещающее направление в бороводной химии, в которых один или несколько атомов бора были заменены на атомы углерода  $C_2B_4H_6$ , так называемые гетерокластеры. Полученный 1,2-дикарба-клозо-гекаборан представлял собой кластер клозо-гексаборана, в котором два соседних атома бора были заменены атомами углерода. Отличительной особенностью было то, что полученное соединение было нейтральным в сравнении с гоатомными бороводородными кластерами.

Было получено множество таких производных гетероборановых кластеров, но наиболее перспективными и наиболее исследованными оказались полученный в 1967 году Хоттерном с сотрудниками орто-изомер  $C_2B_{10}H_{12}$  и полученные в 1970 году Р.Уильямсом мета- и пара-изомеры  $C_2B_{10}H_{12}$  (рис. 4).



Рис. 4 Строение орто-, мета- и пара-карборанов.

Такие соединения получили названия орто-, мета- и пара-карборана соответственно [9].

Орто-карборан в котором имеется пряма связь углерод-углерод, образуется при нагревании нейтральных замещенных кластерных анионов бора с ацетиленом. Однако при дальнейшем более сильном нагревании продукт реакции переходит в мета-, а затем при дальнейшем нагреве и в пара-изомер (рис. 5):

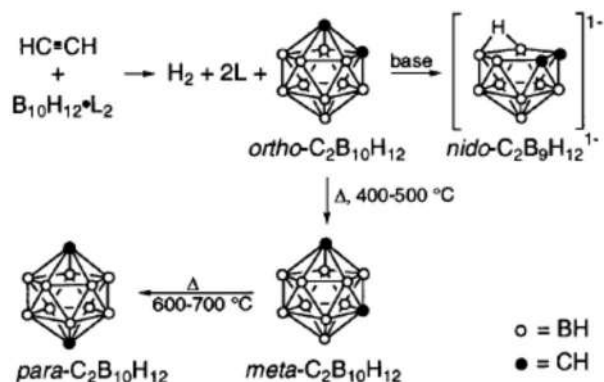


Рис. 5. Схема получения орто-,мета- и пара-карборанов.

Было найдено, что карбораны за счет атомов углерода вступают в самые разнообразные реакции похожие на те которые протекают с классическими органическими соединениями. В этой области большой вклад принадлежит Р.Уильямсу, М.Хоттерну, Н.Гринвуду. А также советскому ученому Л.И. Захаркину. Захаркин одним из первых доказал, что углеродные атомы в карборанах проявляют все свойства, характерные для органических соединений.

Большой вклад в развитие химии клозо-боратных анионов внесли и советские ученые. Н.Т. Кузнецов (р.1931) в 1960-х годах разработал новые, более удобные методы получения бороводородных кластерных анионов, получил большое количество их производных с различными органическими и неорганическими структурами.

В начале 50-х годов ИОХ получает правительственное задание: создать борсодержащие системы для сцинтилляционных счетчиков. Реализацию этой проблемы директор института А.Н. Несмеянов поручает Б.М. Михайлову.

Спустя всего пять лет в лаборатории Б.М. Михайлова уже была разработана единая система методов, позволяющая из наиболее доступного сырья - борной кислоты - получать огромное множество различных типов борорганических и бороводородных соединений. Были совершены большие и не очень большие открытия, в том числе улучшены как уже известные методики синтеза так и открыты новые реакции и необычные динамические процессы.

Работы лаборатории получили всемирное признание. Б.М. Михайлов стал одним из лидеров мировой борорганической химии.

К середине 70-х, через два десятилетия с начала "борного" бума, борорганика в мировом масштабе развилась очень мощно и обогатила органический синтез и теоретическую науку целым рядом эффективных методов и приемов, концепций и теорий.

## **ЗАСТОЙНЫЙ ЭТАП**

Этот период включает в развитие химии бороводородов с середины 1970-х по начало 1990-х годов и развитие этой области перешло в так называемую «застойную фазу», когда исследователи работали только над старыми идеями и осуществлялись как – бы по инерции и происходило «доделывание» старых наработок. Этот этап закончился в начале 1990-х годов.

К началу 70-х годов ажиотаж в области исследования соединений бора, первоначально вызванный необходимостью таких разработок для военных целей, постепенно сошел на нет. Падение интереса связано, прежде всего, с отсутствием идей относительно практического применения полученных соединений. Поэтому исследователи “дорабатывали” старые научные программы, не ставя перед собой задачи создания чего то принципиально нового.

Но все же не стоит думать, что в этот период вообще не было каких либо разработок в области бороводородной химии. Конечно в то время не было

проведено исследований связанных с революционными и масштабными открытиями которые можно было бы сравнить с работами таких выдающихся ученых как Лонге-Хиггинс, Шток, Липскомб или Уэйд. Однако в этот период были проведены работы, которые хоть и не были широко оглашены, но те теории и методики которые были разработаны, имели широкое применение в дальнейших разработках химии бороводородов.

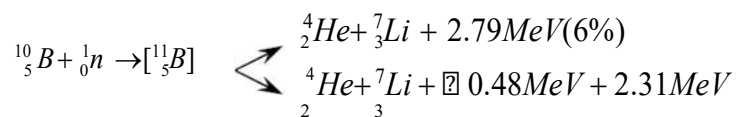
В этот период развивалась химия замещенных производных кластеров бора, которую ранее не изучали интенсивно. Конечно же были известны некоторые замещенные карбораны, но вводимые функциональные группы присоединялись не на прямую к бору а к атомам углерода. Тогда как прямая связь между заместителем и атомом бора в кластере была очень плохо изучена из за ее инертности по отношению к различным химическим агентам. В этом свете необходимо отметить работу выдающегося немецкого химика У.Притца, получившего ряд производных кллозо-гексаборатного аниона; сотрудников Института элементоорганических соединений (ИНЭОС) АН СССР, получивших различные замещенные соединения на основе карборанов.

Ситуация начала изменяться с середины 1980-х годов, а в начале 1990-х наблюдался резкий скачок активности в области исследований химии кластерных анионов бора, она вступила в современную стадию своего развития.

## СОВРЕМЕННЫЙ ПЕРИОД

Мощным толчком для выхода из периода застоя для бороводородной химии послужило обнаружение новой вехи применения этих соединений, ею стала медицина. Уже 1960-х годах догадались, что соединения  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}$ , можно использовать в бор-нейтронозахватной терапии раковых опухолей. Этот новый метод лечения онкологических заболеваний предполагает введение и накопление в раковых клетках борного соединения обогащённого

изотопом  $^{10}\text{B}$  и дальнейшую ядерную реакцию, инициируемую медленными нейтронами, которыми облучают организм пациента:



С момента осознания основных концепция и подходов к лечению рака путем бор-нейтронозахватной терапии (БНЗТ) начался интенсивный поиск подходящих для этих целей бороводородных соединений. Начало этого процесса можно считать конец 1980-х годов. И по сей день предлагаются подходы к синтезу и функционализации потенциальных бороводородных соединений для бор-нейтронозахватной терапии раковых опухолей.

Таким образом, были открыты тысячи новых соединений, многие из которых были предложены на испытания в бор-нейтронозахватной терапии [10]. Как правило, такие соединения обязательно содержат в своем составе биологически активную часть. Это может быть как, например, углеводная группа (рис. 6), так и порфириновая группа (рис. 7):

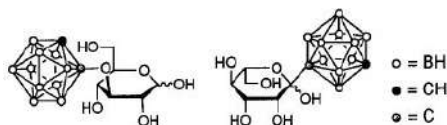


Рис. 6.

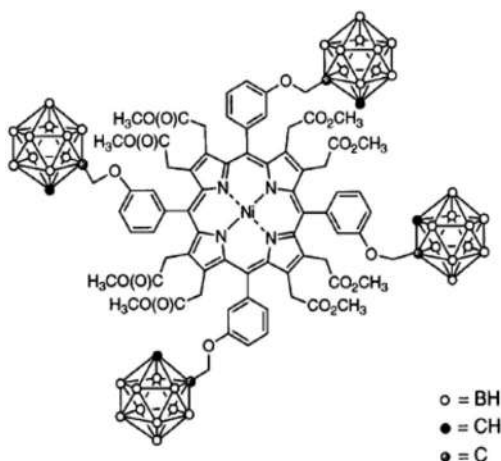


Рис. 7.

Это обусловлено требованием к данным молекулам связываться и накапливаться в пораженных клетках.



Специфика данного направления практического применения соединений бора определяет основные тенденции развития современной химии бороводородов:

- поиск методик синтеза бороводородных анионов и их солей из низкомолекулярного сырья, а также методик синтеза обеспечивающих высокие ( $> 80\%$ ) выходы целевых продуктов;

- разработка новых типов молекулярных платформ для «сборки» потенциальных медицинских препаратов;

- изучение реакционной способности анионов  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n = 6-12$ ), в частности, поиск новых методов получения их замещенных производных с заданным функциональным и изомерным составом, а так же создание соединений со строго определенной степенью замещения и симметричным расположением экзо-полиэдрических групп. Подробное изучение химического поведения, биологической активности, понимание механизмов и основных процессов, протекающих при их взаимодействии с кем бы то нибыло, основываясь на современных теориях химии, квантово-механических расчетов, современных методов физико-химического анализа.

- разработка новых веществ и материалов для направленного транспорта бора в опухолевые ткани [11].

Особую роль в химии бороводородов на современном этапе играет изучение физико-химических свойств многочисленных замещенных производных кластерных анионов бора. Создание веществ и материалов с заранее заданной структурой и свойствами, а также молекулярный дизайн и конструирование супрамолекулярных ансамблей – те важнейшие направления, которые могут быть решены с помощью применения замещенных производных кластерных анионов бора.

Очевидно, что список возможных соединений соответствующих данным требованиям, которые накладываются приведенными выше тенденциями, не так уж велик. Однако применяя комплексный подход к решению данной

проблемы и поиск соответствующих аналогий в разных областях химии позволяет соответствовать тем требованиям и принципам, которые спрашиваются при поиске соединений для бор-нейтронозахватной терапии рака.

Все вышеперечисленные тенденции развития современной химии бороводородов успешно реализуются в научном коллективе, возглавляемом Н.Т.Кузнецовым [12](лаборатория энергоемких веществ и материалов ИОНХ РАН) и в ИНЭОСе РАН (Л.И. Захаркин, В.И. Брегадзе, И.Б. Сиваев, и др.), ИНХ СО РАН (В.В.Солнцев), а также за рубежом (Hawthorne M.F., Preetz W., Gabel D. др.). Их работы несут и качественный и экономический эффект в области развития лечения онкологических заболеваний и не только.

Стоит отметить, что бороводородные кластеры применяются не только для бор-нейтронозахватной терапии в медицине. Так производные на основе бороводородов могут также использоваться для селективной экстракции ионов тяжелых металлов, например меди в микроэлектронике, но даже, что особенно удивительно, для разделения изотопов (например, натриевые соли дикарболида кобальта могут быть использованы для выделения радиоактивных изотопов тяжелых щелочных металлов), для разработки нейтронозащитных, жаропрочных и устойчивых к механическим воздействиям и каррозийным процессам покрытий, а также для использования в качестве стартовых материалов для производства высокоэффективных катализаторов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Опираясь на все вышесказанное можно заявить, что бороводородная химия крайне разнообразная и интересная область химии. Химия соединений бора по своему разнообразию, по количеству подходов и теорий приближается к химии соединений углерода. Это связано с тем, что атомы бора, как и атомы углерода, склоны связываться в длинные цепи. Но атомы бора в отличие от атомов углерода связываются в сложные двух и трехмерные структуры

называемые кластерами. Кластерные соединения бора имеют уникальное молекулярное строение, обладают интереснейшим эффектом – трехмерная пространственная ароматичность, являются удобными начальными платформами для проведения исследований в пограничных областях неорганической, органической и физической химии. Это связано с их неординарными свойствами характерными для таких хорошо изученных соединений как, например арены, кремнийорганические соединения.

Химия бороводородов и их органических производных была направлена на практическое использование, за исключением первоначального этапа, когда бороводородная химия была направлена на фундаментальные исследования. Такая направленность на практическое использование имеет как плюсы так и минусы. Ожидание успешных исследований порождает заинтересованность со стороны мирового сообщества, во-первых, и коммерческих и некоммерческих организаций, способных эти исследования финансировать, во-вторых. Из-за этого химия бороводородов развивалась скачкообразно. Периоды заинтересованности и застоя сменялись с завидной периодичностью. Несмотря на такую нестабильность, развитие бороводородной химии привело к открытию множества замечательных научных достижений, неслучайно некоторые выдающиеся химики получили Нобелевские премии за вклад в развитие химии. Пионерские работы А.Штока разработавшего целую серию экспериментальных методик и оборудования для работы при пониженном давлении и низкой температуре теоретические работы Липскомба и Лонг-Хиггинса, посвященные объяснению электронного строения бороводородов, великолепные синтетические работы Хотторна и Притца – все это лежит в основе развития химии бороводородов. Связь между теоретическими работами и практическими исследованиями послужили отправной точкой для огромных успехов в области химии бороводородов. Например существование кллозо-додекагидро-додекаборатного аниона изначально было предсказано теоретически, а потом получено

экспериментально. Так же одной из важных составляющих в бороводородной химии был поиск аналогий в органической и элементоорганической химии. Так же стоит отметить, что достижения в области бороводородной химии применились в других областях химического знания. Например, хотя бы теоретические работы Уэйда, которые применялись для металлических кластеров. Не смотря уже на реакцию гидроборирования, которая стала важнейшей в органической химии.

К сожалению проблема широкого практического применения бороводородов все еще не решена. Использование их в качестве топлива для ракет и авиации оказалось бесплодной затеей, создание соединений для БНЗТ не принесло больших успехов в связи сложности получения и утверждения лекарственных форм данных соединений. Однако энтузиазм исследователей в этой области и не прекращающиеся успехи в молекулярном дизайне бороводородных соединений позволяют надеяться на то, что химия бороводородов еще найдет свое практическое применение.

Не смотря на большое количество доступной информации и большого количества разработок, химия кластерных соединений бора все еще остается недостаточно развитой не только по сравнению с органической химией, но и химией борорганических соединений. Предсказать поведение данных соединений с достаточной точностью или осуществить направленный синтез желаемых веществ, к сожалению, чаще является сложной задачей. Это показывает, что на сегодняшний день понимание химии соединений с электронодефицитным типом связи не всегда является адекватным, а систематическое изучение реакций и механизмов, поиск препаративных методов представляет собой весьма многообещающее поле для будущих исследований.

## **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Т. Кун. Структура научных революций. М., 1975.

2. К.Ю. Жижин. Реакции экзо-полиэдрического замещения в кластерных анионах бора  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ . Дисс. доктора хим. Наук. – М.: ИОНХ им. И.С. Курнакова РАН, 2008.
3. Sidgwick N.V. The Chemical Elements and Their Compounds. - Oxford Univ. Press, 1950 , Vol.1, p. 338
4. William N. Lipscomb “The Boranes and Their Relatives”, Nobel Lecture, 1976
5. Longuet-Higgins H.C., Roberts M.V. The electronic structure of icosahedron of boron atoms. – Proc.Royal Soc. (London), 1955, V. 230, N. 1180, p. 110-119
6. Herbert C. Brown Footsteps on the Borane Trail.- Journal of Organometallic Chemistry, 100 (1975), p.3-15
7. Hawthorn M.F., Pilling R.L. Bis(triethylammonium)decahydrodecaborate. – Inorg. Synth., 1967, V.9., p. 16-19
8. Comprehensive Inorganic Chemistry. – Pergamon Press, 1975,V.1, p.1490©
9. Hawthorn M.F., Pilling R.L. Bis(triethylammonium)decahydrodecaborate. – Inorg. Synth., 1967, V.9., p. 16-19
10. Albert H. Soloway with coworkers The Chemistry of Neutron Capture Therapy. – Chem.Rev., 1998, 98, 1515-1562
11. К.Ю. Жижин, В.Н. Мустяца, Е.А. Малинина, Е.Ю. Матвеев, Л.В. Гоева, И.Н. Полякова, Н.Т. Кузнецов. Нуклеофильное раскрытие циклических заместителей в производных клозо- декаборатного аниона.- Журнал Неорганической Химии. 2005 Т.50. №2, с. 243-249.
12. Мустяца В.Н., Вотинова Н.А., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т. Новый полиэдрический бороводородный анион  $B_{10}H_{11}^-$ . – Докл. АН СССР. 1988. Т.301. N.6, С.1396

## Способ стабилизации неустойчивых пероксидов технеция в растворах крепких кислот.

К.Э. Герман

Первым шагом в исследовании реакции Тс с пероксидом водорода является определение концентрационных пределов образования неустойчивых форм Тс: выявление оптимума, который будет соответствовать условиям проведения исследования. Для этой цели определялась возможность образования неустойчивых форм Тс при различных концентрациях  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в исходном растворе: 8 М, 12 М, 16 М.

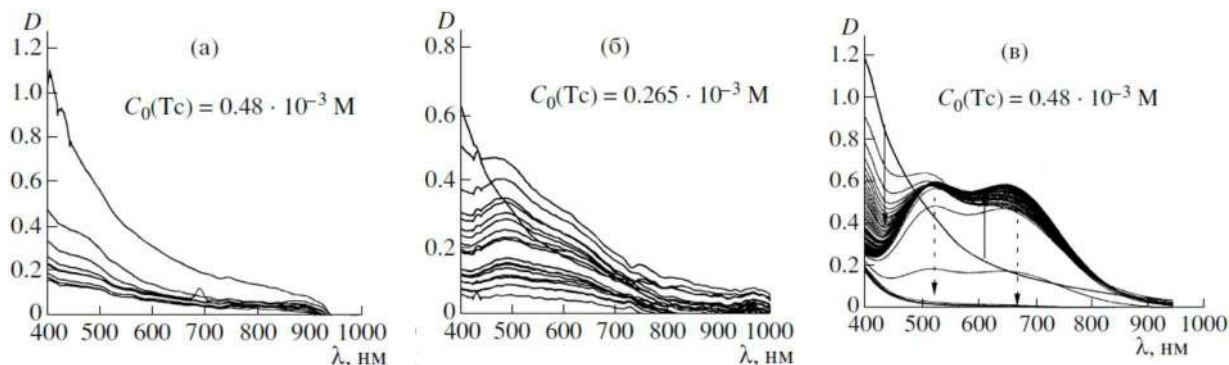
Эксперимент проводился следующим образом: навеску диоксида технеция (IV) растворяли в серной кислоте соответствующей концентрации, добавляли перекись водорода (концентрация для всех опытов – постоянная), тщательно встряхивали и регистрировали спектры полученных растворов, и их изменение во времени.

**Таблица 1** Определение условий существования неустойчивых форм Тс

№ п/п	[Тс],ммоЛЬ/л	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ], моль/л	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ], моль/л	τ <sub>обр-ния</sub> Тс(Х), мин	τ <sub>жизни</sub> Тс(Х), мин	τ <sub>окис</sub> Тс(Х),мин
1	0,03	18	0,2	1,5*	340	10
2	0,05			1,5*	190	10
3	0,13			1,5*	160	10
4	0,39			1,5*	149	10
5	0,5			1,5*	142	10
6			0,35	1,5*	180	10
7			0,5	1,5*	378	10
8		12	0,2	1,5*	≈ 6	≈ 1,5*
9		8		≈ 0	≈ 0	≈ 0

*Определение концентрационных пределов серной кислоты для образования и существования неустойчивых форм Тс*

Результаты проведенных экспериментов приведены на рис. 1(а, б, в):



**Рис. 1** Влияние концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на образование неустойчивых форм Тс:  $C(\text{Tc})=0,48$  ммоль/л (а, в) и  $0,26$  ммоль/л (б),  $C(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{исх.}}=0,25$  моль/л,  $t=20^\circ\text{C}$ ,  $l=1$  см,  $C(\text{H}_2\text{SO}_4)$ : а) 8 моль/л; б) 12 моль/л; в) 16 моль/л

Реакция в сильной степени зависит от активности свободной воды – наилучшие результаты получены, когда активность воды подавлена: концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  составила 18 моль/л (рис.3.1 в). Появление сине – фиолетового окрашивания наблюдается при  $C(\text{H}_2\text{SO}_4) > 8$  моль/л (рис.3.1 б), при  $C(\text{H}_2\text{SO}_4) < 8$  моль/л - быстрое окисление Тс (IV) до Тс (VII) (рис.3.1в).

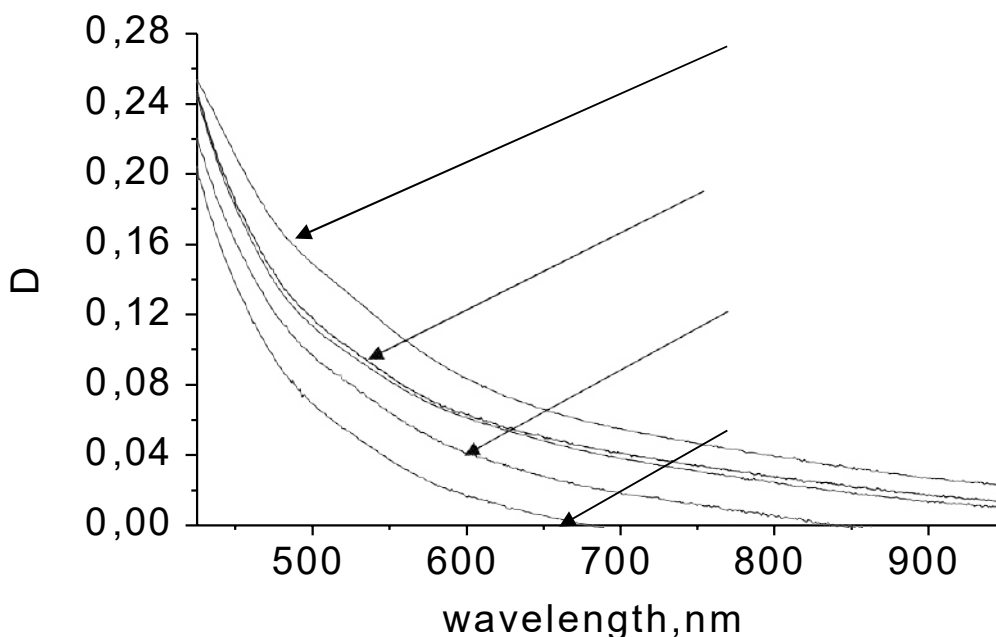
*Исследование сернокислого раствора Тс (IV) на устойчивость во времени в атмосфере Ar и к окислению  $\text{O}_2$  воздуха*

На примере изменения оптической плотности сернокислого раствора Тс (IV) ( $C=0,125$  ммоль/л) во времени показано влияние условий среды (аэробные, анаэробные) на устойчивость раствора.

Методика эксперимента: в эксперименте 1 – 3 через исследуемый раствор пропускали 50-кратный объем аргона – для создания анаэробной среды; 4 – 5 продувка аргоном отсутствовала.

Получена серия спектров, снятых в течение 6 дней. Результаты представлены на рис. 3.2





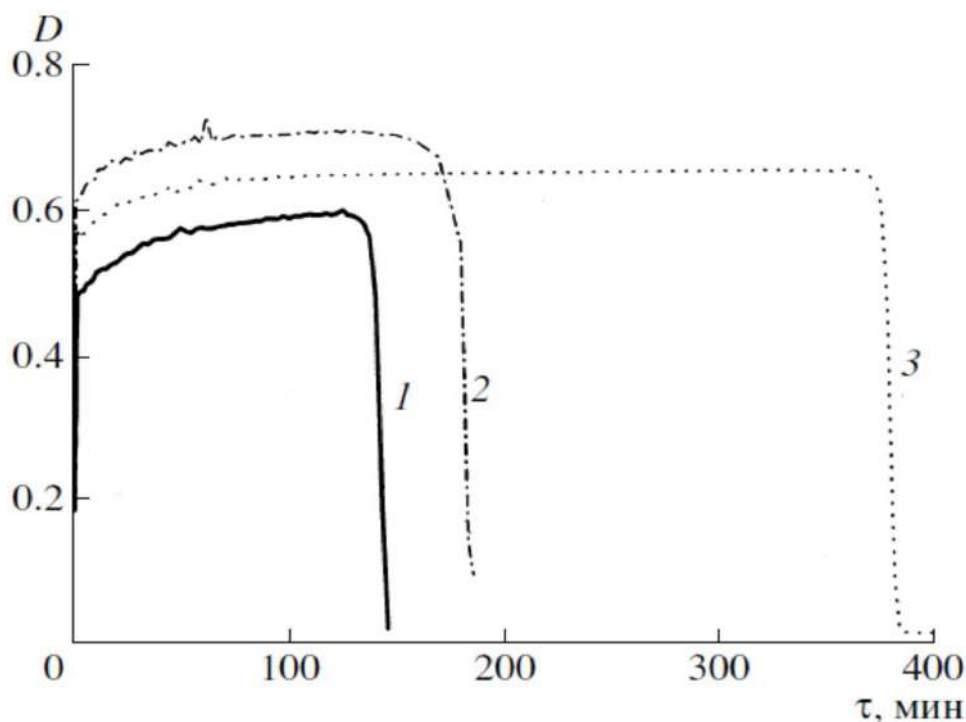
**Рис. 2** Окисление Тс(IV) кислородом воздуха:  $C(\text{Tc})=0,125$  ммоль/л;  
 $C(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{исх.}}=0,25$  моль/л;  $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=18$  моль/л;  $t=20^\circ\text{C}$ ;

- 1 – 4 анаэробные условия: 1 – первый день эксперимента; 2 – второй день эксперимента; 3 – третий день эксперимента; 4 – четвертый день эксперимента;
- 5 – 6 аэробные условия: 5 – четвертый день эксперимента; 6 – шестой день эксперимента;

Из анализа данных представленных на рис.3.2 следует, что раствор Тс(IV) в серной кислоте является устойчивым во времени после продувки аргоном (рис.3.2: 2,3,4) в течение нескольких дней. В аэробной среде происходит окисление Тс(IV).

#### *Влияние концентрации перекиси водорода на время жизни неустойчивых форм технеция*

Для изучения влияния концентрации перекиси водорода использовались растворы технеция с одинаковой концентрацией, концентрация серной кислоты для всей серии экспериментов так же была постоянной:  $[\text{Tc}] = 0,5$  ммоль/л,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]=18$  моль/л,  $t=20^\circ\text{C}$ . Результаты приведены на рис. 3.3 (а, б):

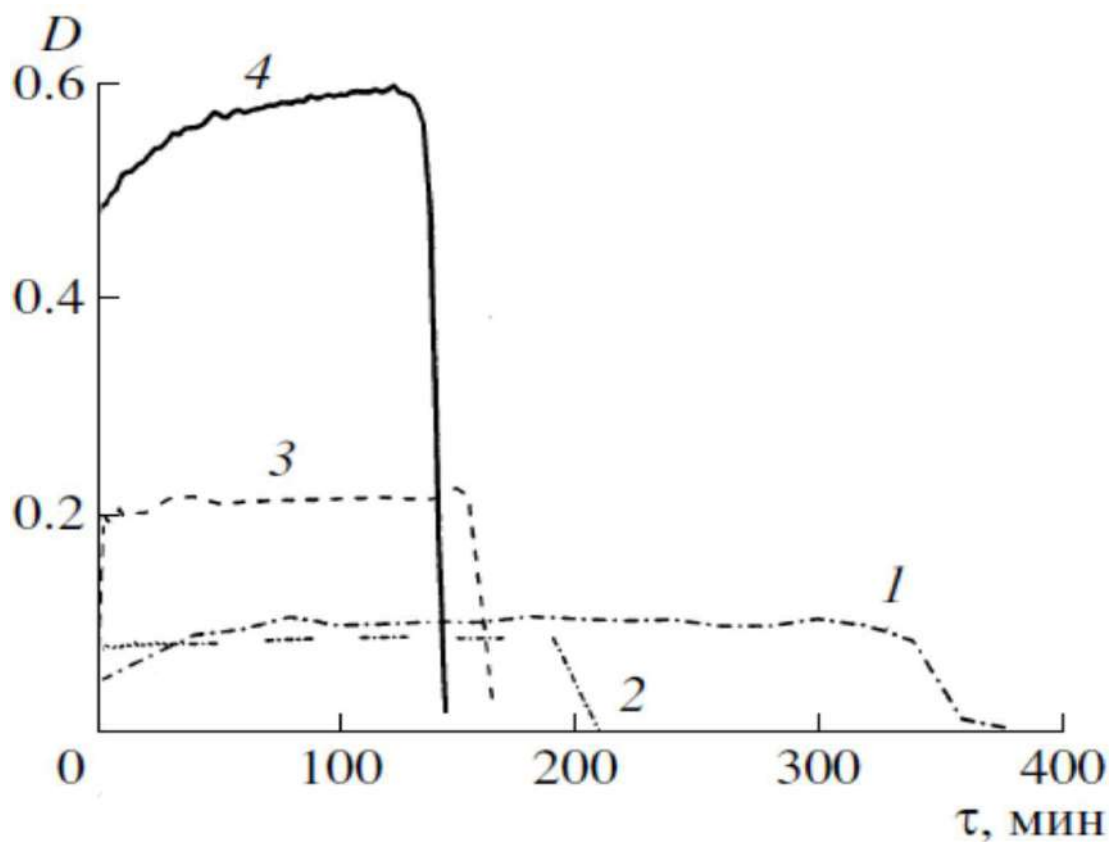


**Рис.3** Влияние  $C(\text{H}_2\text{O}_2)$  на время жизни неустойчивых форм Тс – а)  $\lambda=500$  нм, б)  $\lambda=650$  нм: 1) 0,5 моль/л; 2) 0,35 моль/л; 3) 0,2 моль/л  
 $C(\text{Tc})=0,5$  ммоль/л,  $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=18$  моль/л,  $t=20$  °С;

Из анализа данных представленных на рис.3.3 следует, что увеличение концентрации перекиси водорода в системе незначительно влияет на спектральные характеристики, но приводит к увеличению времени жизни неустойчивых форм. Наиболее вероятно, что Тс играет роль катализатора разложения перекиси водорода. Основным объяснением быстрого протекания последней стадии реакции является величина остаточной концентрации перекиси водорода.

#### **Влияние концентрации Тс (IV) на время жизни неустойчивых форм технеция**

При изучении воздействия перекиси водорода с  $C(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{исх.}}=0,2$  М на растворы Тс(IV): 1) 0,5 ммоль/л; 2) 0,13 ммоль/л; 3) 0,053 ммоль/л; 4) 0,026 ммоль/л – параметры системы были следующие:  $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=18$  М;  $t=20$  °С. Результаты эксперимента приведены на рис. 3.4:



**Рис. 4** Влияние концентрации Тс на продолжительность процесса:

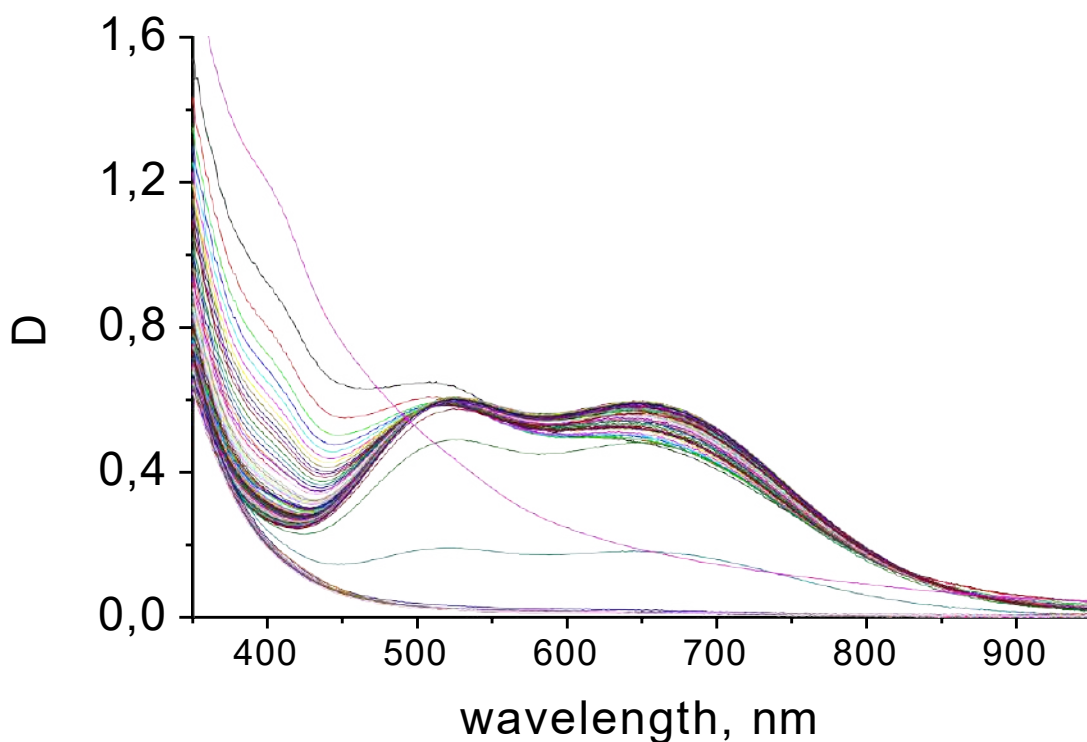
1) 0,5 ммоль-л; 2) 0,13 ммоль-л; 3) 0,053 ммоль-л; 4) 0,026 ммоль-л;

$C(H_2SO_4)=18$  моль/л;  $C(H_2O_2)_{исх.}=0,2$  моль/л;  $t=20$  °С

Из анализа данных представленных на рис. 4 следует, что при  $C_{исх.}(Tc) > 0,10$  ммоль/л наблюдается пропорциональный рост стационарной концентрации неустойчивых форм Тс с увеличением исходной концентрации Тс (IV).

Спектральная характеристика неустойчивых форм технеция

При условиях, отвечающих образованию и существованию неустойчивых форм технеция:  $C(\text{Tc})=0,026\div0,5\text{ ммоль/л}$ ,  $C(\text{H}_2\text{O}_2)=0,2\text{ моль/л}$ ,  $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=18\text{ моль/л}$ ,  $t=20^\circ\text{C}$  получены их спектральные характеристики (рис. 3.5):



**Рис. 5** Формирование и окисление неустойчивых форм Тс  
 $C(\text{Tc})=0,026\div0,5\text{ ммоль/л}$ ,  $C(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{исх.}}=0,25\text{ моль/л}$ ,  $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=18\text{ моль/л}$ ,  $t=20^\circ\text{C}$

Этапы реакции показаны на рис. 6 (а, б, в)

1 – ый этап:  $\Delta t \approx 10\text{ мин}$

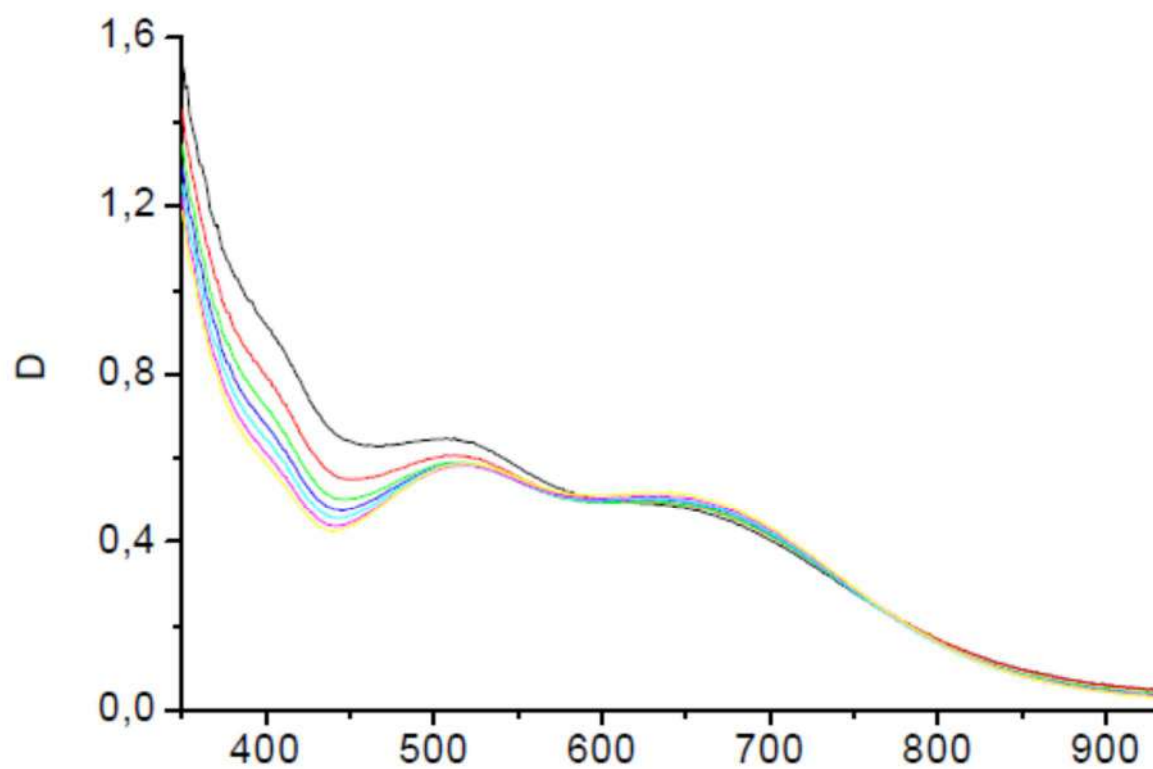
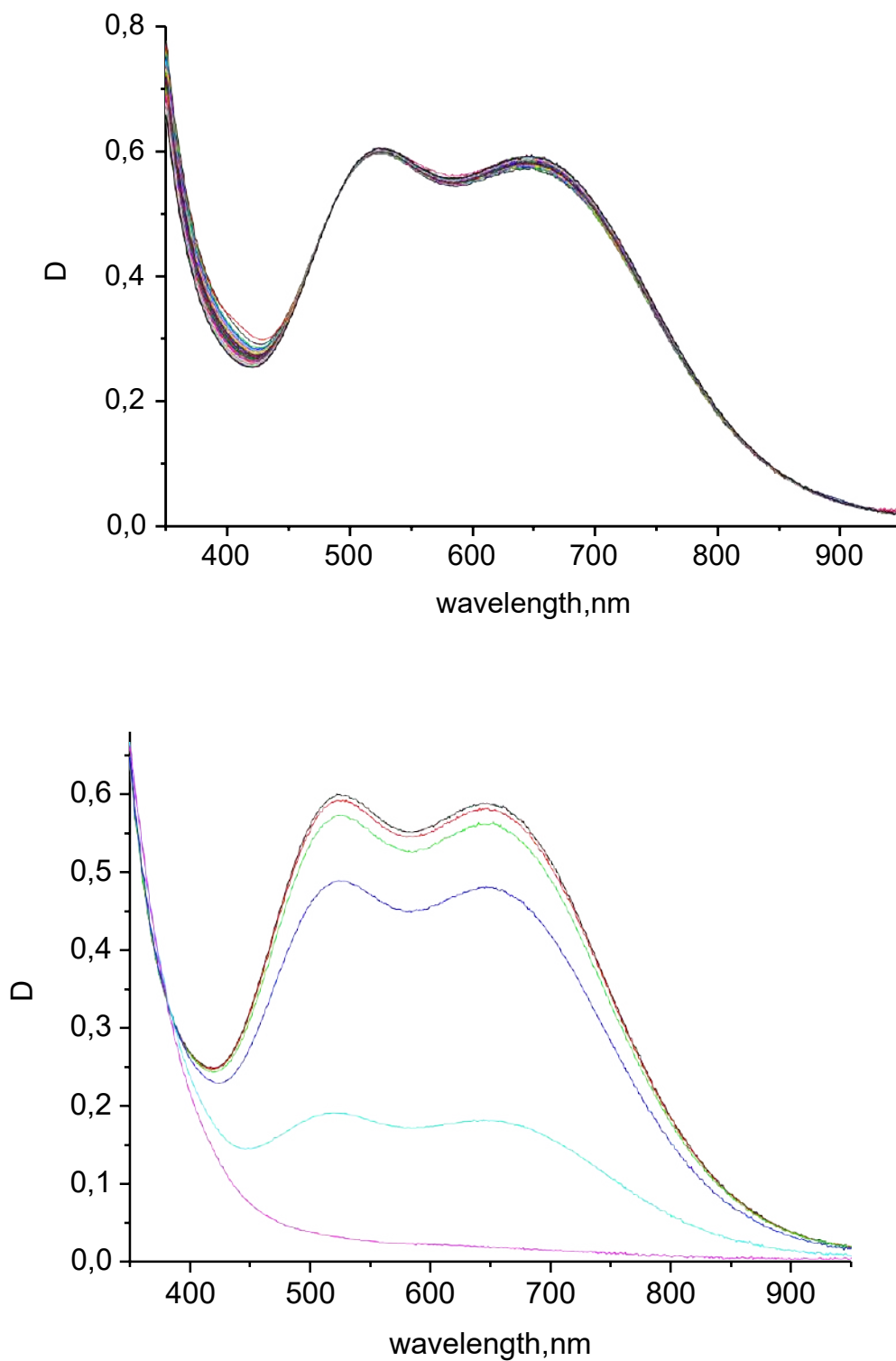


Рис. 6 Формирование окисление неустойчивых формТС: а) образование неустойчивых форм



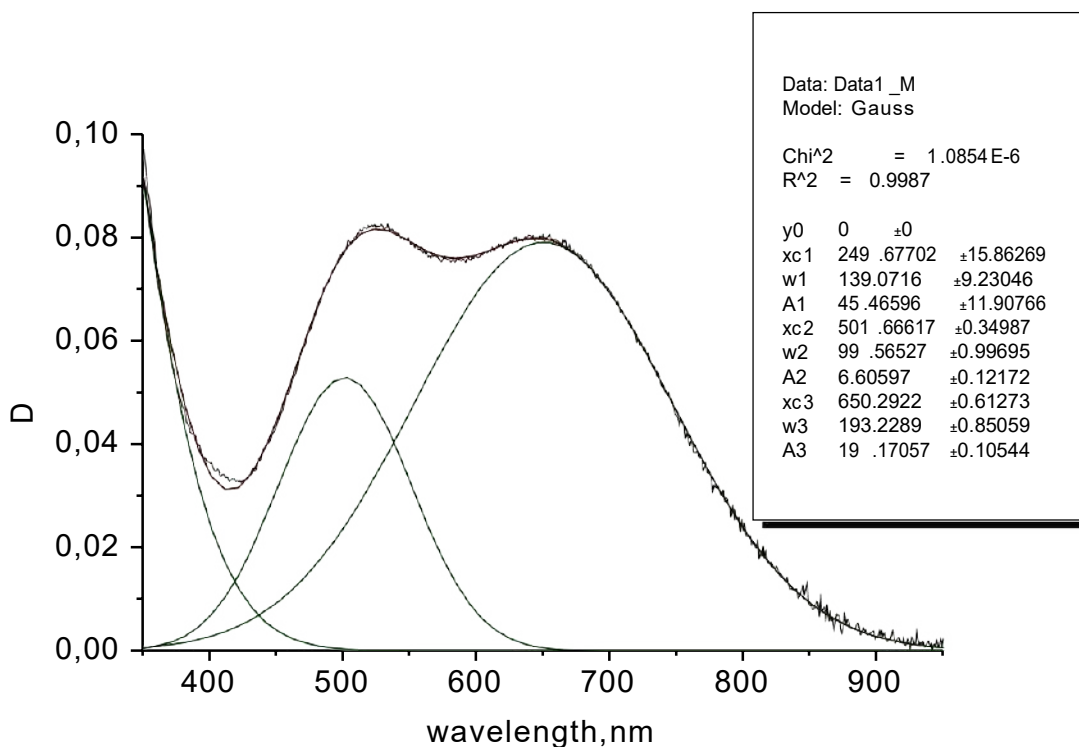
**Рис. 6** Формирование и окисление неустойчивых форм Тс: б) стационарный режим; в) окисление неустойчивых форм.  $C(\text{Tc})=0,026\div0,5$  ммоль/л;  $C(\text{H}_2\text{O}_2)=0,25$  моль/л,  $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=18$  моль/л,  $t=20^\circ\text{C}$

## Обработка и анализ спектров

Сравнительный анализ спектров, полученных в процессе исследования реакции Тс с перекисью водорода показал, что интенсивность пиков при ~500 и ~650 нм в ряде опытов менялась независимо друг от друга, что возможно, только если они представляют различные ионные формы или окислительные состояния Тс.

Для идентификации неизвестных форм Тс и анализа результатов полученные спектры были разложены на составляющие. Были проверены различные варианты формы линий (по законам распределения Гаусса, Лоренца и др.), при этом наилучшие результаты получены при использовании гауссианов, что типично для спектров d-элементов.

В идеальном случае разложение спектра на ряд гауссианов выполнялся при помощи математического пакета “ORIGIN 7.0” (рис. 3.7).



**Рис. 7** Разложение на пики  $\lambda=650$  нм и 500 нм

Для каждой неустойчивой формы Тс определены положение пиков и соответствующие этим пикам значения полуширины (рис. 3.8), а так же рассчитаны молярные коэффициенты поглощения (расчет  $\epsilon$  см. пункт 3.3.2.1.1)



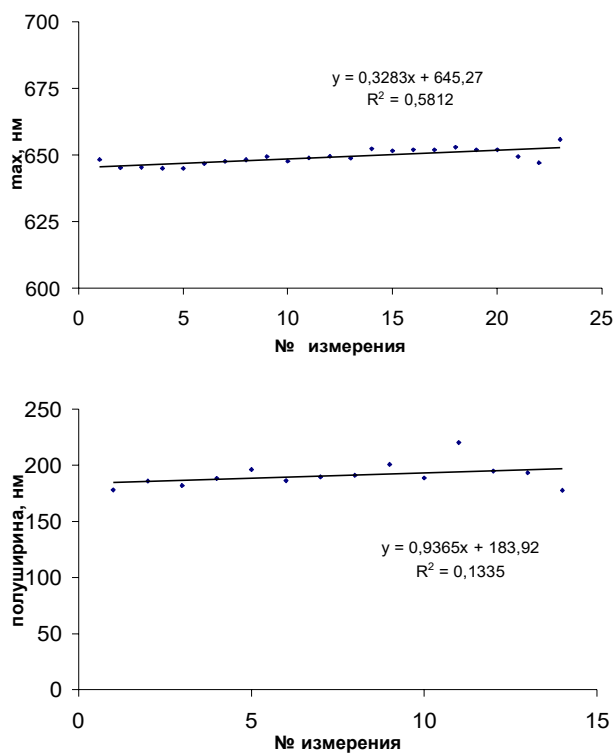
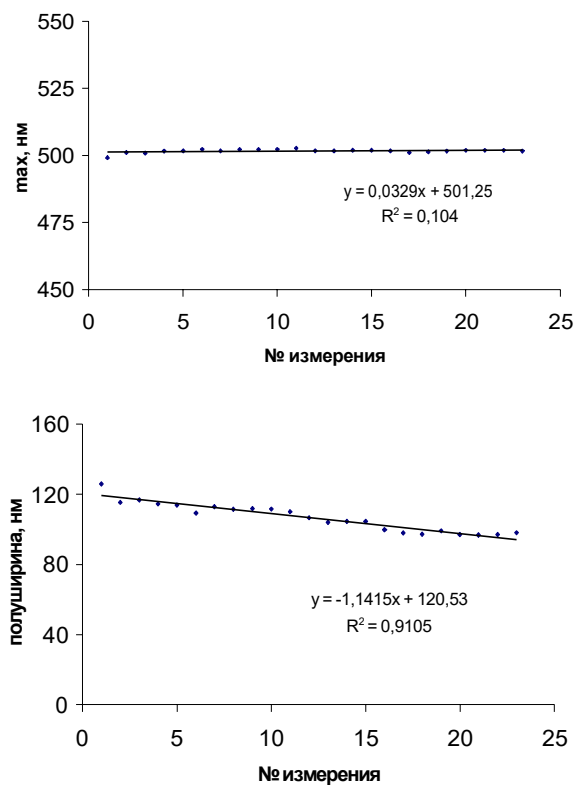


Рис. 8 а,б: расчет max и полуширины для Tc(X<sub>2</sub>);



в,г: расчет max и полуширины для Tc(X<sub>1</sub>).

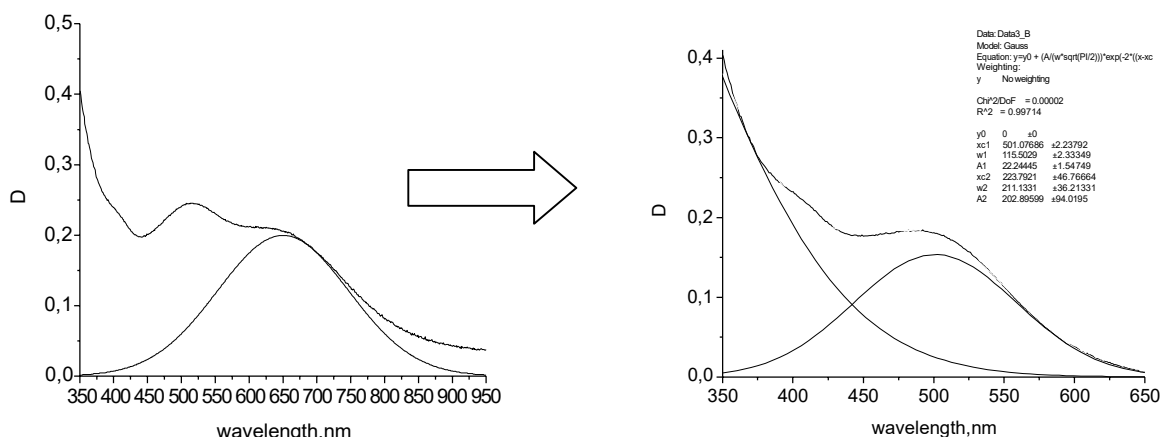
Полученные результаты сведены в таблицу 2.

**Таблица 2** Спектральные характеристики Тс(IV) и его окисленных форм.

Форма Тс	max, нм	полуширина, нм	$\epsilon$ , л/моль·см
Тс (IV) *	$400 \pm 4$	$\sim 150 \pm 5$	$2352 \pm 59$
Тс (X <sub>1</sub> )	$500 \pm 5$	$106 \pm 8$	$5090 \pm 51$
Тс (X <sub>2</sub> )	$650 \pm 7$	$194 \pm 2$	$2938 \pm 588$

\* Для Тс (IV) использовали расчет по плечу при 400 нм

В более сложном случае – при небольшом смещении пиков, наблюдавшийся при разложении спектров, соответствующих 1-ому этапу реакции (когда количество Тс (IV) ( $\lambda = 400$  нм) больше чем количество образующихся форм): разложение разбивалось на два этапа. Первый этап – вычитание пика  $\lambda = 650$  нм из общего спектра; 2 – ой этап – разложение при помощи программы “ORIGIN 7.0” (рис. 3.9).



**Рис. 9** Разложение спектра, II способ

Методика расчета  $\epsilon$   $\epsilon$  рассчитано по закону:  $D = \epsilon \cdot c \cdot l$   $\epsilon_{400}$

$$\epsilon_{400} = \frac{D_{\text{спектр Тс(IV)}}}{C_{\text{общ.}} \cdot l} = \frac{1,01164}{0,43 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot 1 \text{ см}} = 2352 \pm 59 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{см}}$$

$D_{\text{спектр Тс(IV)}}$  – D при  $\lambda = 400$  нм спектра раствора Тс(IV)

$C_{\text{общ.}}$  – концентрация исследуемого раствора Тс, измеренного на сцинтилляционном счетчике, моль/л.

$l$  – длина кюветы, см.

—  $\epsilon_{650}$

Анализ спектров изучаемой системы на I этапе показал, что существует такой временной промежуток, когда  $\Delta D_{500}=0$ . Учитывая то, что к оптической плотности применимо правило аддитивности,  $\epsilon_{650}$  был рассчитан.

$$\frac{\Delta D_{400}}{\epsilon_{400}} + \frac{\Delta D_{500}}{\epsilon_{500}} + \frac{\Delta D_{650}}{\epsilon_{650}} = 0 ; \quad \Delta D_{500} = 0$$

$$\epsilon_{650} = 5090 \pm 51 \quad \text{л} / \text{моль} \cdot \text{см}$$

—  $\epsilon_{500}$

$$D_{400} + D_{500} + D_{650} = D_{total}$$

$$\epsilon_{500} = 2938 \pm 587,6 \quad \text{л} / \text{моль} \cdot \text{см}$$

Рассчитаны погрешности: в первых двух случаях ошибка принимается равной ошибке измерения прибора (сцинтилляционный счетчик – 2,5 %; спектрофотометр – 1%; в третьем случае из-за сложности системы ошибка счета принята равной 20%).

### *Обсуждение результатов кинетического анализа реакции Тс с пероксидом водорода в серной кислоте*

При определении концентрационных пределов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  формирования и существования неустойчивых форм Тс было установлено, что реакция в сильной степени зависит от активности свободной воды. То факт, что в разбавленных водных растворах серной кислоты не удастся стабилизировать неустойчивые промежуточные пероксиды технеция, указывает на большую скорость реакции гидролиза ионов Тс в сравнении с реакцией образования пероксидов Тс, т. е. большее сродство Тс к  $\text{H}_2\text{O}$ , чем к  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

В разбавленных растворах серной кислоты вследствие гидратации иона технеция (IV),  $\text{TcO}^{2+}$ , и промежуточных ионов технеция (V) и (VI), реакция окисления перекисью водорода протекает значительно быстрее по сравнению с реакцией в безводной среде высококонцентрированной серной кислоты.

Окисление Тс (IV) избытком перекиси водорода сопровождается практически мгновенным образованием пероксида Тс(V), последующим окислением его до пероксида Тс(VI), частичное разложение которого вызывает наблюдаемое выделение кислорода, который окисляет образующийся Тс(VI) до Тс(V). Наличие в системе окислительных промежуточных форм так же подтверждает «резкий обвал» на третьем этапе – окисления неустойчивых форм Тс до Тс (VII) – поскольку если бы в системе присутствовали пероксидные комплексы Тс (IV) или Т(III), то в конце процесса мы бы наблюдали спектр, соответствующий Тс (IV), а не Тс (VII).

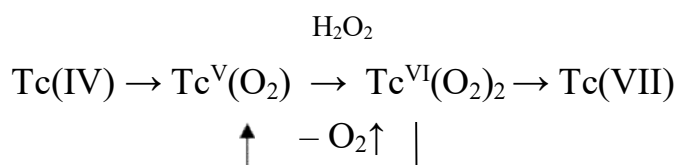
Литературный анализ показал, что соединения технеция в степенях окисления ниже +7 окрашенные. Интенсивность и длины волн изменяются в зависимости от природы лиганда и степени окисления технеция.

Все комплексы Тс (IV) с оксо - и нитратными лигандами окрашены в коричневый цвет.

Комплексы Тс (V) – красный.

Комплексы Тс (VI) - фиолетово- синий, а с лигандом  $N\equiv$  образует бесцветный комплекс.

Схема реакций



*Определение порядка по Тс и кажущейся константы скорости реакции Тс с пероксидом водорода в серной кислоте*

В растворе с избытком  $\text{H}_2\text{O}_2$  реакция в начальный период времени описывается уравнением скорости первого порядка, так как в полулогарифмических координатах начальные участки кинетических кривых спрямляются, и наклон их при увеличении начальной концентрации Тс с 0,05 ммоль/л до 0,5 ммоль/л сохраняется почти неизменным (рис.3.10).

Поэтому –  $d[\text{Tc}^{\text{IV}}]/d\tau = k_1 \cdot [\text{Tc}^{\text{IV}}]$ . После интегрирования и замены  $[\text{Tc}^{\text{IV}}]$  на пропорциональную величину D приходим к соотношению:

$$2,3 \cdot \lg(D - D_\infty) = -k_1 \cdot \tau + \text{const}$$

$k_1$  – константа скорости первого порядка,  $\text{мин}^{-1}$

$D_\infty$  – конечная оптическая плотность раствора

D – текущая оптическая плотность раствора

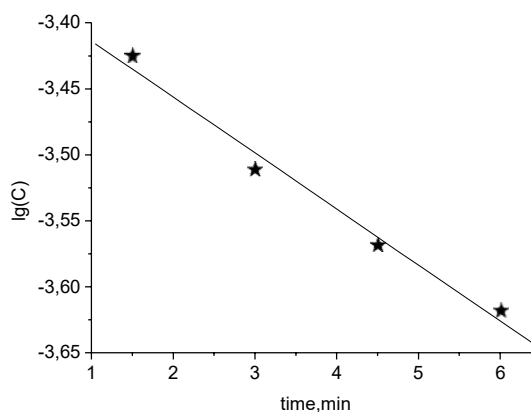
Заключительный этап реакции – окисление неустойчивых форм Тс – так же описывается уравнением скорости первого порядка (рис.3.11): кинетическая кривая является прямой линией.

Поэтому  $-d[\text{Tc}^{\text{IV}}]/d\tau = k_2 \cdot [\text{Tc}^{\text{IV}}]$ . После интегрирования и замены  $[\text{Tc}^{\text{IV}}]$  на пропорциональную величину D приходим к соотношению:

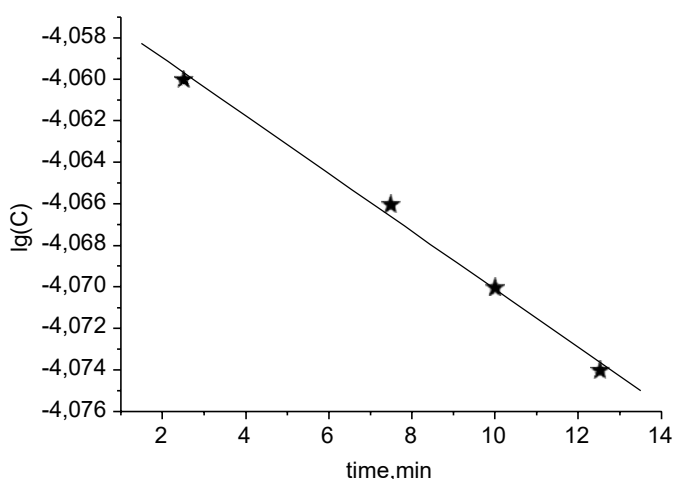
$$2,3 \cdot \lg(D - D_{\infty}) = -k_2 \cdot \tau + \text{const}$$

$k_2$  – константа скорости первого порядка,  $\text{мин}^{-1}$

$k_1, k_2$  рассчитаны графическим способом.



**Рис. 10** Определение порядка реакции и кажущейся константы скорости: начальный этап:  $C(\text{Tc})=0,5$  ммоль-л,  $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=18$  моль/л,  $C(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{исх.}}=0,25$  моль/л,  $t=20$  °C



**Рис. 11** Определение порядка реакции и константы скорости: заключительный этап,  $C(\text{Tc})=0,5$  ммоль-л,  $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=18$  моль/л,  $C(\text{H}_2\text{O}_2)=0,25$  моль/л,  $t=20$  °C

Соответственно этому константа скорости первого порядка остается приблизительно постоянной в серии опытов с различной концентрацией Тс: 0,05; 0,13; 0,39; 0,5 ммоль/л (таблица 3).

**Таблица 3**

Константы скорости реакции  $\text{Tc(IV)} \rightarrow \text{Tc}^{\text{V}}(\text{O}_2) \rightarrow \text{Tc}^{\text{VI}}(\text{O}_2)_2 \rightarrow \text{Tc(VII)}$

$\uparrow \quad \quad \quad \uparrow$   
 $\quad \quad \quad - \text{O}_2$

[Тс] <sub>0</sub> , ммоль/л	k <sub>1</sub> , мин <sup>-1</sup>	k <sub>2</sub> , мин <sup>-1</sup>
0,05	0,98 · 10 <sup>-1</sup>	3,2 · 10 <sup>-3</sup>
0,13	1,01 · 10 <sup>-1</sup>	3,16 · 10 <sup>-3</sup>
0,39	1 · 10 <sup>-1</sup>	3,21 · 10 <sup>-3</sup>
0,5	1,06 · 10 <sup>-1</sup>	3,25 · 10 <sup>-3</sup>

## Выводы

1. В работе лаборатории химии технеция впервые было обнаружено образование промежуточных химических форм Тс в системе Тс – Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>. Найдены условия их стабилизации в 12-18 моль/л Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

2. Показано, что увеличение С(Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>)<sub>исх.</sub> способствует стабилизации неустойчивых форм Тс в растворе: пероксидные комплексы Тс (V) и (VI) неустойчивы и разлагаются постепенно с выделением кислорода.

3. Обнаружено наличие в системе двух различных ионных форм технеция, охарактеризованных пиками λ=500 нм и 650 нм соотв. Рассчитаны молярные коэффициенты поглощения: λ=450, 500 и 650 нм

4. Найдено, что реакция образования и распада пероксидов Тс(V) и Тс(VI) является реакцией 1-ого порядка по С(Тс)<sub>исх.</sub> Рассчитаны константы скорости реакции образования и окисления пероксидных комплексов Тс(V) и (VI).

## Список литературы

1. Krot N. N. [et al.] Report WHC-EP-0886. – 1996.

2. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах / Латимер В. М. – М.: Изд-во иностр. лит., 1964. – С.103 –104.
3. Колтунов В.С. Роль технеция в окислительно-восстановительных процессах технологии облученного топлива / Колтунов В.С., Марченко В.И., Никифоров А. С., Смелов В. С., Шмидт В. С., Гомонова Т. В., Полунин А. К., Кондратьев Б. А. // Атомная Энергия. – 1986. – Т. 60. – Вып. 1. – С. 35 – 41.
4. Galateanu I. The reduction of Tc – 99 – pertechnetate by hydrazine / Galateanu I., Bratu C., Petride A. // Radioanalytical Letters. – 1977. – V. 28. – №1. – P. 95 – 104.
5. Зильберман Б.Я. Влияние процесса экстракции на каталитическое окисление гидразина азотной кислотой в присутствии актиноидов / Зильберман Б.Я., Машкин А.Н. // Радиохимия. – 1992. – №4. – С. 34 – 41.
6. Khijniak T.V. Reduction of pertechnetate by haloalkaliphilic strains of Halomonas / KHijniak T.V., Medvedeva-Lyalikova N.N., Simonoff M. // FEMS Microbiology Ecology. – 2003. – №44. – P. 109-115.
7. Акопов Г.А. Окисление гидразина в азотнокислых растворах в присутствии технеция / Акопов Г.А., Криницын А.П., Царенко А.Ф. // Радиохимия. – 1982. – Т. 24. – №4. – С. 529 – 538.
8. Спицын В.И. Восстановление пертехнетат – ионов в растворах азотной кислоты гидразином / Спицын В.И., Крючков С.В., Кузина А.Ф. // Радиохимия. – 1983. – Т. 25. – № 4. – С. 497 – 502.
9. Kemp Terence J. The Role of Intermediate Oxidation States of Technetium in Catalysis of the Oxidation of Hydrazine by Oxo – anions. Part I. Nitrate Ions. / Kemp Terence J., Aubrey M. Thyer and Peter D. Wilson. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1993. – P. 2601 – 2605.
10. Fournier W. Purex Process Improvements for the UP – 3 Spent Fuel Plant at La Hague, France / Fournier W. Hugelman D. Dalverny G. // Proc. ISEC'90. Kyoto (Japan). – 1990.
11. Крючков С.В. Импульсный радиолиз нейтральных водных растворов. / Крючков С.В., Пикаев А.К., Кузина А.Ф., Спицын В.И. // ДАН СССР. – 1977. – Т. 236. – № 5. – С.1155.



- 12.Крючков С.В. Исследование электролитической диссоциации технециевой кислоты в водном растворе методом импульсного радиолиза / Крючков С.В., Пикаев А.К., Кузина А.Ф., Спицын В.И. // ДАН СССР. –1979. – Т. 247. – № 5. – С. 1187.
- 13.Schwochau K. Tetraoxotechnetat (VI) und -rhenat(VI) / Schwochau K., Astheimer L., Hauck J., Schenk H. J. // Angew. Chem. – 1974. – V. 86 – P. 350 –351.
- 14.Astheimer L. Electrochemical reduction of  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{TcO}_4^-$  and  $\text{ReO}_4^-$  in organic solvents, preparation of tetraoxomanganate(VI), -technetate(VI) and -rhenate(VI) / Astheimer L., Schwochau K. // J. Inorg.Nucl. Chem. – 1976. – V. 38. – P. 1131 – 1134.
- 15.Deutsch E. Production, detection and characterization of transient hexavalent technetium in aqueous alkaline media by pulse radiolysis and very fast scan cyclic voltammetry / Deutsch E., Heineman W. R., Hurst R., Sullivan J. C., Mulac W. A., Gordon S. // J. Chem. Soc.Chem. Commun. – 1978. – P. 1038–1040.
- 16.Hurst R. W. Part I. Carbon and mercury-carbon optically transparent electrodes. Part II. Investigation of redox properties of technetium by cyclic voltammetry and thin layer spectroelectrochemistry / Hurst R. W. // Ph.D. thesis, University of Cincinnati. – 1980. – P. 198.
- 17.Founta A. Mechanism and kinetics of the stepwise voltammetric reduction of pertechnetate in alkaline solution to  $\text{Tc(VI)}$ ,  $\text{Tc(V)}$  and  $\text{Tc(IV)}$  / Founta A., Aikens D. A., Clark H. M. // J. Electroanal. Chem. – 1987. – V. 219. – P. 221–246.
- 18.Founta A. Mechanism and kinetics of the stepwise voltammetric reduction of pertechnetate in alkaline solution to  $\text{Tc(VI)}$ ,  $\text{Tc(V)}$  and  $\text{Tc(IV)}$  / Founta A., Aikens D. A., Clark H. M. // J. Electroanal. Chem. – 1987. – V. 219. – P. 221 – 246.
- 19.Feldberg S. Disproportionation of the technetate ion in aqueous alkaline media. An electrochemical study / Feldberg S., Kissel G. // J. Phys. Chem. – 1969. – V.73. – P. 3082-3088.
- 20.Takahashi R. / Takahashi R. // Talanta. – 1965. – V.12. – P.1211.
- 21.Colton R. Polarographic study of manganese, technetium, and rhenium. / Colton R., Dalziel J., Griffith W. P., Wilkinson G. // J. Chem. Soc. – 1960. – P. 71–78.

22. Miller H. H. Polarographic studies of the reduction of pertechnetate ion in aqueous solutions / Miller H. H., Kelley M. T., Thomason P. F. // *Advances in polarography* – 1960. – V. 2. – P. 716–726.
23. Astheimer L. Zur Polarographie des Technetiums. I. Gleichstrom- und wechselstrompolarographische Untersuchungen and Pertechnetat-Lösungen / Astheimer L., Schwochau K. // *J. Electrochem. Soc.* – 1964. – V. 8. – P. 382–389.
24. Russell C. D. Polarographic reduction of pertechnetate / Russell C. D., Cash A. G. // *J. Electroanal. Chem.* – 1978. – V. 92. – P. 85–99.
25. Rard J. A. Critical review of the chemistry and thermodynamics of technetium and some of its inorganic compounds and aqueous species / Rard J. A. // *Tech. Rep. UCRL-53440.* – 1983 – P. 86.
26. Rard J.A. Chemical Thermodynamics, Vol. 3. Chemical Thermodynamics of Technetium / Rard J.A., Rand M.H., Andregg G., Wanner H. – France: OECD Nuclear Energy Agency, Data Bank, Issy-les-Moulineaux, 1999. – 90 p.
27. Gorski B. Zur Chemie des Technetium in wäßriger Lösung - I. Über den Zustand des vierwertigen Technetium in wäßriger Lösung” / Gorski B., Koch H. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1969. – V. 31. – P. 3565–3571.
28. Meyer R. E. Solubilities of Tc(IV) oxides / Meyer R. E., Arnold W. D., Case F. I., O’Kelley G. D. // *Radiochim. Acta.* – 1991. – V. 55. – P. 11–18.
29. Gayer K. H. The enthalpies of formation of technetiumheptaoxide and pertechnetate ion / Gayer K. H., Herrell A. Y., Busey R. H. // *J. Chem. Thermodyn.* – 1976. – V. 8. – P. 959–964.
30. Rard J.A. Chemical Thermodynamics, Vol. 3. Chemical Thermodynamics of Technetium / Rard J.A., Rand M.H., Andregg G., Wanner H. – France: OECD Nuclear Energy Agency, Data Bank, Issy-les-Moulineaux, 1999. – p. 116.
31. Jobe D. J. Private communication to the technetium committee and to J. A. Rard / 1999.
32. Almahamid I. Electronic and structural investigations of the technetium compounds by X – ray absorption spectroscopy / Almahamid I., Bryan J.C., Bucher J.J., Burrell A.K., Edelstein N.M., Hudson E.A., Kaltsoyannis

- N., Lukens W.W., Shuh D.K., Nitsche H., Reich T. // Inorg. Chem. – 1995. – V. 34. – P. 193 – 198.
33. Lieser K.H. Technetium in the Nuclear Fuel Cycle, in Medicine, in the Environment / Lieser K.H. // Radiochim. Acta. – 1993. – V. 63. – P. 5-8.
34. Rard J.A. Chemical Thermodynamics, Vol. 3. Chemical Thermodynamics of Technetium / Rard J.A., Rand M.H., Andregg G., Wanner H. – France: OECD Nuclear Energy Agency, Data Bank, Issy-les-Moulineaux, 1999. – p. 119.
35. Baldas J. Synthesis and structure of bis (diethyldithiocarbamato) nitridotechnetium (V): a technetium-nitrogen triple bond / Baldas J., Bonnyman J., Pojer P.M., Williams G.A., Mackay M.F. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1981. – P. 1798 – 1801.
36. Kaden L. Nitridokomplexe des Technetium (V) / Kaden L., Lorenz B., Schmidt K., Sprinz H., Wahren M. // Isotopenpraxis. – 1981. – V. 17. – P. 174 – 175.
37. Baldas J. Studies of Tc – complexes. 9. Use of the tetrachloronitridotechnetate (VI) anion for the preparation of nitrido complexes of Tc. Crystal structure of bis (8 – quinolinethiolato) nitridotechnetium (V) / Baldas J., Bonnyman J., Williams G.A. // Inorg. Chem. – 1986. – V. 25. – P. 150 – 153.
38. Abram U. Zum Ligandenaustausch an  $TcNX_4^-$  - komplexe (X=Cl, Br) / Abram U., Abram S., Spies H., Kirmse R., Stach J., Köhler K. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1987. – V. 544. – P. 167 – 180.
39. Baldas J. Studies of Tc – complexes. Part 6. The preparation, characterization, and electron spin resonance spectra of salts of tetrachloro- and tetrabromo-nitridotechnetate (VI): crystal structure of tetraphenylarsonium tetrachloronitridotechnetate (VI) / Baldas J., Boas J. F., Bonnyman J., Williams G.A. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1984. – P. 2395 – 2400.
40. Thomas R.W. Structural (EXAFS) and solution equilibrium studies on the oxotechnetium (V) complexes  $TcOX_4^-$  and  $TcOX_5^{2-}$  (X=Cl, Br) / Thomas R.W., Heeg M.J., Elder R.C., Deutch E. // Inorg. Chem. – 1985. – V. 24. – P. 1472 – 1477.

41. Baldas J. An electron spin resonance study of the equilibrium between tetrahalogeno- and pentahalogeno-nitridotechnetate (VI) ions in solution / Baldas J., Boas J. F., Bonnyman J. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1987. – P. 1721 – 1725.
42. Kim C. S. Studies on the kinetics and mechanism of oxygen exchange between solvent water and  $[MoOCl]^{2-}$  / Kim C. S., Murmann R.K. // Inorg. Chem. – 1984. – V. 23. – P. 263 – 268.
43. Yokoi K. Studies of the structure of the paramagnetic  $\mu$ -oxo dimer of molybdenum (V) in hydrochloric acid solutions by EXAFS / Yokoi K., Matsubayashi N., Miyanaga T., Watanabe I., Ikeda S., Murata K. // Polyhedron. – 1989. – V. 8. – P. 45 – 49.
44. Davison A. The chemistry of technetium (V) / Davison A., Jones A.G. // Int. J. Appl. Radiat. Isot. – 1982. – V. 33. – P. 875 – 881.
45. Baldas J. Preparation and properties of nitridotechnetic (VI) acid. I observation of the e.s.r. spectrum of the  $[TcNF_4]^-$  anion in hydrofluoric acid solution / Baldas J., Boas J. F., Bonnyman J. // Aust. J. Chem. – 1989. – V. 42. – P. 639 – 648.
46. Dehnicke K. The transition metal – nitrogen multiple bond / Dehnicke K., Strähle J. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1981. – V. 20. – P. 413 – 426.
47. Griffith W.P. Transition metal nitride complexes / Griffith W.P. // Coord. Chem. Rev. – 1972. – V. 8. – P. 369 – 396.
48. Griffith W.P. Infrared spectra and structures of osmium nitride complexes / Griffith W.P. // J. Chem. Soc. – 1965. – P. 3694 – 3697.
49. Baldas J., Boas J. F., Bonnyman J. // автор ссылается на неопубликованную статью.
50. Baldas J., Boas J. F., Colmanet S.F., Mackay M.F. // автор ссылается на неопубликованную статью.
51. Sykes A.G. The molybdenum: the element and aqueous solution chemistry / Sykes A.G. // Comprehensive Coordination Chemistry. – 1991. – Vol. 3. – P. 1229 – 1264.
52. Baldas J. Preparation and crystal structures of  $(AsPh_4)_4[Tc_4N_4(O)_2(ox)_6]$  and  $[AsPh_4]_2[TcO(ox)_2(Hox)] \cdot 3H_2O$ : Tc – complexes containing quadridentate or unidentate oxalato ligands / Baldas J., Colmanet S.F., Mackay M.F. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1988. – P. 1725– 1731.

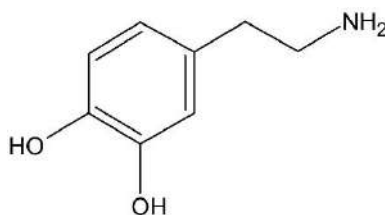
53. Baldas J. Preparation and structure of  $\text{Cs}_2[\text{TcN}(\text{O}_2)_2\text{Cl}]$ , the first example of a nitridoperoxo complex / Baldas J., Colmanet S.F., Mackay M.F. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1989. – P. 1890.
54. Baron P. / Baron P., Boullis B., Germain M., Gue G.P., Miquel P., Poncelet F.J., Dormant J.M., Duterte F. // Global '93. – 1993. – P.27.
55. Taylor R.J. / Taylor R.J., Denniss A.L., Wallwork A.L. // Nuclear Energy. – 1997. – V. 36. – P. 39 – 46.
56. Егоров Н.Н. / Егоров Н.Н., Кудрявцев Е.Г., Никипелов Б.В. // Атомная энергия. – 1993. – Т.74. – №4 – С. 307 – 312.
57. Fedoseev A.M. Synthesis and properties of neptunium (VI,V) and plutonium (VI) pertechnetates / Fedoseev A.M., Budantseva N.A., Grigoriev M.S., Guerman K.E., Krupa J. – С. // Radiochim. Acta. – 2003. – V. 91. – P. 147 – 152.
58. Крючков С. Исследование физико – химических свойств технеция / Крючков С.В. // Автореферат дисс. ... канд. хим. наук. Москва. 1983.
59. RAO B.S.M. Characterization of the solids formed from simulated NFR solutions / RAO B.S.M., Gantner E., Reinhard J., Steinert D., Ache H.J. // J. Nucl. Mat. – 1990. – V.170. – P.39 – 49.
60. Спицын В.И. Технеций / Спицын В.И., Кузина А.Ф. – М.: Наука, 1981. – 20 с.

## Полидофаминовые покрытия и их применение в области сорбционного выделения

Ярыкин Даниил Игоревич

### Краткое введение в химию дофамина

Дофамин – представитель класса биогенных аминов, производных пирокатехина (рис. 1) [1, 2].



**Рис. 1.**  
**Структурная формула**  
**дофамина.**

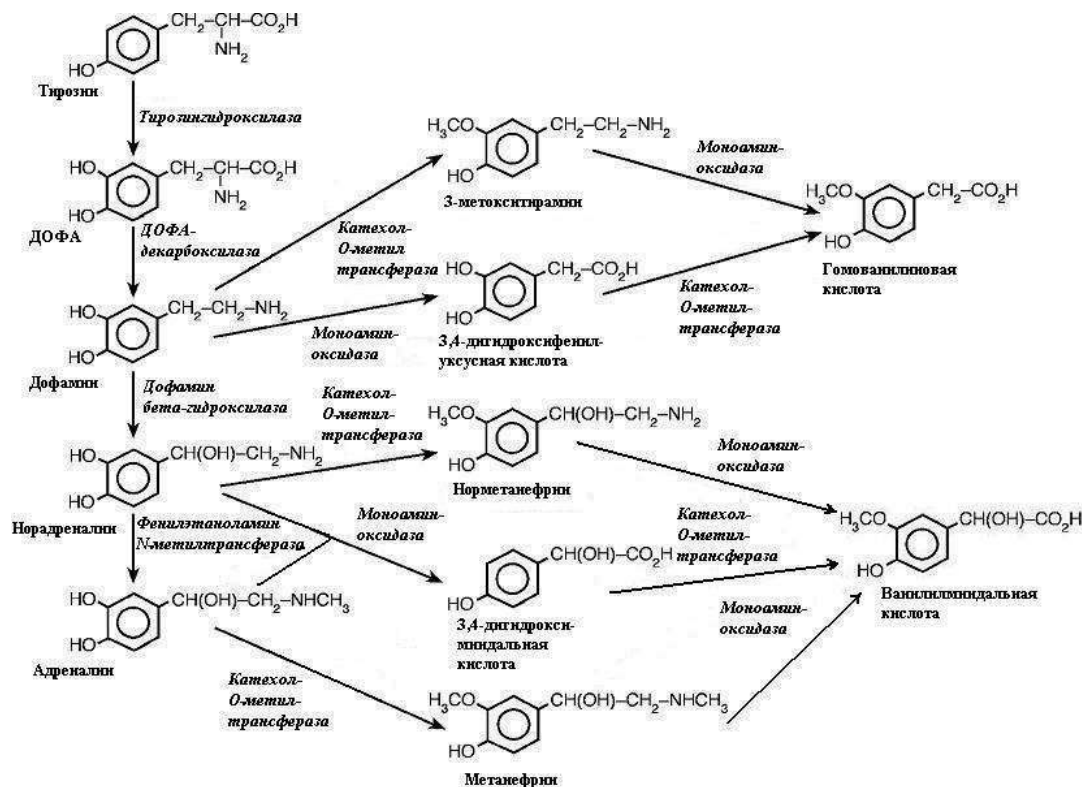
В организмах млекопитающих катехоламины преимущественно образуются из тирозина [3-5]. Последовательность биосинтеза катехоламинов достаточно проста: тирозин → диоксифенилаланин → дофамин → норадреналин → адреналин. В присутствии тирозингидроксилазы тирозин последовательным гидроксилированием преобразуется в диоксифенилаланин, затем декарбоксилируется, превращаясь в дофамин. Метаболизм катехоламинов протекает главным образом под влиянием двух ферментных систем: катехол-О-метилтрансферазы и моноаминоксидазы. Метаболитами дофамина на первой стадии являются 3-метокситирамин и 3,4-дигидроксифенилуксусная кислота, которые затем превращаются в гомованилиновую кислоту (рис. 2) [4, 5].

Катехоламины являются физиологически активными веществами, выполняющими роль химических посредников и «управляющих» молекул (медиаторов и нейрогормонов) в межклеточных взаимодействиях у животных и человека [6]. Дофамин – гормон, вырабатываемый мозговым веществом надпочечников и другими тканями. Дофамин является одним из химических

факторов внутреннего подкрепления и служит важной частью «системы вознаграждения» мозга, поскольку вызывает чувство удовольствия, за счёт чего влияет на процессы мотивации и обучения, также принимает участие в регуляции артериального давления [1, 7, 8].

Катехоламины являются маркерами метаболизма нейромедиаторов или, так называемого, нейромедиаторного обмена в организме человека. Патологические нарушения метаболизма нейромедиаторов сопровождаются повышением их уровня в моче, крови, спинномозговой жидкости, клетках и развитием таких нейроэндокринных заболеваний как феохромоцитомы, нейробластомы, карциноидные опухоли. Напротив, в случае понижения содержания маркеров в организме развиваются нейродегенеративные заболевания, такие как шизофрения, болезни Паркинсона и Альцгеймера.





**Рис. 2.** Схема биосинтеза и метаболизма катехоламинов в организме человека [5].

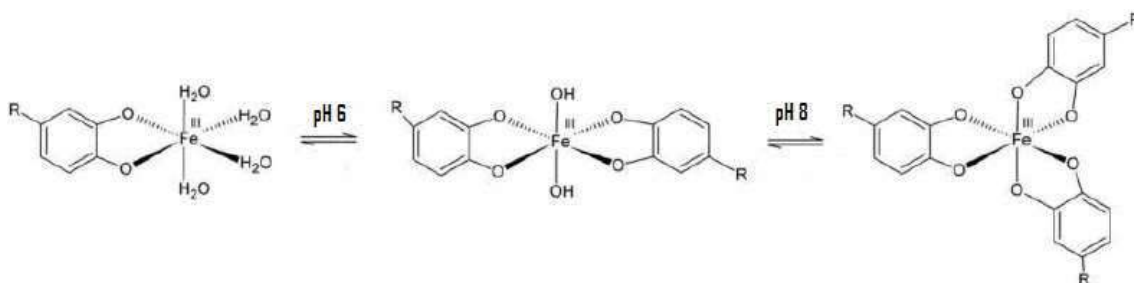
Своевременное обнаружение увеличения или уменьшения содержания катехоламинов в организме позволяет зарегистрировать возникновение заболеваний на начальной стадии и предотвратить дальнейшее развитие болезней [9–11].

Исторически первым катехоламином, выделенным из надпочечников овец, был адреналин (1897 г.). Получить адреналин в кристаллическом виде и наладить его промышленное производство удалось только в 1904 г. Чуть позже (1910 г.) был осуществлен синтез норадреналина и дофамина [5]. Изучением механизма действия катехоламинов в качестве нейромедиаторов активно занимались ученые разных стран на протяжении всего 20 столетия. В 2000 г. американскому биохимику Полу Грингарду была присуждена Нобелевская премия по медицине «За открытие механизма действия дофамина и других нейромедиаторов».

Химические свойства катехоламинов во многом определяются присутствием в их молекулах пирокатехинового фрагмента (3,4-

дигидроксифенила, катехола) и первичной (дофамин, норадреналин) или вторичной (адреналин) аминогрупп. Катехоламины обладают амфотерными свойствами, которые обусловлены наличием аминогруппы, обладающей основными свойствами ( $pK_{a1}$  8.59 – 8.88), и гидроксогрупп, обладающих кислотными свойствами ( $pK_{a2}$  9.46–10.58,  $pK_{a3}$  10.28–12.07) [12-15]. По этой причине КА положительно заряжены в кислой среде при  $pH < 7$  и отрицательно – в щелочной среде при  $pH > 10$  [13-15]. Значения логарифмов параметров гидрофобности КА находятся в пределах от  $-1.85$  до  $-0.99$  и указывают на их относительно высокую гидрофильность [12, 16].

Благодаря наличию двух вицинальных гидроксильных групп катехоламины образуют комплексы со многими ионами металлов ( $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и др.) [17–21]. Имеющиеся литературные сведения о составе и устойчивости комплексов указывают на то, что в реакциях комплексообразования катехоламины ведут себя как бидентатные лиганды [18, 19]. На примере комплексообразования катехоламинов с  $Fe^{3+}$  показано, что состав комплекса зависит от  $pH$  раствора: в кислых растворах при  $pH < 6$  образуется неустойчивый комплекс, поглощающий при 700 нм. В нейтральных растворах при  $pH$  6 – 8 образуется более устойчивый комплекс, поглощающий при 560 нм, а при  $pH > 8$  – устойчивый комплекс с максимумом поглощения при 490 нм [17, 19, 20]. Предполагаемый состав комплексов  $Fe^{3+}$  с катехоламинами приведен на рис. 3 [21].

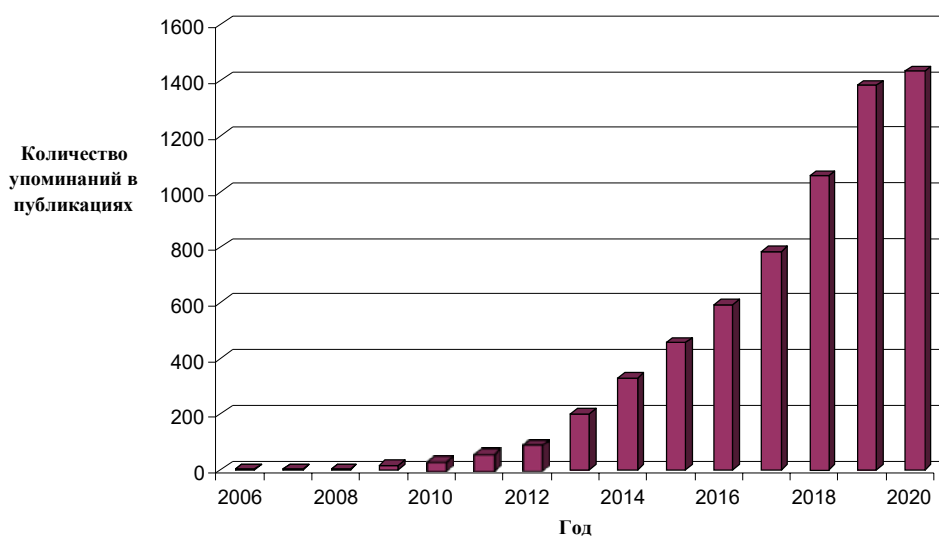


**Рис. 3.** Предполагаемый состав комплексов  $Fe^{3+}$  с катехоламинами [5].

Подобно другим фенолам, катехоламины устойчивы в кислой среде, но легко окисляются до хинонов в нейтральных и щелочных растворах [22, 23]. Это свойство накладывает определенные ограничения на работу, как с растворами, так и с реальными образцами, которые необходимо хранить при низкой температуре и вдали от света. Для предотвращения окисления к растворам катехоламинов в качестве консервантов добавляют соляную, уксусную или аскорбиновую кислоты, ЭДТА, метабисульфит натрия [5, 24].

Настоящий обзор посвящен продукту полимеризации дофамина – полидофамину, его свойствам и применению. Актуальность исследования полидофамина подтверждается тем, что последние годы ознаменовались невероятно бурным ростом интереса учёных, буквально настоящим «бумом».

Так, по данным системы Web of Science упоминания слова «polydopamine» в научных публикациях начинается с 2006 года и непрерывно растёт (рис. 4).



**Рис. 4.** Диаграмма, показывающая распределение количества упоминаний слова «polydopamine» в научных публикациях по данным системы Web of Science.

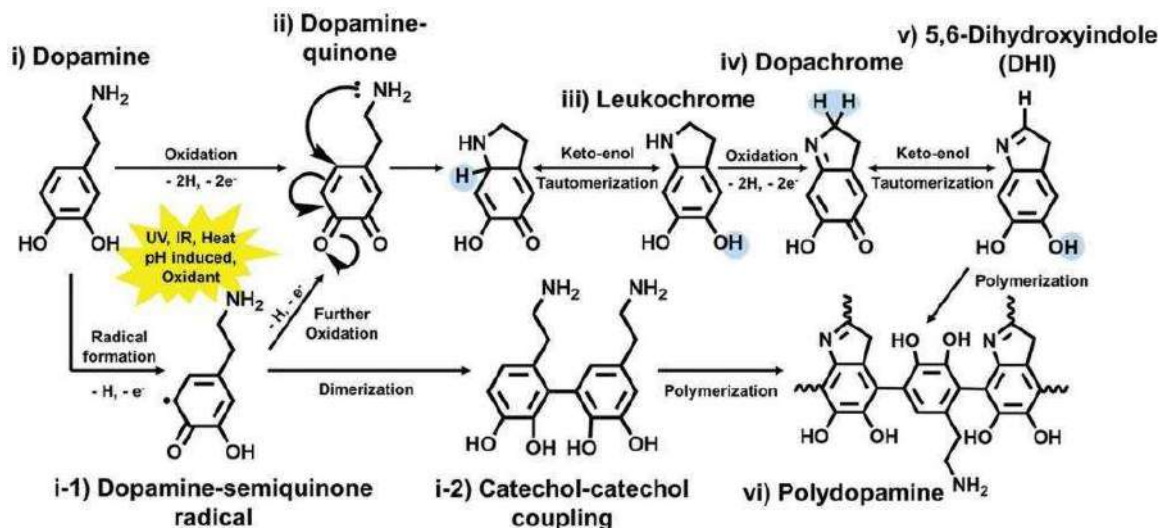
### **Чем же так замечателен полидофамин?**

Свойства материалов определяются их составом и структурой, в то время как применения определяются их свойствами. Полидофамин

представляет собой синтетический полимер, содержащий катехоловые, иминные и аминные функциональные группы [25]. Следствием этого является существование на поверхности полимера активных участков для сорбционных взаимодействий с ионами металлов, органических молекул, и т.д. Помимо этого, это предоставляет широкий спектр возможностей для вторичной функционализации поверхности.

Известно, что дофамин является одним из важнейших нейротрансмиттеров в центральной нервной системе, которая имеет решающее значение для физиологических процессов. Естественное присутствие дофамина в организме человека и животных наделяет синтетический продукт отличной биосовместимостью. Возможная токсичность и канцерогенность полидофамина также были исследованы и опровергнуты [26, 27].

Несмотря на обширные исследования за последнее десятилетие, полное понимание механизма формирования полидофамина до сих пор представляется непростой задачей из-за существования нескольких путей реакции (рис. 5) [28].



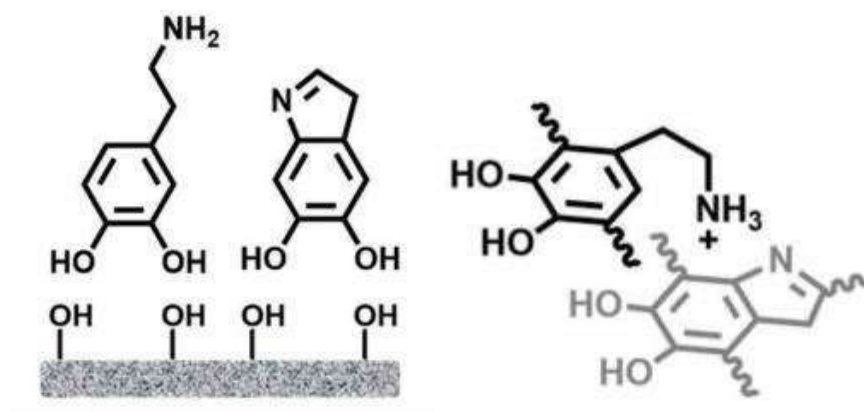
**Рис. 5.** Механизм полимеризации дофамина [28].

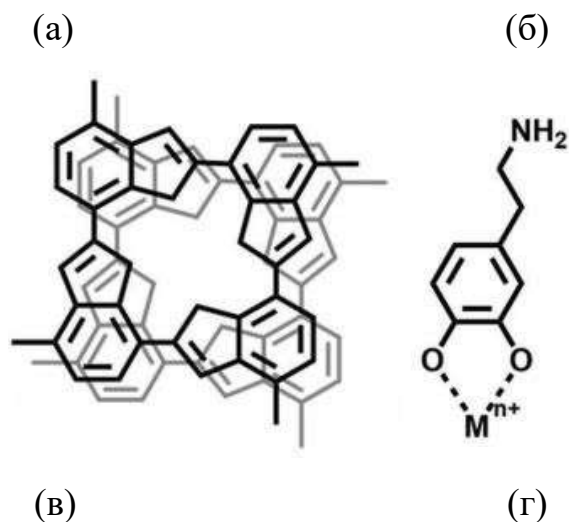
Основным направлением считается окислительная полимеризация через образование 5,6-дигидроксииндола (верхняя цепочка на рис. 5). Прямым

доказательством присутствия 5,6-дигидроксииндола в полидофамине представляют собой обнаружение пиррольных производных (пиррол-2,3-дикарбоновой кислоты и пиррол-2,3,5-трикарбоновой кислоты), образуемых перекисью водорода при деградации полидофамина [29]. Другим направлением является образование под внешним возбуждающим воздействием свободного радикала дофамин-семихинона, который затем доокисляется, превращаясь в хинон и затем в 5,6-дигидроксииндол, либо образуя катехол-димер (нижняя цепочка на рис. 5) [30]. Последний механизм важен, так как оставляет на поверхности первичные аминогруппы, необходимые для дальнейшей функционализации.

Существенное влияние на протекание процесса полимеризации оказывает тригидроксиметиламинометан, более известный как Трис. Молекулы Трис реагируют с хиноном, практически прекращая рост цепи [31].

Одним из наиболее важных вопросов является рассмотрение природы молекулярных взаимодействий, свойственных для дофамина, так как, во-первых, это ключевой фактор в образовании структуры полимера, во-вторых, это путь к пониманию механизмов нанесения полидофаминовых покрытий на различные типы носителей, и, в-третьих, это способ прогнозирования свойств получаемого материала. Итак, наиболее важными взаимодействиями, о которых идет речь, являются: образование водородных связей (рис. 6а), катион- $\pi$ -взаимодействие (рис. 6б),  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие (стэкинг) (рис. 6в), координация с ионами металлов (рис. 6г) и др. [28].





**Рис. 6.** Молекулярные взаимодействия дофамина: образование водородных связей (а), катион- $\pi$ -взаимодействие (б),  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие (стэкинг) (в), координация с ионами металлов (г) [28].

Разборка полидофаминового покрытия активно инициируются путем помещения материалов в щелочные растворы с pH, превышающим 10. Это значение pH способствует депротонированию аминогрупп ( $R-NH_3^+ OH^- \rightarrow R-NH_2 + H_2O$ ), что приводит к потере катионного характера цепи полидофамина. Диссоциация цепей в щелочном pH является прямым доказательством катионов- $\pi$ -взаимодействий, увеличивающих толщину покрытия [28].

\* \* \*

Бурное развитие промышленности представляет существенную угрозу для экологии. Так, загрязнение воды нерастворимыми соединениями нефти, органическими красителями, тяжелыми металлами и т.д. является одной из основных экологических проблем. Среди основных проблем здесь выделяют обширные области загрязнения, невозможность естественной биологической деградации, высокая токсичность и накопление в организмах человека и животных. Всё это указывает на растущую актуальность разработки эффективных технологий для удаления загрязняющих веществ из воды [32]. Нанокompозитные материалы, включающие полидофамин, во многих исследованиях показали эффективность сорбционной очистки от



загрязнителей различной природы: от ионов тяжелых металлов, в том числе радионуклидов, и органических соединений. Следующая часть настоящей работы посвящена обзору сорбционных применений материалов, содержащих полидофамин.

### **Сорбция на слое полидофамина**

Ряд работ посвящен экспериментам, в которых использовали слой полидофамина непосредственно как сорбент. Так, благодаря гидрофобному эффекту и  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействиям слой дофамина успешно применен для извлечения полициклических ароматических углеводородов и эфиров фталевой кислоты из водных образцов [33]. В эксперименте использовали частицы магнетита, покрытые слоем полидофамина ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ ). Были достигнуты хорошие степени извлечения 76,4-107% с низкими относительными стандартными отклонениями (1.0-9,7 %).

Множество работ [34-38] указывают на преимущества использования нанокомпозитов, содержащих полидофамин, в качестве матрицы в методе масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбционной ионизацией (МАЛДИ-МС). МАЛДИ-МС – быстрый, простой в использовании и подготовке образцов метод исследования, основанный на использовании коротких лазерных импульсов для «мягкой» ионизации исследуемого образца. В классическом варианте метода МАЛДИ-МС предусмотрено использование матрицы, что позволяет перевести молекулы исследуемого образца в газовую фазу, насколько это возможно избегая разрушения исходной структуры. В этом случае велика роль взаимодействий молекул матрицы и образца, а в масс-спектрах наблюдаются сигналы кластеров матрицы и исследуемого соединения [39, 40]. Использование таких бифункциональных материалов последовательно в качестве сорбента и матрицы для МАЛДИ очень важно в современном химическом анализе, так как позволяет исключить традиционную для сорбционного концентрирования стадию десорбции, а вместе с ней избежать дополнительных потерь определяемых веществ,



погрешностей и потерь времени. В этом случае преимущество полидофаминовых покрытий является значительное увеличение способности к поглощению веществами-аналитами энергии лазера за счет присутствия ароматического кольца, что приводит к уменьшению фона, увеличению соотношения сигнал-фон, также улучшается воспроизводимость определения [38].

В работе [41] 3D полидофамин-никелевая пена применена в качестве сорбента для извлечения полициклических ароматических углеводородов из образцов воды. В сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией создан быстрый и удобный метод: степени извлечения составили от 89,6% до 97,5%, при этом относительные значения стандартного отклонения ниже 7,3% и пределы обнаружения в диапазоне 2.3-16.5 нг/л.

В следующих работах [42-48] было продемонстрировано, что слой полидофамина проявлял отличную адсорбцию по отношению к таким гидрофильным соединениям как эстрогены, фталаты и фенолы. Также слой полидофамина показал высокую сорбционную эффективность по отношению к различным синтетическим красителям [49] и алкалоидам [50, 51]. В этих работах водородородные взаимодействия были самой важной движущей силой для адсорбции аналитов.

Работа [52] описывает нанокompозит из полидофамина, серебряных наночастиц и полипиррола, который был упакован в шприц и успешно использован для извлечения трициклических антидепрессантов из образцов мочи. Авторы работы [53] использовали частицы магнетита, покрытые полидофамином, для извлечения четырех афлатоксинов из воды, красного вина и других образцов жидких пищевых продуктов.

В следующей работе [54] исследовался захват нанокompозитом  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$  дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК). Установлено, что адсорбционная емкость для геномной ДНК может достигать 161 мг/г. Таким образом, было показано, что метод магнитной твердофазной экстракции с

использованием предложенного нанокompозита превосходит коммерческие комплекты и традиционные методы экстракции ДНК.

Также обнаружено [55], что наносферы полидофамина проявляют высокоселективное сродство к двухзарядным ионам ртути  $\text{Hg}^{2+}$ . Предел сорбционной емкости составил 1850 мг/г. В качестве элюента использовали раствор соляной кислоты ( $\text{pH} = 1$ ), при этом степень десорбции достигла 100%, причем структура полидофаминовых наносфер оставалась практически неизменной после 5 циклов сорбции-десорбции.

### **Сорбция на углеродных нанокompозитах на основе полидофамина**

Следующие работы исследовали углеродные нанокompозиты на основе полидофамина, которые получали посредством следующих стратегий: 1) дальнейшая модификация полидофамина алкильными заместителями, 2) иммобилизация графена на поверхности полидофамина, 3) деструктивная перегонка для получения углерода.

В работе [56] используются дофамин, наночастицы серебра и октадециловый эфир меркаптоуксусной кислоты для последовательной модификации внутренних стенок бутылок из полиэтилентерефталата методом послойной сборки. Полученный материал проявлял достаточно высокую сорбционную способность к загрязнителям в образцах воды. Выделение целевых алкилфенолов и полициклических ароматических углеводородов варьировались от 70% до 120%.

Авторы следующей работы [57] использовали хлор-(диметил)-октадецилсилан для модификации полидофаминового слоя посредством силанирования поверхностных фенольных гидроксильных групп. Полученные  $\text{C}_{18}$ -функционализированные полидофаминовые микросферы успешно применены в качестве адсорбентов для извлечения алкилфенолов из водных растворов. Подобным образом в работе [58] используется хлор-(диметил)-октилсилан для модификации графенового нанокompозита через реакцию силанирования. Полученный материал проявил заметную способность к

адсорбции гидрофобных пептидов, главным образом благодаря гидрофобным взаимодействиям.

Графен – двумерный углеродный наноматериал с превосходными свойствами, обладающий большими перспективами для сорбционной экстракции. Исследовательская группа проф. Чэнь разработала серию экстракционных устройств посредством ковалентной иммобилизации графена на различных подложках на основе полидофамина [59-62]. Сначала с помощью нековалентного взаимодействия был получен слой полидофамина на поверхности полиэтилентерефталата, а затем собран многослойный графен на полидофаминовом слое посредством ковалентного связывания. Графеновая оксидно-модифицированная трубка из полиэтилентерефталата использовалась для онлайн-экстракции экологических загрязнителей [59] и активных ингредиентов традиционных китайских лекарств [60], сопровождаемой методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Также графеновое покрытие было получено на поверхности провода из нержавеющей стали [61] и на мешалке, покрытой полиэтилентерефталатом [62], и применено для извлечения полициклических ароматических углеводородов из объектов окружающей среды и продуктов питания.

В работе [63] полидофаминовое покрытие наносилось на инертную поверхность волокна из нержавеющей стали посредством надежной адгезии дофамина и оксидов металлов. После карбонизации покрытия полученное углеродистое волокно использовалось для твердофазной микроэкстракции и проявило эффективность в экстракции хлорорганических пестицидов из водных растворов. Подобный материал был получен посредством карбонизации полидофаминового покрытия на поверхности магнетита. Полученные частицы ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ ) применялись для извлечения эстрогенов методом магнитной твердофазной экстракции [44].

**Сорбция металлоорганическими каркасами, собранными на основе полидофамина**

Металлорганические каркасы (англ. metal-organic frameworks = MOFs) это класс пористых материалов, полученных самосборкой посредством координационных связей или межмолекулярных сил между ионами металлов и органическими лигандами [64]. MOFs обладают такими достоинствами, как сверхвысокая площадь поверхности, большое количество открытых металлических центров и ароматических лигандов и отличная механическая стабильность. MOFs показали высокий потенциал как сорбенты для выделения целевых аналитов [65-67].

Авторами работы [68] полидофамин использован как промежуточный слой для иммобилизации MOFs на различных подложках для построения разнообразных экстракционных устройств, одновременно улучшая гидрофильность и дисперсию MOFs в водных матрицах. Так, цеолит-имидазольный металлорганический каркас с помощью быстрой золь-гель реакции при комнатной температуре нанесен на наноккомпозит из магнетита, покрытого полидофаминовым слоем, и использован для сорбции пептидов. Также получены материалы [69, 70], представляющие собой циркониевый MOF, нанесенный в процессе *one-pot* синтеза из тетрахлорида циркония и терефталевой кислоты на магнитные материалы, покрытые полидофамином. Ароматические кольца хелатировали с ионами  $Zr^{4+}$ , инициируя рост металлорганического каркаса на поверхности. Полученные магнитные наноккомпозиты были успешно применены для селективной сорбции фосфопептидов из пептидных смесей и человеческой сыворотки. Аналогично был приготовлен материал с металлорганическим каркасом из эрбия и 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты [71]. В этом случае с использованием метода МАЛДИ в виде способа детектирования была достигнута сверхвысокая чувствительность при определении фосфопептидов (предел обнаружения 20 амоль/мкл).

В работе [72] сообщается, что намагниченность ZIF-7 (бензимидазолат цинка) достигается простым смешиванием ZIF-7 и частиц  $Fe_3O_4$ , покрытых

слоем полидофамина. Полученный материал был успешно применен в магнитной твердофазной экстракции следовых количеств полициклических ароматических углеводородов в дождевой воде.

### **Сорбция на полидофаминовом слое с молекулярными отпечатками определяемого соединения**

Полимеры с молекулярными отпечатками определяемого вещества (англ. molecularly imprinted polymers = MIPs) рассматриваются как одни из самых перспективных материалов в области разделения. Традиционный синтез композитных материалов с нанесенными полимерами с молекулярными отпечатками включает три этапа. На первом этапе мономер и молекулярный шаблон аналита смешивают в подходящем растворителе до начала полимеризации. При этом происходит так называемая предорганизация – образование устойчивого предполимеризационного комплекса молекул мономера и вещества-шаблона, благодаря которому молекулы функционального мономера определенным образом располагаются и фиксируются вокруг молекулы шаблона. На втором этапе проводят полимеризацию или поликонденсацию в присутствии большого избытка сшивающего агента. После проведения полимеризации на поверхности композита образуется сильно сшитый полимер с жесткой структурой. На третьем этапе из полимерной сетки удаляют шаблон молекулы-аналита.

Полимеры с молекулярными отпечатками уже были успешно применены для выделения небольших молекул, но по отношению к макромолекулам по-прежнему остаются трудности из-за большого размера и конформационной гибкости последних. Самополимеризация дофамина дает возможность использовать его одновременно в качестве функционального мономера и сшивающего агента, а полученные полимеры в настоящее время претендуют на молекулярный импринтинг белков [73, 74].

В работе [75] описан полидофамин с молекулярными отпечатками бычьего гемоглобина, синтезированный на поверхности частиц магнетита,

покрытых силикагелем. Установлено, что полидофамин подходит для очистки от крупных белков и концентрирования более мелких в протеомике.

Авторы работы [76] синтезировали MIP на поверхности аминомодифицированных наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , используя дофамин в качестве мономера и бычий сывороточный альбумин в качестве молекулы-шаблона. Оболочка толщиной около 10 нм обеспечила одновременно быструю кинетику и высокую адсорбционную емкость в водном растворе.

Работа [77] содержит информацию о получении полидофамина с отпечатками человеческого сывороточного альбумина на магнитных углеродных нанотрубках. Максимальная адсорбционная способность составила 66,23 мг/г.

Следующая работа повествует о полидофамине с отпечатком эстрогена (женского полового гормона), синтезированном посредством самополимеризации дофамина на поверхности силикагелей. Полученный сорбент, упакованный в картридж для твердофазной экстракции, показал высокую адсорбционную емкость, быстрый массоперенос и отличную селективность по отношению к эстрогену [78].

#### Заключение

Самополимеризация дофамина оказалась универсальной стратегией модификации поверхности, а полученные композиты успешно используются в качестве адсорбентов. Это стало возможно благодаря четырем удивительным особенностям полидофамина при изготовлении адсорбентов:

- (1) он обладает превосходной адгезией за счет различных по природе взаимодействий и может легко покрыть любую поверхность;
- (2) высокогидрофильные полидофаминовые материалы хорошо диспергируют в водных матрицах;
- (3) полидофаминовый слой очень может быть непосредственно использован в качестве адсорбента для ароматических соединений;

(4) полидофамин представляет широчайший спектр возможностей для дальнейшей модификации.

Большинство работ используют окислительную самополимеризацию в щелочной среде. Хотя эта стратегия полимеризации проста в реализации, трудность представляет контроль морфологии поверхности и пространственной локализации пленки полидофамина. В то же время разрабатываются новые технологии полимеризации, облегчающие подготовку более эффективных экстракционных устройств. Например, сообщается [79-81], что изготовление полидофаминовой пленки посредством электрополимеризации позволяет просто и эффективно регулировать толщину изменением тока и времени протекания реакции.

Сорбционное выделение может быть достигнуто с использованием разных методов, каждый из которых имеет некоторые преимущества по сравнению с другими и подбирается в зависимости от задачи анализа. Так, магнитная твердофазная экстракция – самый популярный метод сорбционного выделения и концентрирования благодаря его удобству магнитного отделения от матрицы. В свою очередь, твердофазная микроэкстракция легко сочетается с методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Ряд других методов также привлекает интерес простоты подготовки и эксплуатации. Полидофаминовые покрытия показывают свою эффективность в самых различных методах и задачах и благодаря творческому подходу исследователей найдут еще множество полезных применений.

#### Литература

1. Кулинский В.И., Колесниченко Л.С. Катехоламины: Биохимия, Фармакология, Физиология, Клиника. // Вопросы медицинской химии. 2002. Т. 48. № 1. С. 44 – 67.
2. Barnes M.A., Carson M.J., Nair M.G. Non-traditional cytokines: how catecholamines and adipokines influence macrophages in immunity, metabolism and the central nervous system. // Cytokine. 2015. V. 72. P. 210–219.



3. *Kagedal B., Goldstein D.* Catecholamines and their metabolites. // *J. Chromatogr.* 1988. V. 429. P. 177–233.
4. *Eisenhofer G., Kopin I.J., Goldstein D.S.* Catecholamine metabolism: a contemporary view with implications for physiology and medicine. // *Pharm. Rev.* 2004. V. 56. P. 331–349.
5. *Peaston R.T., Weinkove C.* Measurement of catecholamines and their metabolites. // *Ann. Clin. Biochem.* 2004. V. 41. P. 17–38.
6. *Marc D.T., Ailts J.W., Campeau D.C., Bull M.J., Olson K.L.* Neurotransmitters excreted in the urine as biomarkers of nervous system activity: validity and clinical applicability. // *Neurosci. Biobehav. Rev.* 2011. V. 35. P. 635–644.
7. *Ambade V., Arora B., Singh (Retd) C., Somani B., Basannar D.* Adrenaline, noradrenaline and dopamine level estimation in Depression: does it help? // *MJAFL.* 2009. V. 65. P. 216–220.
8. *Schulze J., Vogelgesang A., Dressel A.* Catecholamines, steroids and immune alterations in ischemic stroke and other acute diseases. // *Aging Dis.* 2014. V. 5. P. 327–339.
9. *Bergquist J., Sciubisz A., Kaczor A., Silberring J.* Catecholamines and methods for their identification and quantification in biological tissues and fluids. // *J. Neurosci. methods.* 2002. 113. P. 1–13.
10. *Grouzmann E., Lamine F.* Determination of catecholamines in plasma and urine. // *Best Pract. Res. Clin. Endocrinol. Metab.* 2013. V. 27. P. 713–723.
11. *Веселова И.А., Сергеева Е.А., Македонская М.И., Еремина О.Е., Калмыков С.Н., Шеховцова Т.Н.* Методы определения маркеров нейромедиаторного обмена в целях клинической диагностики. // *Журн. аналит. химии.* 2016. Т. 71. № 12. С. 1235–1249.
12. *Bicker J., Fortuna A., Alves G., Falcão A.* Liquid chromatographic methods for the quantification of catecholamines and their metabolites in several biological samples—A review // *Anal. Chim. Acta.* 2013. V. 768. P. 12–34.

13. *Sánchez-Rivera A.E., Corona-Avedaño S., Alarcón-Angeles G., Rojas-Hernández A., Ramírez-Silva M.T., Romero-Romo M.A.* Spectrophotometric study on the stability of dopamine and the determination of its acidity constants. // *Spectrochim. Acta A.* 2003. V. 59. P. 3193–3203.
14. *Corona-Avedaño S., Alarcón-Angeles G., Rojas-Hernández A., Romero-Romo M.A., Ramírez-Silva M.T.* Study on the stability of adrenaline and on the determination of its acidity constants. // *Spectrochim. Acta A.* 2005. V. 61. P. 305–311.
15. *Corona-Avedaño S., Rojas-Hernández A., Romero-Romo M.A., Palomar Pardavé M., Ramírez-Silva M.T.* Study on the stability of noradrenaline and on the determination of its acidity constants. // *Spectrochim. Acta A.* 2005. V. 61. P. 3139–3144.
16. *Mack F., Bonisch H.* Dissociation constants and lipophilicity of catecholamines and related compounds. // *Arch. Pharmacol.* 1979. V. 310 P. 1–9.
17. 20. *Jewett S., Egging S., Geller L.* Novel method to examine the formation of unstable 2:1 and 3:1 complexes of catecholamines and iron (III). // *J. Inorg. Biochem.* 1996. V. 66, P. 165–173.
18. *Sever M.J., Wilker J.J.* Visible absorption spectra of metal-catecholate and metal-tironate complexes. // *Dalton Trans.* 2004. V. 7. P. 1061–1072.
19. *Mohamed G., Zayed M., Nour El-Dien F., El-Nahas R.* IR, UV-Vis, magnetic and thermal characterization of chelates of some catecholamines and 4-aminoantipyrine with Fe(III) and Cu(II). // *Spectrochimica Acta Part A.* 2004. V. 60. P. 1775–1781.
20. *Молчанов А.С., Леденков С.Ф., Шарнин В.А.* Кислотная диссоциация дофамина и устойчивость его комплексов с ионами Cu(II) в смесях вода-этанол. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2010. Т. 12. С. 32–36.
21. *Zhang Q., Jin B., Wang X., Lei S., Shi Z., Zhao J., Liu Q., Peng R.* The mono(catecholamine) derivatives as iron chelators: synthesis, solution

thermodynamic stability and antioxidant properties research. // R. Soc. open sci. 2018. 5: 171492.

22. *Bindoli A., Rigobello M., Deeb D.* Biochemical and toxicological properties of the oxidation products of catecholamines. // Free Radic. Biol. Med. 1992. V. 13. P. 391–405.

23. *Ribeiro J.A., Fernandes P.M.V., Pereira C.M., Silva F.* Electrochemical sensors and biosensors for determination of catecholamine neurotransmitters: A review. // Talanta. 2016. V. 160. P. 653–679.

24. *Moleman P.* Preservation of urine for assay of catecholamines and their metabolites. // Clin. Chem. 1985. V. 31. P. 653–654.

25. *Chen C.T., Martin-Martinez F.J., Jung G.S., Buehler M.J.* Polydopamine and eumelanin molecular structures investigated with ab initio calculations. // Chem. Sci. 2017. V. 8 P. 1631–1641.

26. *Ku S.H., Ryu J., Hong S.K., Lee H., Park C.B.* General functionalization route for cell adhesion on non-wetting surfaces. // Biomaterials 2010. V. 31 P. 2535–2541.

27. *Liu Y., Ai K., Liu J., Deng M., He Y., Lu L.* Dopamine- melanin colloidal nanospheres: an efficient near - infrared photothermal therapeutic agent for in vivo cancer therapy. // ADV MATER. 2013. V. 25. P. 1353–1359.

28. *Lee H.A., Park E., Lee H.* Polydopamine and Its Derivative Surface Chemistry in Material Science: A Focused Review for Studies at KAIST. // Adv. mater. 2020. V. 32. 1907505.

29. *Della Vecchia N.F., Avolio R., Alfè M., Errico M.E., Napolitano A., D'Ischia M.* Building-Block Diversity in Polydopamine Underpins a Multifunctional Eumelanin-Type Platform Tunable Through a Quinone Control Point. // Adv. Funct. Mater. 2013. V. 23. P. 1331–1340.

30. *Du X., Li L., Li J., Yang C., Frenkel N., Welle A., Heissler S., Nefedov A., Grunze M., Levkin P.A.* UV-triggered dopamine polymerization: control of

polymerization, surface coating, and photopatterning. // *Adv. Mater.* 2014. V. 26. P. 8029–8033.

31. *Della Vecchia N.F., Luchini A., Napolitano A., D'Errico G., Vitiello G., Szekely N., D'Ischia M., Paduano L.* Tris buffer modulates polydopamine growth, aggregation, and paramagnetic properties. // *Langmuir* 2014. V. 30. P. 9811–9818.

32. *Huang Q., Chen J., Liu M., Huang H., Zhang X., Wei Y.* Polydopamine-based functional materials and their applications in energy, environmental, and catalytic fields: State-of-the-art review. // *Chemical Engineering Journal*. 2020. DOI: [10.1016/j.cej.2020.124019](https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124019).

33. *Wang Y., Wang S., Niu H., Ma Y., Zeng T., Cai Y., Meng Z.* Preparation of polydopamine coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and their application for enrichment of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples. // *J. Chromatogr. A*. 2013. V. 1283. P. 20-26.

34. *Shi C., Deng C., Zhang X., Yang P.* Synthesis of highly waterdispersible polydopamine-modified multiwalled carbon nanotubes for matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry analysis. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. V. 5. P. 7770-7776.

35. *Ma Y., Zhang X., Zeng T., Cao D., Zhou Z., Li W., Niu H., Cai Y.* Polydopamine-Coated Magnetic Nanoparticles for Enrichment and Direct Detection of Small Molecule Pollutants Coupled with MALDI-TOF-MS. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. V. 5. P. 1024-1030.

36. *Kang K., Jang H., Kim Y.-K.* The influence of polydopamine coating on gold nanorods for laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometric analysis. // *Analyst*. 2017. V. 142. P. 2372-2377.

37. *Yang J., Zhang W., Zhang H., Zhong M., Cao W., Li Z., Huang X., Nie Z., Liu J., Li P., Ma X., Ouyang Z.* Polydopamine-Modified Substrates for High-Sensitivity Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry Imaging. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. V. 11 (49). P. 46140-46148.

38. *Yang Y., Gao D., Qian R., Jiang Y.* Polydopamine-Modified TS-1 Zeolite Framework Nanoparticles as a Matrix for the Analysis of Small Molecules by MALDI-TOF MS. // *ACS Omega*. 2020. V. 5. P. 19952-19959.

39. *Карнаева А.Е., Ярцев С.Д., Полунина И.А., Буряк А.К.* Скрининг продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина на поверхности шунгита методом масс-спектрометрии МАЛДИ. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2017. Т. 17. № 2. С. 196-203.

40. *Лебедев А.Т.* Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003, 493 с.

41. *Cai Y., Yan Z., Yang M., Huang X., Min W., Wang L., Cai Q.* Polydopamine decorated 3D nickel foam for extraction of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons. // *J. Chromatogr. A*. 2016. V. 1478. P. 2-9.

42. *Wang X., Song G., Deng C.* Development of magnetic graphene@hydrophilic polydopamine for the enrichment and analysis of phthalates in environmental water samples. // *Talanta*. 2015. V. 132. P. 753-759.

43. *Capriotti A.L., Cavaliere C., La Barbera G., Piovesana S., Samperi R., Zenezini Chiozzi R., Lagan A.* Polydopamine-coated magnetic nanoparticles for isolation and enrichment of estrogenic compounds from surface water samples followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry determination. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2016. V. 408. P. 4011-4020.

44. *Socas-Rodríguez B., Hernandez-Borges J., Salazar P., Martín M., Rodríguez-Delgado M.A.* Core-shell polydopamine magnetic nanoparticles as sorbent in micro-dispersive solid-phase extraction for the determination of estrogenic compounds in water samples prior to high-performance liquid chromatography - mass spectrometry analysis. // *J. Chromatogr. A*. 2015. V. 1397. P. 1-10.

45. *Huang Z., Lee H.K.* Study and comparison of polydopamine and its derived carbon decorated nanoparticles in the magnetic solid-phase extraction of estrogens. // *J. Chromatogr. A*. 2015. V. 1414. P. 41-50.

46. *Miah M., Iqbal Z., Lai E.P.C.* Comparative binding of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals with polydopamine- and polypyrrole-coated magnetic nanoparticles. // *Clean-Soil Air Water*. 2015. V. 43. P. 173-181.

47. *Li J., Long X., Yin H., Qiao J., Lian H.* Magnetic solid-phase extraction based on a polydopamine-coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles absorbent for the determination of bisphenol A, tetrabromobisphenol A, 2,4,6-tribromophenol, and (S)-1,1'-bi-2-naphthol in environmental waters by HPLC. // *J. Sep. Sci.* 2016. V. 39. P. 2562-2572.

48. *Ye Q., Liu L., Chen Z., Hong L.* Analysis of chlorophenols in environmental water using polydopamine-coated magnetic graphene as an extraction material coupled with high-performance liquid chromatography. // *J. Sep. Sci.* 2016. V. 39. P. 1684-1690.

49. *Chai W., Wang H., Zhang Y., Ding G.* Preparation of polydopamine-coated magnetic nanoparticles for dispersive solid-phase extraction of water soluble synthetic colorants in beverage samples with HPLC analysis. // *Talanta*. 2016. V. 149. P. 13-20.

50. *Shi H.L., Peng S.L., Sun J., Liu Y.M., Zhu Y.T., Qing L.S., Liao X.* Selective extraction of berberine from Cortex Phellodendri using polydopamine-coated magnetic nanoparticles. // *J. Sep. Sci.* 2014. V. 37. P. 704-710.

51. *Liu Y., Liu J., Sun X., Di D.* Evaluation of polydopamine supported nanopolytetrafluoroethylene as a novel material for solid phase extraction. // *New J. Chem.* 2012. V. 36. P. 2376-2382.

52. *Bagheri H., Banihashemi S., Zandian F.K.* Microextraction of antidepressant drugs into syringes packed with a nanocomposite consisting of polydopamine, silver nanoparticles and polypyrrole. // *Microchim. Acta*. 2016. V. 183. P. 195-202.

53. *McCullum C., Tchounwou P., Ding L.S., Liao X., Liu Y.M.* Extraction of aflatoxins from liquid foodstuff samples with polydopamine-coated

superparamagnetic nanoparticles for HPLC-MS/MS Analysis. // J. Agric. Food Chem. 2014. V. 62. P. 4261-4267.

54. Wang Y., Ma X., Ding C., Jia L. pH-responsive deoxyribonucleic acid capture/release by polydopamine functionalized magnetic nanoparticles. // Anal. Chim. Acta. 2015. V. 862. P. 33-40.

55. Zhang X., Jia X., Zhang G., Hu J., Sheng W., Ma Z., Lu J., Liu Z. Efficient removal and highly selective adsorption of  $\text{Hg}^{2+}$  by polydopamine nanospheres with total recycle capacity. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 314. P. 166-173.

56. Niu H., Wang S., Zeng T., Wang Y., Zhang X., Meng Z., Cai Y. Preparation and characterization of layer-by-layer assembly of thiols/Ag nanoparticles/polydopamine on PET bottles for the enrichment of organic pollutants from water samples. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 15644-15653.

57. Wang X., Deng C. Preparation of  $\text{C}_{18}$ -functionalized magnetic polydopamine microspheres for the enrichment and analysis of alkylphenols in water samples. // Talanta. 2016. V. 148. P. 387-392.

58. Zhao M., Deng C., Zhang X. Synthesis of  $\text{C}_8$ -functionalized magnetic graphene with a polydopamine coating for the enrichment of low-abundance peptides. // ChemPlusChem. 2014. V. 79. P. 359-365.

59. Zhang W., Zhang J., Bao T., Zhou W., Meng J., Chen Z. Universal multilayer assemblies of graphene in chemically resistant microtubes for microextraction. // Anal. Chem. 2013. V. 85. P. 6846-6854.

60. Zhang W., Zhou W., Chen Z. Graphene/polydopamine-modified polytetrafluoroethylene microtube for the sensitive determination of three active components in Fructus Psoraleae by online solid-phase microextraction with high-performance liquid chromatography. // J. Sep. Sci. 2014. V. 37. P. 3110-3116.

61. Zhang W., Zhang Z., Zhang J., Meng J., Bao T., Chen Z. Covalent immobilization of graphene onto stainless steel wire for jacket-free stir bar sorptive extraction. // J. Chromatogr. A. 2014. V. 1351. P. 12-20.



62. Zhang Z., Mwadini M.A., Chen Z. Polytetrafluoroethylene-jacketed stirrer modified with graphene oxide and polydopamine for the efficient extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons. // J. Sep. Sci. 2016. V. 39. P. 4011-4018.

63. Huang Z., Chua P.E., Lee H.K. Carbonized polydopamine as coating for solidphase microextraction of organochlorine pesticides. // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1399. P. 8-17.

64. Rocío-Bautista P., Pacheco-Fernandez I., Pasan J., Pino V. Are metal-organic frameworks able to provide a new generation of solid-phase microextraction coatings? – A review. // Anal. Chim. Acta. 2016. V. 939. P. 26-41.

65. Liu L., Xia L., Wu C., Qu F., Li G., Sun Z., You J. Zirconium (IV)-based metal organic framework (UIO-67) as efficient sorbent in dispersive solid phase extraction of plant growth regulator from fruits coupled with HPLC fluorescence detection. // Talanta. 2016. V. 154. P. 23-30.

66. Liu X., Sun Z., Chen G., Zhang W., Cai Y., Kong R., Wang X., Suo Y., You J. Determination of phthalate esters in environmental water by magnetic zeolitic imidazolate framework-8 solid-phase extraction coupled with high performance liquid chromatography. // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1409. P. 46-52.

67. Lv Z., Sun Z., Song C., Lu S., Chen G., You J. Sensitive and background-free determination of thiols from wastewater samples by MOF-5 extraction coupled with high-performance liquid chromatography with fluorescence detection using a novel fluorescence probe of carbazole-9-ethyl-2-maleimide. // Talanta. 2016. V. 161. P. 228-237.

68. Zhao M., Xie Y., Chen H., Deng C. Efficient extraction of low-abundance peptides from digested proteins and simultaneous exclusion of large-sized proteins with novel hydrophilic magnetic zeolitic imidazolate frameworks. // Talanta. 2017. V. 167. P. 392-397.

69. Zhao M., Deng C., Zhang X. The design and synthesis of a hydrophilic coreshell-shell structured magnetic metal-organic framework as a novel

immobilized metal ion affinity platform for phosphoproteome research. // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 6228-6231.

70. *Zhao M., Zhang X., Deng C.* Facile synthesis of hydrophilic magnetic graphene@metal-organic framework for highly selective enrichment of phosphopeptides. // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 35361-35364.

71. *Xie Y., Deng C.* Highly efficient enrichment of phosphopeptides by a magnetic lanthanide metal-organic framework. // *Talanta.* 2016. V. 159. P. 1-6.

72. *Zhang S., Yao W., Ying J., Zhao H.* Polydopamine-reinforced magnetization of zeolitic imidazolate framework ZIF-7 for magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from the air-water environment. // *J. Chromatogr. A.* 2016. V. 1452. P. 18-26.

73. *Ouyang R., Lei J., Ju H.* Surface molecularly imprinted nanowire for protein specific recognition. // *Chem. Commun.* 2008. P. 5761-5763, <http://dx.doi.org/10.1039/B810248A>.

74. *Zhou W.H., Lu C.H., Guo X.C., Chen F.R., Yang H.H., Wang X.R.* Musselinspired molecularly imprinted polymer coating superparamagnetic nanoparticles for protein recognition. // *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. P. 880-883.

75. *Jia X., Xu M., Wang Y., Ran D., Yang S., Zhang M.* Polydopamine-based molecular imprinting on silica-modified magnetic nanoparticles for recognition and separation of bovine hemoglobin. // *Analyst.* 2013. V. 138. P. 651-658.

76. *Gao R., Zhang L., Hao Y., Cui X., Tang Y.* Specific removal of protein using protein imprinted polydopamine shells on modified amino-functionalized magnetic nanoparticles. // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 64514-64524.

77. *Yin Y., Yan L., Zhang Z., Wang J.* Magnetic molecularly imprinted polydopamine nanolayer on multiwalled carbon nanotubes surface for protein capture. // *Talanta.* 2015. V. 144. P. 671-679.

78. *Zheng P., Zhang B., Luo Z., Du W., Guo P., Zhou Y., Chang R., Chang C., Fu Q.* Facile preparation of polydopamine-coated imprinted polymers on the surface

of SiO<sub>2</sub> for estrone capture in milk samples. // J. Sep. Sci. 2016. <http://dx.doi.org/10.1002/jssc.201600611>.

79. *Qiao L., Gan N., Wang J., Gao H., Hu F., Wang H., Li T.* Novel molecularly imprinted stir bar sorptive extraction based on an 8-electrode array for preconcentration of trace exogenous estrogens in meat. // Anal. Chim. Acta. 2015. V. 853. P. 342-350.

80. *Tretjakov A., Syritski V., Reut J., Boroznjak R., Volobujeva O., Opik A.* Surface molecularly imprinted polydopamine films for recognition of immunoglobulin G. // Microchim. Acta. 2013. V. 180. P. 1433-1442.

81. *Liu K., Wei W.Z., Zeng J.X., Liu X.Y., Gao Y.P.* Application of a novel electrosynthesized polydopamine-imprinted film to the capacitive sensing of nicotine. // Anal. Bioanal. Chem. 2006. V. 385. P. 724-729.

## **Свойства и опыт применения пертехнетатов и сплавов технеция в радиохимических технологиях.**

Герман К.Э. , Ситанская А.В., Волков М.А., Попова Н.М.

Ранее в СССР на ПО Маяк были отработаны технологии получения технеция в виде таких конечных форм, как пертехнетат калия, диоксид технеция и пертехнетат аммония. В ИФХЭ РАН была разработана технология получения металлического технеция в виде порошка [1] с использованием в качестве исходного материала, получаемого на ПО Маяк пертехнетата аммония, предназначенного для трансмутации и других применений. ИФХЭ РАН были проведены инициативные работы по трансмутации Тс на реакторе СМ-3 в НИИАР, для чего была разработана технология получения мишеней в виде плавленого и прокатанного металлического технеция [2]. Результаты проведенной работы показали принципиальную реализуемость процесса трансмутации технеция, но промышленного внедрения данный подход не получил. Одним из препятствий стала чрезмерная дороговизна процесса изготовления плавленных мишеней Тс и невысокая эффективность осадительных стадий, связанных с высокими заворотными потоками изотопа Тс-99 при использовании  $\text{TcO}_2$  и  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$ . Опыт ИФХЭ РАН в выполнении фундаментальных исследований по технецию, его химии и технологии, позволил предложить новые химические формы (например,  $\text{Me}_4\text{NTcO}_4$ ), позволяющие радикально уменьшить объем заворотных растворов и получить либо устойчивые матрицы для хранения или трансмутации Тс.

## 1. Пертехнетаты и их применение

Наиболее простым и эффективным методом выделения технеция из растворов является химическое осаждение. Осаждение малорастворимых органических пертехнетатов при последующем термическом разложении приводит к образованию металлического технеция [1] или его низкоуглеродного карбида  $Tc_6C$  [3], которые предполагается использовать в качестве оптимальных форм для длительного хранения технеция или изготовления мишеней для его трансмутации [4]. Конверсия малорастворимых неорганических или органических соединений технеция - пертехнетатов - протекает в процессе высокотемпературного восстановления в потоке аргона или аргоно-водородной смеси. В зависимости от температуры процесс приводит к образованию сплавов или гомогенных порошкообразных смесей технеция с металлом-осадителем в стехиометрическом отношении исходного пертехнетата. В случае с пертехнетатами металлов, которые невозможно восстановить водородом до металлического состояния при прокаливании образуются гомогенные металл-оксидные смеси т.н. керметы.

### 1.1 Органические и неорганические пертехнетаты

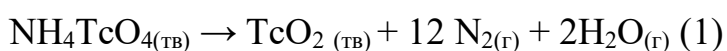
По данным растворимости приведенным в таблице 1 можно отметить, что наименее растворимыми неорганическими пертехнетатами являются соли таллия, серебра и цезия, а также соли тетраалкиаммония с длинными углеродными цепями, которые занимают особое место среди пертехнетатов, как наиболее изученные исходные вещества для получения металлического или карбидного технеция.

Наиболее изученным пертехнетатом считается  $NH_4TcO_4(кр)$ , его получение возможно несколькими путями: нейтрализацией водного  $HTcO_4$  с помощью  $NH_3$  (ж.) [5], растворением металлического технеция в смеси водного  $H_2O_2$  (ж.) и  $NH_3$ (ж.) [6] и т.д. Свежие образцы  $NH_4TcO_4$  бесцветны, но при хранении постепенно темнеют из-за радиолитического саморазложения. Структура  $NH_4TcO_4(кр.)$  при комнатной температуре была описана в трех

публикациях [7, 5, 8], а результаты были получены при 208 и 141 К [8], таблица 3.

Термическое разложение  $\text{NH}_4\text{TcO}_4(\text{кр})$  в аргон-аммиачной атмосфере приводит к образованию нитрида технеция. Разложение  $\text{NH}_4\text{TcO}_4(\text{кр})$  в аргоне происходит при 598 К [6] или 513 К [9], и до температуры в 402 К (предположительно на воздухе) [10]. Температура разложения  $\text{NH}_4\text{TcO}_4(\text{кр})$ , нагретого в вакууме, составляет около 823 К. Мюллер, Уайт и Рой [11] изучали разложение  $\text{NH}_4\text{TcO}_4(\text{кр})$  в атмосфере  $\text{N}_2(\text{г})$  с парциальным давлением  $\text{O}_2(\text{г})$ , установленным на уровне  $4 \times 10^{-6}$  бар. Разложение началось при температуре ниже 600 К, но не было полностью завершено до 1023 К. Основные различия в процессе термического разложения  $\text{NH}_4\text{TcO}_4(\text{кр})$  слишком велики, чтобы их можно было отнести к экспериментальным погрешностям из-за скорости нагрева или наличия, или отсутствия инертного газа. Скорее всего, разложение катализируется примесями в  $\text{NH}_4\text{TcO}_4(\text{кр})$ , в том числе возникающими в результате радиолитического саморазложения.

Как рентгеновская дифракция [11, 6, 9], так и термогравиметрические измерения продуктов разложения [6, 9] показали, что твердой фазой являлся  $\text{TcO}_2(\text{кр.})$ . Таким образом, термическое разложение в отсутствие кислорода происходит по следующей общей реакции



Ближайший аналог пертехнетата аммония: пертехнетат тетраметиламмония  $(\text{CH}_3)_4\text{NTcO}_{4(\text{ТВ})}$  получают реакцией водного  $\text{HTcO}_4$  с  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  с последующим медленным выпариванием. Его ИК-спектр был приведен в работе [12] в которой  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NTcO}_{4(\text{ТВ})}$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NTcO}_{4(\text{ТВ})}$  были приготовлены по той же методике [12, 13]. Константы ядерной квадрупольной связи описаны для этих трех пертехнетатов тетраалкиламмония [14, 15]. Герман и др. [16] определили энтальпии фазовых переходов  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NTcO}_{4(\text{ТВ})}$  и  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NTcO}_{4(\text{ТВ})}$ , и энтальпию плавления  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NTcO}_{4(\text{ТВ})}$ , на основании измерений ДТА.

Герман и др. [13, 16] сообщили о растворимости в воде трех пертехнетатов при 293 К, растворимости  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NTcO}_4$  (тв) в водных растворах от 0,25 до 5,00 М  $\text{LiNO}_3$ , в 0,25-5,00 М  $\text{HNO}_3$ , в 0,0042 до 0,210 М  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$ , и в смесях  $\text{LiNO}_3$  и  $\text{HNO}_3$  при общей ионной силой 5,00 М. Данные растворимости для солей тетраалкиламмония в воде включены в таблицу 1. Попытки повторно проанализировать эти растворимости [17, 13] не предпринимались, поскольку они были измерены при 293,15 К, а не при 298,15 К.

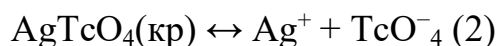
Германом и др. [18] были синтезированы пертехнетаты тетрапентил, тетрагексил и тетрагептил аммония, определены параметры их растворимости в воде (таблица 1) и в растворах  $\text{HNO}_3$ . Определено, что растворимость указанных пертехнетатов не зависит от ионной силы раствора. Методом ДТА были определены температуры устойчивости фаз для пертехнетата тетрапентиламмония: верхний предел для полиморфного превращения  $\alpha$ -фазы 70,1 °С, плавление  $\beta$  – фазы при 100,5 °С, разложение расплава при 260 °С. Для тетрагексиламмония была определена температура плавления в 120 °С, что подразумевает сложности при работе с высокоуглеродистыми тетраалкиаммонийными пертехнетатами при термическом разложении.

## 1.2 Малорастворимые неорганические пертехнетаты

Малорастворимые  $\text{AgTcO}_4(\text{кр})$  и  $\text{TlTcO}_4(\text{кр})$  впервые получали реакцией нейтрализации технециевой кислоты соответствующими карбонатами [5]. Полученная серебряная соль была охарактеризована с помощью рентгеноструктурного анализа, результаты которого занесены в таблицу 3. По результатам рентгенофазового анализа было установлено, что  $\text{TlTcO}_4(\text{кр})$  образуется в виде ромбического кристалла при комнатной температуре, при 368 К преобразуется в тетрагональную структуру, и плавится при 803 К [19]. Структурные данные обеих фаз были ранее опубликованы [5, 19], (таблица 3).



Для  $\text{AgTcO}_4$  Келлер и Канеллакопулос [5] привели значения растворимости  $\text{AgTcO}_4(\text{кр})$  при температурах от 288,15 до 313,15 К. Экспериментальные данные приведены в таблице 1 и показаны на рисунке 1. Температурные коэффициенты растворимости приведены в таблице 2. Если предположить, что твердая фаза в исследовании растворимости Келлера была безводной, то данные соответствуют реакции:

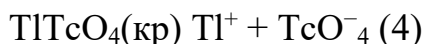


Уравнение наименьших квадратов для температурной зависимости растворимости по уравнению (1), приводит расчетное значение  $c_s=0,02689$  М при 298,15 К для  $\text{AgTcO}_4(\text{кр})$ , что хорошо согласуется с измеренным значением 0,0263 М [5]. Используемое значение уравнения наименьших квадратов дает  $(m_s/c_s) \approx 1,00413 \text{ дм}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$  и  $m_s=0,0270 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ . Коэффициент активности при этой молярности составляет  $\gamma_{\pm} = 0,8568$ , что дает:

$$\log_{10} K^{\circ}_{c,0} (9, 298,15 \text{ К}) = -3,27 \pm 0,13 \quad (3)$$

Келлер и Канеллакопулос не предоставляют всех экспериментальных данных, чтобы можно было напрямую оценить точность их значений растворимости. Для солей  $\text{TlTcO}_4$  (кр) и  $\text{CsTcO}_4$  (кр) даны значения растворимости при 298,15 К [20, 21] в 13 и 9% соответственно. Следовательно, как и в случае с  $\text{CsTcO}_4$  (кр), возможна ошибка  $K^{\circ}_{c,0}$  около 30%.

Данные о растворимости  $\text{TlTcO}_4(\text{кр})$  были опубликованы Келлером и Канеллакопулосом [5]. Экспериментальные значения приведены в таблице 1 и показаны на рисунке 1. Предполагая, что твердая фаза была безводной, значения соответствуют реакции



Расчетная растворимость при 298,15 К по методу наименьших квадратов составляет 0,00247 М, что хорошо согласуется с экспериментальным значением 0,0024 М. Преобразование молярности в моляльность дает  $m_s/c_s \approx 1,00307 \text{ (дм}^3 \text{ кг}^{-1}\text{)}$  и, следовательно,  $m_s = 0,00248$

моль  $\text{кг}^{-1}$ . Эта моляльность определяет коэффициент активности при  $\gamma_{\pm} = 0,9472$ ,  $\log_{10} K^{\circ}_{c,0}(10, 298,15 \text{ K}) = -5,26$ .

Авторы работы [20] сообщили о растворимости  $\text{TlTcO}_4(\text{кр})$  в воде при 298,15 K, а также в растворах  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . В этом обзоре повторно проанализированы экспериментальные данные и экстраполированы к  $I = 0$  с использованием конкретной модели взаимодействия ионов. Расчетное значение,  $\log_{10} K^{\circ}_{c,0}(\text{V.48}, 298,15 \text{ K}) = -(5,39 \pm 0,01)$ . Рекомендуемое значение по уравнению (2)  $\log_{10} K^{\circ}_{c,0}(298,15 \text{ K}) = -(5,32 \pm 0,12)$ .

Для пертехнетата серебра и таллия рассчитаны энергии Гиббса:

$$\Delta_f G^{\circ}_m(\text{AgTcO}_4, \text{кр}, 298,15 \text{ K}) = -(579,0 \pm 7,7) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$\Delta_f G^{\circ}_m(\text{TlTcO}_4, \text{кр}, 298,15 \text{ K}) = -(700,2 \pm 7,6) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

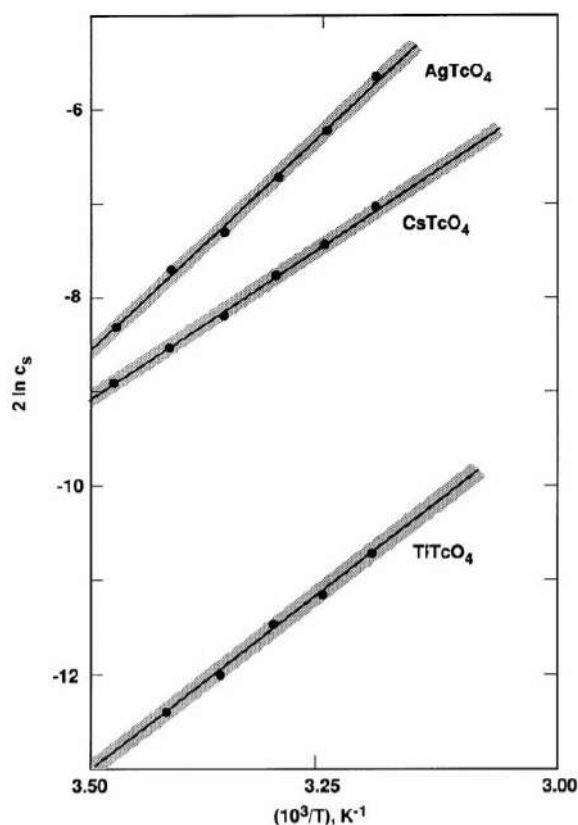


Рисунок 1 - Растворимость  $\text{CsTcO}_4$ ,  $\text{TlTcO}_4$  и  $\text{AgTcO}_4$  в водных растворах, Показаны кривые наименьшего квадрата  $2 \ln c_s = A + BT^{-1}$ , значения A и B см. в таблице 2.

Таблица 1 – Значения растворимости пертехнетатов в воде

Соль	$T$ (К)	$c_s$ (моль·дм <sup>-3</sup> )	$m_s$ (моль·кг <sup>-1</sup> )	Ссылки
NaTcO <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O(кр)	298.15		11.299 ± 0.034 <sup>(a)</sup>	[22], [23]
	298.15		~12.6	[24]
KTcO <sub>4</sub>	273.15		0.0344	[25]
	298.15		0.1057 ± 0.0002 <sup>(b)</sup>	
	280.15	~0.37		[26]
	300.15	~0.66		
	298.15		0.1040 ± 0.0015	[27]
RbTcO <sub>4</sub>	293.15	0.04699 <sup>(c)</sup>		[28]
CsTcO <sub>4</sub>	288.15	0.0115 <sup>(d)</sup>		[28]
	293.15	0.0139		
	298.15	0.0164 <sup>(e)</sup>	0.0169	
	303.15	0.0205		
	308.15	0.0244		
	313.15	0.0297		
	298.15	0.0184 ± 0.0004		[29]
AgTcO <sub>4</sub>	288.15	0.0155 <sup>(f)</sup>		[28]
	293.15	0.0208		
	298.15	0.0263 <sup>(g)</sup>	0.0270	
	303.15	0.0346		
	308.15	0.0451		
	313.15	0.0602		
TlTcO <sub>4</sub>	293.15	0.0020 <sup>(h)</sup>		[28]
	298.15	0.0024 <sup>(i)</sup>	0.00248	
	303.15	0.00319		
	308.15	0.00376		
	313.15	0.00466		
	298.15	0.002116		[30]
NH <sub>4</sub> TcO <sub>4</sub>	298.15	0.594 <sup>(j)</sup>		[31]
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NTcO <sub>4</sub>	293.15	0.13	0.138	[32], [33]
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NTcO <sub>4</sub>	293.15	0.012		[33]
<sup>(n-</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NTcO <sub>4</sub>	293.15	0.0042 ± 0.0002		[33]
<sup>(n-</sup> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>4</sub> NTcO <sub>4</sub>	293.15	(8 ± 0,2) × 10 <sup>-4</sup>		[18]
<sup>(n-</sup> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>4</sub> NTcO <sub>4</sub>	293.15	(7,1 ± 0,5) × 10 <sup>-5</sup>		

$(n\text{-C}_7\text{H}_{15})_4\text{NTcO}_4$	293.15	$(8,8 \pm 0,8) \times 10^{-6}$		
$\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$	298 <sup>(k)</sup>	$(2,94 \pm 0,14) \times 10^{-5}$	$(2,95 \pm 0,14) \times 10^{-5}$	[34]
$\text{Ba}(\text{TcO}_4)_2$	293.15	$0,165 \pm 0,005^{(l)}$		[35]
	308.15	$0,361 \pm 0,011^{(l)}$		

<sup>(a)</sup> Пределы погрешности рассчитывались исходя из допущения погрешности в  $\pm 0,3\%$ . На основании информации, представленной Германом, Крючковым и Беляевой [36] и Германом [24,37], термодинамически твердая фаза представляет собой тетрагидрат.

<sup>(b)</sup> Значение приведено для  $\text{KTcO}_4(\text{кр})$ .

<sup>(c)</sup> Результат в г/100 мл. В расчетах использован  $^{99}\text{Tc}$  с молярной массой 248,372 г·моль<sup>-1</sup>.

<sup>(d)</sup> Результат в г/100 мл. В расчетах использован  $^{99}\text{Tc}$  с молярной массой 295,809 г·моль<sup>-1</sup>.

<sup>(e)</sup> Значение  $c_s = 0,0169$  М при 298,15 К получено путем интерполяции методом наименьших квадратов.

<sup>(f)</sup> Результат в г/100 мл. В расчетах использован  $^{99}\text{Tc}$  с молярной массой 270,772 г·моль<sup>-1</sup>.

<sup>(g)</sup> Значение  $c_s = 0,0269$  М при 298,15 К получено путем интерполяции методом наименьших квадратов.

<sup>(h)</sup> Результат в г/100 мл. В расчетах использован  $^{99}\text{Tc}$  с молярной массой 367,287 г·моль<sup>-1</sup>.

<sup>(i)</sup> Значение  $c_s = 0,00247$  М при 298,15 К получено путем интерполяции методом наименьших квадратов.

<sup>(j)</sup> Экспериментальное значение, полученное в результате повторного анализа растворимостей смесей  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  с  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

<sup>(k)</sup> На основе экспериментов по растворимости в диапазоне температур от 297,2 до 298,2 К. Из-за малой растворимости технеция для приготовления точных растворов используют металлический технеций, а не пертехнетат.

<sup>(l)</sup> Погрешность  $\pm 3\%$ , основываясь на утверждении авторов статьи, что растворимости  $\text{NaCl}$ ,  $\text{AgCl}$ , и  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , определенные в работе, находятся в пределах 0,8–3,1% от «литературных значений».

Таблица 2 - Температурные коэффициенты растворимости водных солей пертехнетата в виде функции от температуры <sup>(a)</sup>

Соль	Температурный диапазон (К)	A	B (К)	Ссылки
$\text{CsTcO}_4$ <sup>(b)</sup>	288.15-313.15	$14,8537 \pm 1,0652$	$-6863,32 \pm 319,89$	[28]
$\text{AgTcO}_4$ <sup>(c)</sup>	288.15-313.15	$25,2081 \pm 1,3729$	$-9672,04 \pm 412,31$	
$\text{TiTcO}_4$ <sup>(d)</sup>	293.15-313.15	$14,3941 \pm 2,2130$	$-7870,51 \pm 670,42$	

<sup>(a)</sup> Коэффициенты уравнения:  $2 \ln c_s = A + BT^{-1}$

<sup>(b)</sup> Коэффициент корреляции = -0,99887 и  $1,96\sigma$  (соответствует) = 0,0741

<sup>(c)</sup> Коэффициент корреляции = -0,99906 и  $1,96\sigma$  (соответствует) = 0,0955

<sup>(d)</sup> Коэффициент корреляции = -0,99718 и  $1,96\sigma$  (соответствует) = 0,1154

Таблица 3 - параметры кристаллических решеток пертехнетатов

Фаза	Кристаллографическая группа	Пространственная группа	Z	Параметр решётки ( $\times 1010/\text{м}$ )	Литература
NaTcO <sub>4</sub> (cr)	тетрагональная	I4 <sub>1/a</sub>	4	$a = 5,339 \pm 0,002$ $c = 11,869 \pm 0,010$ $a = 5,337 \pm 0,004$ $c = 11,88 \pm 0,04$	[38] [28]
KTcO <sub>4</sub> (cr)	тетрагональная	I4 <sub>1/a</sub>	4	$a = 5,654$ $c = 13,030$ $a = 5,630 \pm 0,004$ $c = 12,87 \pm 0,004$ $a = 5,630 \pm 0,004$ $c = 12,867 \pm 0,008$	[39] [28] [40]
RbTcO <sub>4</sub> (cr)	тетрагональная			$a = 5,758 \pm 0,004$ $c = 13,54 \pm 0,04$	[28]
CsTcO <sub>4</sub> (cr)	ромбическая	Pnma	4	$a = 5,718$ $b = 5,918$ $c = 14,304$ $a = 5,726 \pm 0,004$ $b = 5,922 \pm 0,004$ $c = 14,36 \pm 0,004$	[39] [28] [41]
		Pnma	4	$a = 5,727$ $b = 5,921$ $c = 14,34$	[42]
	тетрагональный			$a = 5,898$ $c = 14,38$	[41]
AgTcO <sub>4</sub> (cr)	тетрагональный	I4 <sub>1/a</sub>	4	$a = 5,319 \pm 0,002$ $c = 11,875 \pm 0,010$ $a = 5,317 \pm 0,004$ $c = 11,87 \pm 0,04$	[38] [28]
TlTcO <sub>4</sub> (cr)	ромбическая			$a = 5,501 \pm 0,004$ $b = 5,747 \pm 0,004$ $c = 13,45 \pm 0,02$	[28]
	тетрагональный			$a = 5,665$ $c = 13,47$	[41]

### 1.3 Сплавы технеция

Прокаливание в потоке водорода безводных неорганических пертехнетатов это один из способов получения как керметов, так и сплавов технеция, в которых содержание металлов соответствует стехиометрическим коэффициентам исходных солей. Сплавы, в зависимости от температурных режимов обработки и концентраций металлов, часто представляют собой отдельные фазы, имеющие иные механические, физические и химические свойства нежели чистые металлы — компоненты сплавов. Однако направленный синтез определенных фаз сплавов крайне сложная задача, осуществить которую удастся в очень редких случаях.

Термодинамических данных для сплавов технеция очень мало. Действительно, только система технеций-цинк [43] обладает экспериментальными высокотемпературными термодинамическими данными, отличными от растворимости, по которым можно определить стабильность сплава. Таким образом, основная часть работ этого обзора обобщает сведения о структурах и фазовых диаграммах двойных систем и систем более высокого порядка из сплавов технеция. Однако ряд групп сделали полуэмпирические или полуколичественные прогнозы стабильности сплава, что отмечается в первую очередь.

Три публикации [44, 45, 46] содержат отчеты о полуэмпирических методах корреляции для оценки энтальпии образования твёрдых и жидких сплавов технеция, в основном с другими переходными металлами. В источнике [45] также сообщается о сплавах технеция с непереходными металлами.

Сравнительный анализ термодинамических значений для бинарных сплавов эквимольного состава приведен в таблице 4. Различия между  $\Delta_f H^\circ_m$  разных структурных соединений намного меньше теоретических неопределенностей в расчетных значениях, что можно увидеть из таблицы 4. Следует отметить, что в модели, приведенной в [45] предполагается, что энтальпия образования твердого эквимольного интерметаллида составляет  $3/8$  средней энтальпии растворения в жидкостях при бесконечном разбавлении, см. [47]. Стоит отметить, что в работе Уотсона [44] и Ниессена [45], приведенные теоретические значения очень близки, что указывает на верность их расчётов для соответствующих систем. Значения, полученные Колинетом, Пастурелом и Хитцером [46] часто, оказываются меньше по величине, чем в двух других исследованиях. Несмотря на то, что табличные значения относятся к образованию твердых фаз из твердых элементов, связанные значения  $\Delta_f H^\circ_m$  жидких сплавов из жидких металлов обычно схожи [45, 46].

Таблица 4 - Расчетные значения энтальпии образования соединений  $M_{0,5}Tc_{0,5}(tv)$  в разных литературных источниках

M	Значения $\Delta_f H^\circ_m(M_{0,5}Tc_{0,5}(tv.), 298,15 K) / [kJ \cdot mol^{-1}]$		
	[44]	[45] <sup>a</sup>	[46]
Co	-4	-0,4	2
Cr	-29	-14	-2
Fe	-12	-5	2
Hf	-72	-70	-20
Ir	-6	-2	-23
Mn	-22	-13	0
Mo	-30,5	-17	-4
Nb	-53	-53	-18
Ni	-5	1	6
Os	0	0,4	-6
Pd	7,4	6	-5
Pt	-0,7	-5	-25
Re	-17	0,4	0
Rh	-5,6	0,4	-11
Ru	-0,3	-0,4	-4
Sc	-48	-56	
Ta	-56	-52	-11
Ti	-63	-58	-8
V	-47	-32	-6
W	-27	-10	-5
Y	-87	-42	
Zr	-74	-80	-19

Кроме того, Бибер и Готье [48] также провели теоретические расчёты электронных структур в ряде бинарных систем переходных металлов, включая твердый Tc-Ti, которые полуколичественно предсказывают устойчивость при 0 K ряда упорядоченных и неупорядоченных структур на основе ОЦК и ГЦК решеток. Целью этих расчетов была демонстрация существенного вклада различных энергетических составляющих суммарной внутренней энергии, а именно – упругого, химического и релаксационного взаимодействия. Так, для системы Ti-Tc расчет верно предсказал устойчивость частично упорядоченной фазы типа CsCl в этой системе.

Экспериментальные исследования сплавов: Tc-Au [49], Tc-Cu [50], Tc-Co [51], Tc-Hg [52], Tc-Ir [51], Tc-Ni [51, 52], Tc-Pt [51, 53], Tc-Sn [54] показали, что в этих системах промежуточных фаз не образуется, в некоторых случаях металлы взаимно не растворяются друг в друге. В системе Tc-Ni



промежуточных фаз не обнаружено, но есть существенные взаимные растворимости, с перитектическим разложением Ni (ГЦК), содержащего 29,4 ат.% Tc, до жидкости (~28 ат. % Tc) и до Tc (ГПУ), содержащего ~45 ат.% Ni при 1768 К. Параметры решетки твердых растворов, в зависимости от состава, были сведены в простую фазовую диаграмму [55].

Технеций образует ряд сложных систем с переходными металлами, каждая из которых по-своему уникальна.

#### Tc-Cr

Единственное исследование фазовой системы Tc-Cr проведено Дарби и соавторами [56]. Они установили существование  $\sigma$ -фазы при составах 25 и 40 ат.% Cr, Таблица 5. Венкатраман и Ньюман [57] расширили это наблюдение до схематичной фазовой диаграммы, на которой эта  $\sigma$ -фаза перитектически распадается при температуре ~2260 К, а максимальные значения конечной растворимости ~50 ат.% Tc в Cr в перитектической температуре плавления этой ОЦК фазы (~2170 К) и ~14% Cr в Tc при ~2260 К. Как указали сами Венкатраман и Ньюман, эту диаграмму, построенную по системе Cr-Re, следует рассматривать только как руководство для будущих исследований.

#### Tc-Fe

Дарби в работе [56] установил существование фазы с хорошо известной структурой  $\sigma$ -фазы Fe-Cr, от 40 до 60 ат.% Tc. Следуя предложению Рейнора [58.] относительно общего поведения  $\sigma$ -фаз, предполагалось, что она разлагается перитектически. Бакли и Хьюм-Ротери [59] изучили поведение фазовых переходов в сплавах с большим содержанием, и показали, что Tc растворяется (не менее 15 ат.%) как в Fe (ГЦК), так и в Fe (ОЦК) при температуре от 1569 до 1829 К, и что линии фазовых переходов относительно плоские до ~15 ат.% Tc с очень небольшим наклоном при увеличении концентрации технеция. Кубащевский [60] представил ориентировочную фазовую диаграмму, показанную на рисунке 2.

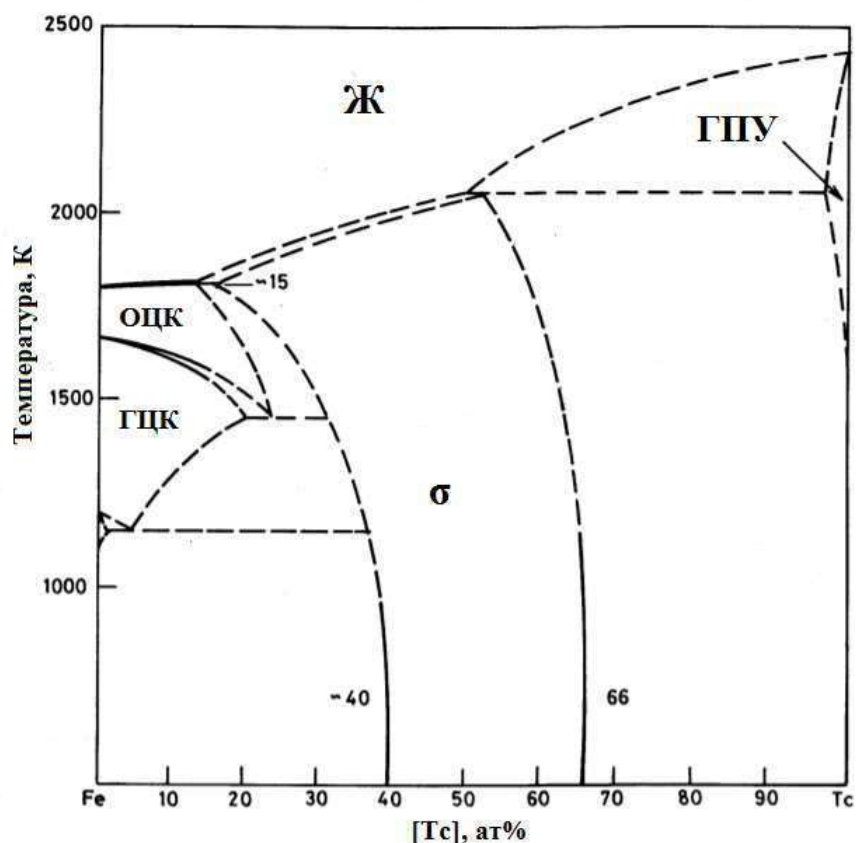


Рисунок 2 - Фазовая диаграмма системы Тс-Fe

## Тс-Nb

Сплавы в системе Тс-Nb обладают необычными сверхпроводящими свойствами, в связи с этим активно изучались Комптоном и др. [61], ван Остенбургом и др. [62], Джоржи и Скларц [63] и другими. Полученные параметры решетки для 14,3 и 25 ат.% Nb в Тс [56] были подтверждены. Растворимость технеция в ниобии составляет около 50 ат.%, а Nb в Тс составляет около 5-10 ат.%. Между этими двумя конечными твердыми растворами существует ОЦК-фаза со структурой альфа-марганца, образующаяся от 75 до 85 ат.% Тс, а по некоторым данным, от 58 ат.% Тс [64]. Параметры решетки для этой фазы приведены в таблице 5.

## Тс-V

Научные группы Дарби [56] и Остенбурга [65.] первыми изучили эту систему, определили наличие фазы типа CsCl в середине диаграммы. Кох

и Лав [66] провели более подробное исследование, по результатам которого предложили диаграмму, показанную на рисунке 3.

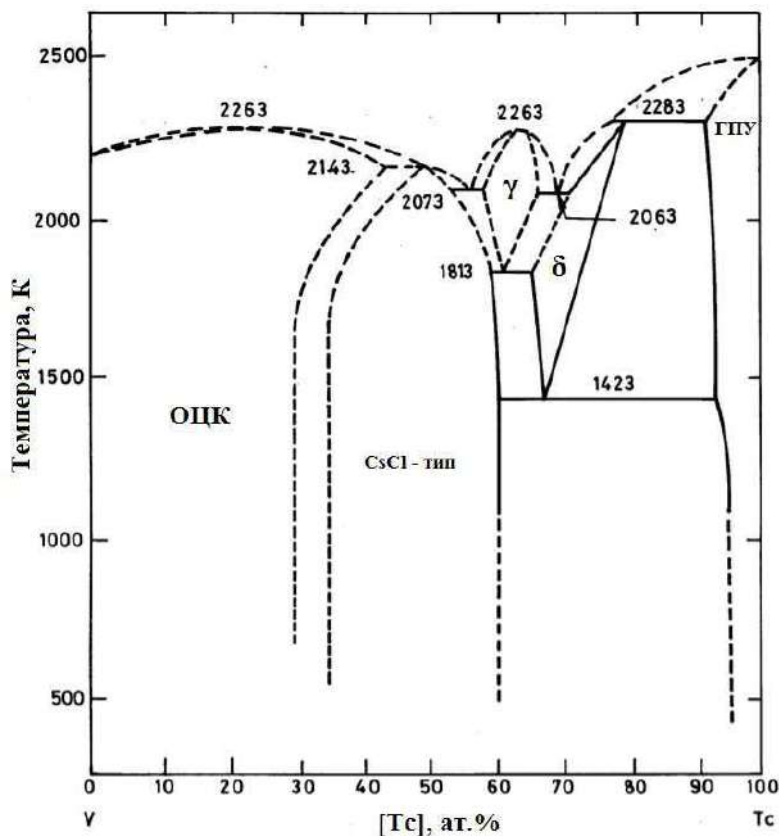


Рисунок 3 - фазовая диаграмма системы Tc-V

Оценивая эту работу, Смит [67, 68] указал, что часть диаграммы с большим содержанием ванадия довольно неопределенна и что переход между неупорядоченными ОЦК и упорядоченными структурами CsCl вполне могут быть второго, а не первого порядка, с продолжительными изменениями занятости сайтов (см. системы Os-V и Ru-V [68]). Структуры высокотемпературных  $\gamma$ - и  $\delta$ -фаз, которые невозможно охладить до комнатной температуры, неизвестны. Также необходимо отметить, что начальный сплав Tc, использованный в этом исследовании мог содержать значительные количества (до 20 ат.%) кислорода [69], хотя анализ сплавов Tc-V не показал высокого содержания кислорода ( $<0,14$  ат.%).

Tc-W

Сплавы технеций-вольфрам, являющиеся сверхпроводниками при низких температурах, были изучены Немеком [70], Аутлером, Хульмом и Кемпером [71] и Джорджи [72]. Растворимость вольфрама составляет около 50 ат.% при 2000 К, снижаясь до ~33 ат.% при 1500 К [73]. Имеется  $\sigma$ -фаза с диапазоном однородности от ~60 до ~77 ат.% Тс, а максимальная растворимость W в ГПУ Тс составляет от 12 до 15 ат.% при ~2000 К, снижающаяся до 7 ат.% при ~1500 К. В системе отсутствует фаза типа  $\text{Cr}_3\text{Si}$ .

#### 1.4 Многофазовые системы на основе технеция

##### Тс-Al

Количество, состав и структура промежуточных фаз в этой системе не однозначны. В работе [74, 75] авторы утверждали, что существует четыре фазы  $\text{Tc}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{TcAl}_4$ ,  $\text{TcAl}_6$  и  $\text{TcAl}_{12}$  и привели характеристики структур для  $\text{TcAl}_4$ ,  $\text{TcAl}_6$  и  $\text{TcAl}_{12}$ . Для фазы  $\text{TcAl}_4$  была определена моноклинная ячейка (таблица 5) схожая со структурой  $\text{MoAl}_4$ , хотя  $\text{MoAl}_4$  фактически орторомбическая. Структуры для фаз  $\text{TcAl}_6$  и  $\text{TcAl}_{12}$  были впоследствии уточнены Уилкинсоном [76] и Уолфордом [77]. Тем не менее, анализ предложенных фаз не был приведен ни в одной из статей. Дарби, Дауни и Нортон [78] провели более детальное исследование системы Тс-Al. Среди промежуточных фаз обнаружен  $\text{TcAl}_{12}$ , с примесью  $\text{Tc}_2\text{Al}$ ,  $\text{TcAl}_2$  и  $\text{TcAl}_3$ . Ввиду отсутствия аналитической информации и методов препаративного получения фаз  $\text{Tc}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{TcAl}_4$ ,  $\text{TcAl}_6$ , предложенных д'Алте да Вейга, их стабильность в бинарной системе Тс-Al следует считать недоказанной.

##### Тс-Ве

Эта система обсуждалась Окамото и Таннером [79], которые использовали измерения Бухера и Палми [80] установившие температуру сверхпроводимости (5,21 К) для неохарактеризованной фазы  $\text{Ве}_{22}\text{Тс}$ . Не имея какой-либо структурной информации по этой фазе, Окамото и Таннер

предположили, что она имеет ту же ГЦК-решетку типа  $Al_{18}Cr_2Mg_3$ , пространственную группу  $Fd3m$ , хотя прямых доказательств этому нет.

#### Tc-Sc

Дарби с соавторами [56] обнаружил две фазы в системе Tc-Sc, кубическую фазу  $ScTc_7$  со структурой  $\alpha$ -Mn и фазу Лавеса (тип  $MgZn_2$ ) в  $ScTc_2$ , см. Таблицу 5 Джорджи и Скарц определили, что фаза Лавеса обладает сверхпроводимостью при температуре до 10,9 К [81], теплоемкость составляет от 5 до 18 К, по данным Стюарта и др. [82]. Результаты, представленные графически, показывают, что над областью сверхпроводимости  $C_{p,m}/T$  растет быстрее, чем обычная зависимость  $T^2$ .

#### Tc-Ti

Дарби с соавторами [56] обнаружил в системе Tc-Ti две промежуточные фазы: фазу со структурой  $\alpha$ -Mn в слитках, содержащих 12,5 и 14,3 ат.% Ti, и упорядоченную ОЦК-фазу (аналогично CsCl) в сплавах, содержащих 33,3 и 50 ат.% Ti, отожженных при 973 К. Наличие двух промежуточных фаз подтверждено Кохом [83], который изучал структуру и сверхпроводящие свойства сплавов. Кох в своем исследовании определил, что сплав с 15 ат.% Ti, отожженный при 1773 К, являлся монолитной фазой кубического типа  $\alpha$ -Mn, и что упорядоченная ОЦК-фаза при 33 ат.% и 50 ат.% Ti сохраняется при отжиге при 1273 К. Однако слитки не имели упорядоченной сверхрешетки, из чего можно предположить, что упорядоченная фаза разупорядочилась ниже температуры жидкой фазы определить которую не удалось. Слитки, содержащие 25, 33, 50, 65, 75 и 85 ат.% Ti имеют однофазные ОЦК структуры с сильно отрицательными отклонениями от закона Вегарда. Растворимость Ti в Tc (гпу) составляет от 3 до 5 ат.% 1773 К [83].

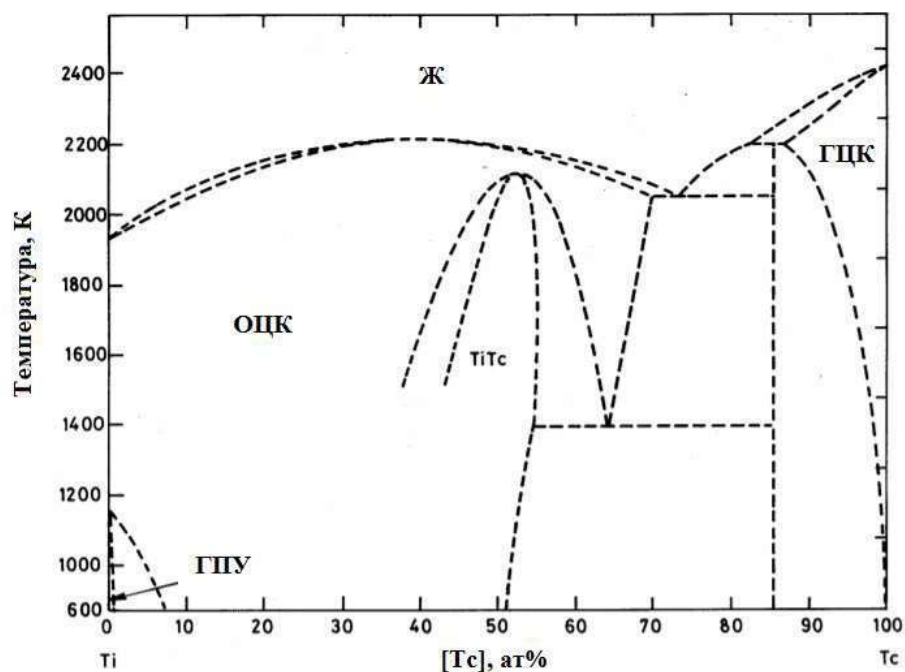


Рисунок 4 - фазовая диаграмма для системы Тс-Тi

Мюррей [84] использовал вышеизложенные наблюдения для составления фазовой диаграммы. ОЦК, ГПУ и жидкая фазы считались регулярными растворами, параметры взаимодействия около  $-100$  кДж/моль<sup>1</sup> (от  $-87$  до  $-109$ ), а дефектная фаза типа CsCl моделировалась двумя субъединицами:  $(Ti, va)(Tc, Ti)$ , где «ва» - вакансия. Значения энергии превращения Гиббса (в т.ч. для сплавов) Ti и Tc, использованные Мюрреем [84], были взяты из работы Кауфмана и Берштейна [85], отличающиеся от современных [86]. В частности, значение энтальпии плавления Tc (гпу) у Кауфмана равнялось  $20,7$  кДж·моль<sup>-1</sup>, значительно меньше, чем по данным от 1993 года ( $33,3$  кДж·моль<sup>-1</sup>). Различие в расчетных значениях энтальпии влияет на соотношение жидкой и твердой фаз на богатой Tc стороне диаграммы. По этой причине энергии превращения Гиббса, приведенные Мюрреем, также не используются для расчетов в связи с несоответствием последним данным. Однако расчетная фазовая диаграмма Мюррея, показанная на рисунке 4, до сих пор актуальна как отправная точка для исследований, которая используется для обработки титановых конструкций с

гальваническим нанесением технеция, которые предполагалось применять для подводных лодок в проекте «Прометей» [87].

### Tc-Zn

Система технеций-цинк была изучена Часановым и Джонсоном [88] с использованием термических, металлографических, рентгеновских и эффузионных методов. Были идентифицированы две промежуточные фазы: фаза ГЦК с атомным отношением Zn / Tc от 5 до 7 (вероятно, близкая к 6), и более богатая цинком фаза с  $10 < \text{Zn} / \text{Tc} < 18$ . Обе эти фазы разлагаются перитектически: фаза, богатая цинком, распалась при  $(817 \pm 3)$  K с образованием  $\text{TcZn}_6$  и жидкой фазы с содержанием 0,0047 ат.% Tc,  $\text{TcZn}_6$  в дальнейшем разлагается на твердый Tc и жидкость, содержащую ~ 0,8 ат.% Tc при 1223 K. Взаимные растворимости в твердом состоянии пренебрежимо малы, в то время как растворимость Tc в жидком цинке определяется их уравнениями:

$$\log_{10} (x_{\text{Tc}}, \text{от } 743 \text{ до } 817 \text{ K}) = 4,431 - 7159 / T \quad (5)$$

$$\log_{10} (x_{\text{Tc}}, \text{от } 817 \text{ до } 1031 \text{ K}) = 7,413 - 15690 / T + 4,979 \times 10^6 / T^2 \quad (6)$$

Фазовая диаграмма этой системы, предложенная Часановым и Джонсоном, представлена на рисунке 5.

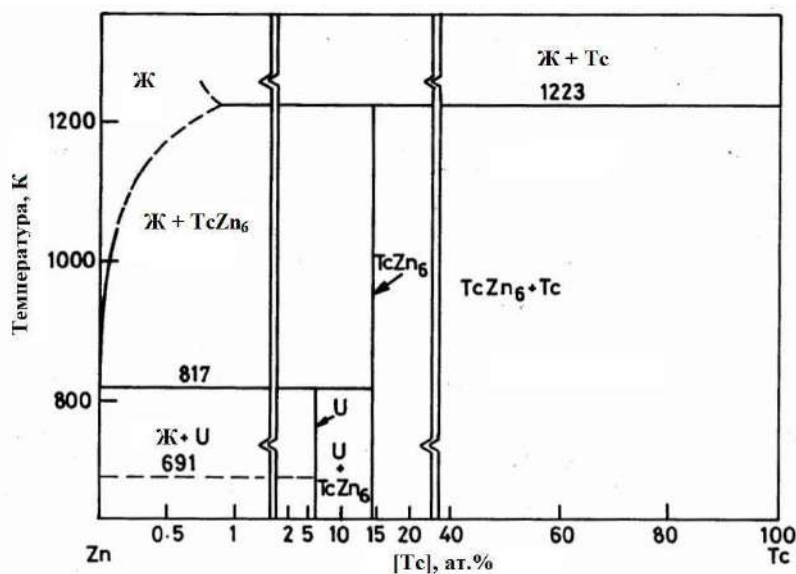


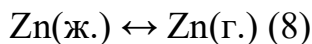
Рисунок 5 - Фазовая диаграмма системы Tc-Zn



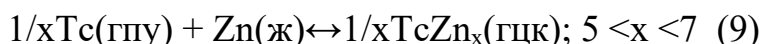
Чтобы дополнить вышеприведенное исследование, Велескис и Джонсон [43] измерили давление разложения  $\text{TcZn}_6$  (cr) по эффузии Кнудсена от 743 до 843 К. Одноатомный Zn являлся единственной парообразной формой в исследовании. Давление Zn (g) над  $\text{TcZn}_6$  было представлено уравнением, которое при преобразовании в барс выглядит следующим образом:

$$\lg (p_{\text{Zn}} / \text{бар}) = (6,978 - 8242/T) \quad (7)$$

В сравнении с давлением паров чистого цинка, указанным в приложении [89], составляющего около 800 К, вышесказанное можно выразить уравнением:



где  $\Delta_r G^\circ_m (7) = (119301 - 101,94 T) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Из этого следует  $\Delta_r G^\circ_m (8, \text{от } 743 \text{ до } 843 \text{ К}) = (-38500 + 31.69 T) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$



Если экстраполировать это уравнение с возрастанием температуры (без поправки  $\Delta_r C^\circ_{p,m}$ ), то расчетная температура разложения « $\text{TcZn}_6$ » составляет 1215 К, что согласуется с экспериментальным значением в 1223 К, полученным путем термических измерений.

Ввиду неопределенности состава ГЦК фазы, продолжительность этих значений до 298,15 К не гарантирована.

### 1.5 Сплавы Тс-Мо, Тс-Ру, Тс-Рн, Тс-Рд

#### Тс-Мо

Сплавы в этой системе изучены довольно широко ввиду их сверхпроводящих свойств. Авторы работ [61] и [90] впервые приготовили и изучили сплавы Тс-Мо. Они не охарактеризовали структуру сплавов, предполагая сходство с системой Мо-Re. Последующие исследования твердого сплава, проведенные Дарби с сотрудниками [56, 91] и группой Неймиса [73], хорошо согласуются. В системе присутствуют две

промежуточные фазы: кубическая фаза  $\text{Cr}_3\text{Si}$  (A-15), содержащая от 52 до 56 ат.% Тс, и тетрагональная  $\sigma$ -фаза с диапазоном составов от ~66 до 72 ат.% Тс. Марплс и Кох [92] обнаружили, что кубическая фаза A-15 образовалась из расплава с составом 60 ат.% Тс, при температуре от 970 до 1270 К разлагается с образованием дополнительной  $\sigma$ -структуры. Растворимость Тс в ОЦК Мо составляет от 50 до 60 ат.%, а содержание Мо в ГПУ Тс составляет от 15 до 22 ат.% Мо.

Для исследования низкотемпературной теплоемкости (от 1 до 18 К) и температур сверхпроводимости авторы [93, 94] провели анализ сплавов с ОЦК, содержащих 12, 25, 45, 54 и 60 ат.% Тс и сплавов с ГПУ, содержащие от 70 до 95 ат.% Тс. Многие из этих образцов были получены путем быстрой закалки и могли содержать метастабильные фазы. Равновесия фаз не исследовались. Рассчитанные фазовые диаграммы были приведены Хейнсом, Поттером и Рэнд [95], также Брюером и Ламоро [96].

Таблица 5 - Параметры A, B, C, D и  $x(\text{Tc})$  для термодинамических расчетов сплавов

Реакция Мо-Тс фазы	A Д/Моль	B Дж/Моль	C Дж/Моль	D Дж/Моль	$x(\text{Tc})^a, \min$	$x(\text{Tc})^a, \max$	Диапазон температур, К
2(ж)	0	415,7	-1662,9	831	0	0,667	2300-2890
2(ж)	274,4	274,4	-519,7	-727,5	0,667	1	2350-2500
3 (ОЦК)	0	0	$17577 \pm 0.83T$	1929.0	0	0,500	1200-2890
4(ГПУ)	0	0	$15197 \pm 0.83T$	1968.5	0,760	1	1200-2500

a- мольные функции

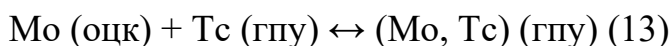
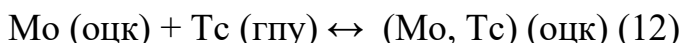
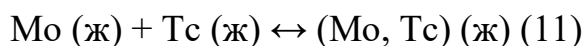
Среди диаграмм имеются отличия: диаграмма Хейнса, Поттера и Рэнда была рассчитана для жидкой фазы, ОЦК и ГПУ в этой системе и другие фазы ( $\sigma$  и A-15) не включались. Энергии Гиббса превращения метастабильных фаз Тс (ОЦК) и Мо (ГПУ) и параметры регулярного раствора были взяты или оценены с использованием тех же процедур, что в работе Кауфмана и Бернштейна [85]. Однако расчетные конечные растворимости существенно отличаются от приведенных выше экспериментальных значений (расчетные

значения от 11 до 40 ат.% Мо в Тс и от 25 до 35% Тс в Мо). Более того, предсказанный максимум кривой фазовых состояний [95] маловероятен, при сравнении с системой Мо-Re [96].

Брюэр и Ламоро [96] в анализ включили  $\sigma$ - и A-15-фазы, приведённые расчётные термодинамические данные, соответствуют кривым жидкой и твёрдой фаз, что, вероятно, предполагает некоторое сходство с системой Мо-Re. Их полученные термодинамические данные преобразуются в эквивалентные, но предпочтительные уравнения для интегральной избыточной энергии Гиббса, вида:

$$\varnothing_{mix}G^{ex} = A + Bx_{Tc} + x_{Mo}x_{Tc} [C + D (x_{Mo} - x_{Tc})] \quad (10)$$

которые, однако, действительны только в ограниченном диапазоне  $x_{Tc}$ . Соответствующие парциальные избыточные энергии Гиббса, относящиеся к фазовым компонентам, как приведено в реакциях (11) - (13),

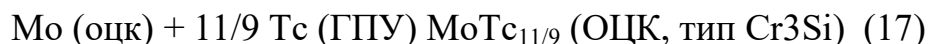


следуют из выражений (для жидкой фазы):

$$ср.G^{ex}(Mo) = A + x^2(Tc) [C + D + 2D (x_{Mo} - x_{Tc})] \quad (15)$$

$$ср.G^{ex}(Tc) = A + B + x^2(Mo) [C - D + 2D (x_{Mo} - x_{Tc})] \quad (16)$$

Приведены энергии Гиббса образования фаз Cr<sub>3</sub>Si- и  $\sigma$ -типа:



$$\Delta_f G^\circ_m (5, \text{от } 1200 \text{ до } 1973 \text{ K}) = [- (12800 \pm 4200) - 0,831 T] \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

а также:



$$\Delta_f G^\circ_m (6, \text{от } 1200 \text{ до } 2350 \text{ K}) = [- (28244 \pm 8300) - 1.663 T] \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \quad (19)$$

Однако следует подчеркнуть, что эти выражения теоретические, без каких-либо экспериментальных подтверждений и предназначены для получения фазовых значений (без экспериментальных данных).

Фазовая диаграмма, предложенная Брюером и Ламоро [96], показана на рисунке 6, может являться направляющей для будущих экспериментальных исследований. Диаграмма аналогична диаграмме системы Mo-Re в хорошо изученных областях.

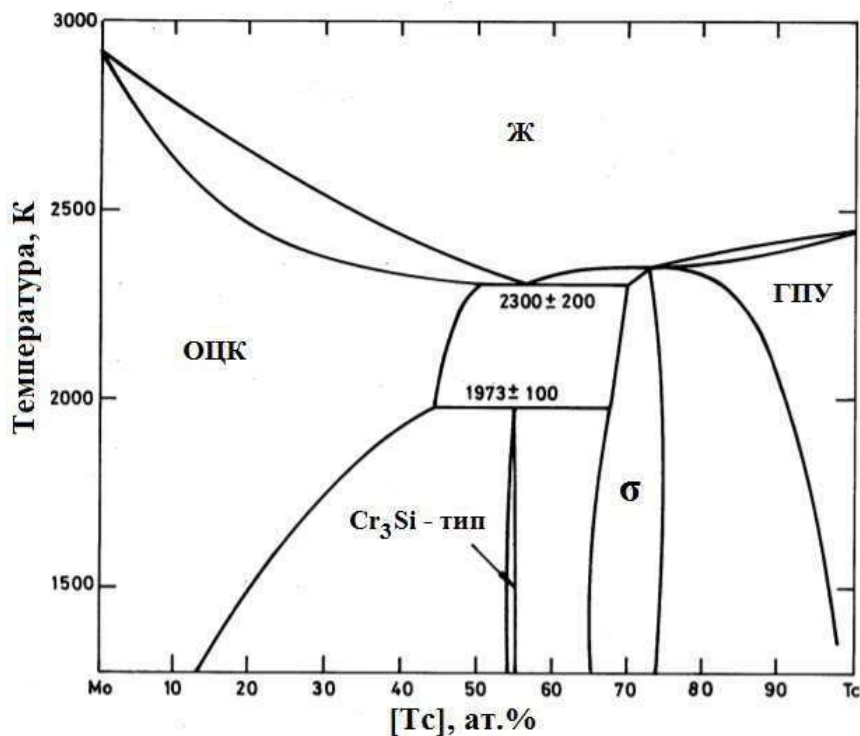


Рисунок 6 - Фазовая диаграмма системы Тс-Мо

#### Тс-Pd

Дарби, Нортон и Дауни [51] а также Нимек [53] не обнаружили промежуточных фаз в системе Тс-Pd, также определили примерные пределы растворимости элементов в твердых растворах при температуре около 1323 К: Тс (ГПУ): примерно 50 ат.% Pd; Pd (ГЦК): примерно 25 ат.% Тс.

Хайнс, Поттер и Ранд [95] представили оценочную фазовую диаграмму для системы Тс-Pd, рассчитанную на основе регулярных растворов жидких фаз и ГПУ фаз твердых тел. Энергии Гиббса превращения метастабильных фаз Тс (гцк) и Pd (гпу), а также параметры регулярных растворов были взяты из работы Кауфмана и Бернштейна [85] или рассчитаны при применении тех же методик. Расчетные конечные растворимости довольно сильно отличаются от экспериментальных значений, приведенных выше (расчетные значения

составляют от 11 до 18 ат.% Pd в Tc и, примерно, от 15 до 35 ат.% Tc в Pd), для уточнения расчетов необходимы более сложные модели или более точные значения энергий Гиббса и параметров взаимодействия потому приведенной Хайнсом, Поттером и Рандом фазовой диаграмме не следует доверять в полной мере.

#### Tc-Rh

Дарби, Нортон и Дауни [51] а также Нимек [53] при изучении системы Tc-Rh не обнаружили промежуточных фаз, определенные пределы растворимости в твердой фазе при температуре около 1323 К составили для Tc (гпу): примерно 70 ат.% Rh; для Rh (гцк): примерно 8 ат.% Tc. Изменение объема элементарной ячейки показывает отрицательные отклонения от Закона Вегарда.

Хейнс, Поттер и Рэнд [95] представили приблизительную фазовую диаграмму для системы Tc-Rh на основе регулярных растворов для жидкой, ГЦК и ГПУ фаз. Энергии Гиббса превращения метастабильных фаз Tc (гцк) и Rh (гпу) и параметры регулярного раствора были взяты из работы Кауфмана и Бернштейна [85]. Присутствует различие между расчетными и экспериментальными значениями растворимости (расчетные значения составляют ~ 40 ат.% Rh в Tc и ~ 50 ат.% Tc в Rh).

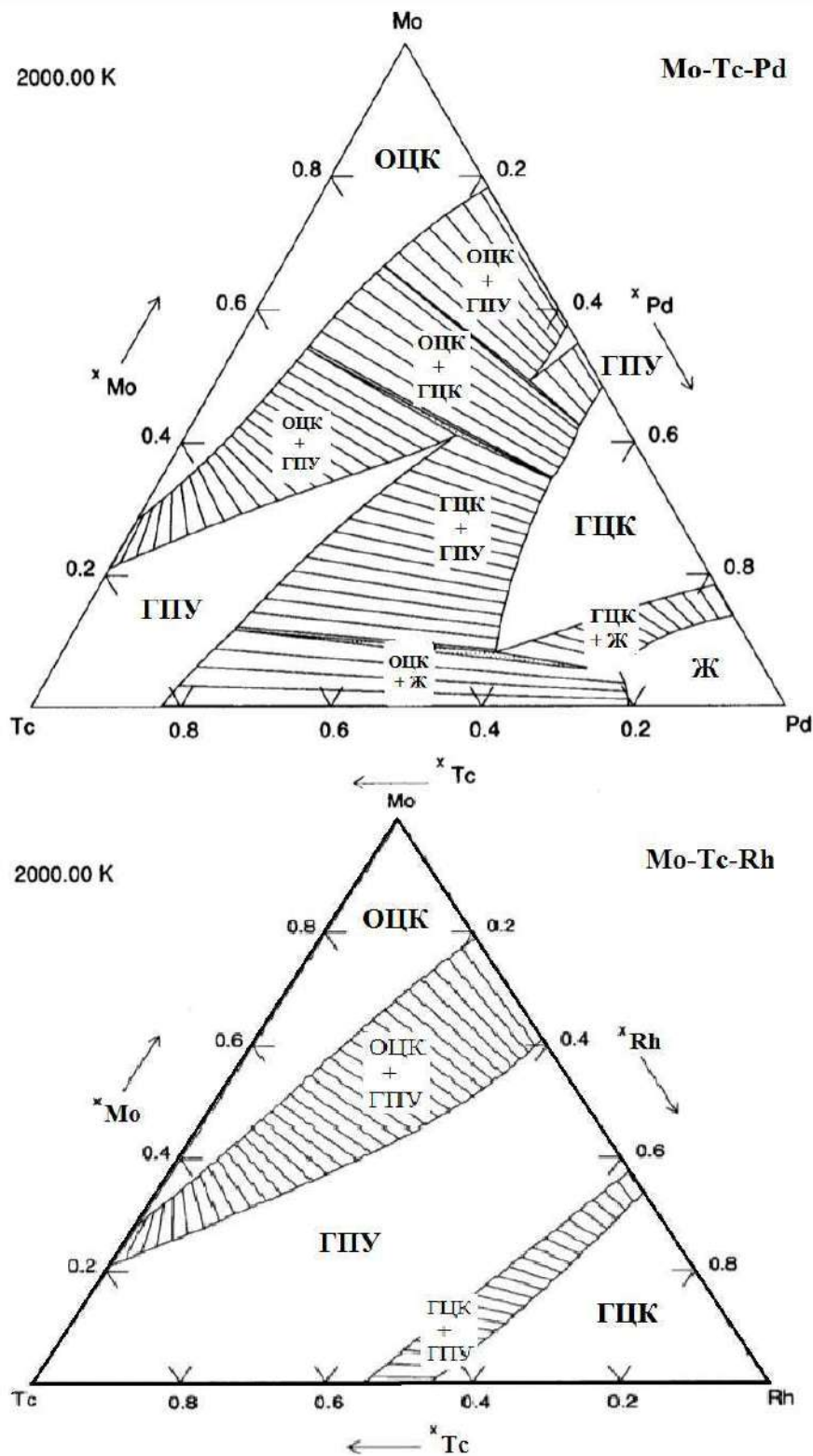
#### Tc-Ru

Дарби с соавторами [56] и Нимек [53] показали, что технеций и рутений образуют полный спектр твердых растворов в ГПУ фазе. Объем гексагональной ячейки линейно зависит от мольной доли технеция. Параметры элементарной ячейки в работе Алексеевского, Балаховского и Кириллова [54] в достаточной степени соответствуют таковым из [56].

#### Mo-Tc-Pd, Mo-Tc-Rh

Хайнс, Поттер и Ранд [95] вычислили тройные сечения на 1800, 2000 и 2200 К для тройных систем Mo-Tc-Pd и Mo-Tc-Rh, используя значения

двойных систем. Хотя, как отмечено в этом разделе, двоичные данные не дают особенно хороших представлений о предельных растворимостях, общие представления об этих троичных системах верны. Сечения (разрезы) систем при 2000 К приведены на рисунке 7.



## Рисунок 7 - Фазовые диаграммы тройных систем Тс-Мо-Pd и Тс-Мо-Rh

Эти системы важны для изучения нерастворимых интерметаллических фаз продуктов («белые включения»), обнаруженных в облученном ядерном топливе.

Мацуи и Наито [97] рассчитали испарение сплавов Мо-Тс-Pd в отсутствие и в присутствии кислорода, используя модель и параметры [95] для твердых фаз. Эти расчеты показывают, что Pd предпочтительно удаляется из сплавов при высоких температурах в вакууме, но в окислительных условиях, предпочтительно, выходит Тс, особенно при «низких» температурах, из-за образования летучих оксидов.

### 1.6 Системы Тс-С, Тс-Si

#### Тс-С

Для данной системы недостаточно информации, чтобы дать больше, чем схему фазовой диаграммы Тс-С. Тшебятковский и Рудзинский [98] показали, что существует ГЦК карбид технеция. Они привели его состав как ТсС (без доказательств). Однако Хейнс и его коллеги [99, 95] показали, что этот карбид, который также существует в равновесии с графитом, вероятно, содержит углерод в диапазоне от ~ 16 до 20 ат.% С (Таблица 5), что соответствует образующимся фазам Тс<sub>5</sub>С или Тс<sub>4</sub>С. Плавление, вероятно, перитектическое, при температуре выше 1723 К. На богатой углеродом стороне находится эвтектика жидкого состава от 25 до 33 ат% С [99]. Георгий и Шкларц [100] писали, что фаза карбида технеция неизвестного состава (ГЦК,  $a = (3.985 \pm 0.004) \times 10^{-10}$  м), содержащая Тс<sub>5</sub>С и графит, плавится при температуре  $2108 \pm 50$  К, что может соответствовать приблизительному значению температуры эвтектики на богатой углеродом стороне. Не были обнаружены карбиды, отличные от ГЦК фазы.

Тшебятковский и Рудзинский [98] предположили, что растворимость углерода в технеции составляет ~ 1% масс. при 1183 К, что составляет ~ 8 ат.%. Предложенная растворимость углерода в технеции почти совпадает с данными



полученными Хайнсом, Поттером и Рандом [95] которые обнаружили растворимость до  $\sim 10$  ат% при 1073 К. Параметры ГПУ ячейки насыщенного углеродом Тс, приведенные в этих двух исследованиях, довольно противоречивы:  $a = 2,812 \times 10^{-10}$  м,  $c = 4,470 \times 10^{-10}$  м [98],  $a = 2,9848 \times 10^{-10}$  м,  $c = 4,4470 \times 10^{-10}$  м [95] (см.  $a = 2,74 \cdot 10^{-10}$  м,  $c = 4,40 \cdot 10^{-10}$  м для исходного металлического технеция), хотя составы тоже могли иметь различия.

Бурылев [101] дал оценку фазовой диаграммы Тс-С, основанной на систематике диаграмм металлов V и VI групп с углеродом. Однако он проигнорировал образование промежуточных фаз карбидов в системе Тс-С, и основывал свои выводы исходя из проведенной ранее работы Шунка [102], который интерпретировал растворимость, указанную в [98], как 1 ат.%, не 1% масс. Бурылев предложил простую эвтектическую систему, аналогичную системе Re-С, с эвтектикой при 1933 К и мольной долей углерода  $x(\text{C, тв.}) = 0,0722$  в твёрдом состоянии технеция,  $x(\text{C, ж.}) = 0,292$  в жидкости, но, конечно, с гораздо меньшей растворимостью углерода в Тс (ГПУ) при более низких температурах (1 ат.% при 1183 К), чем отмечалось выше. В виду отсутствия каких-либо попыток получения известной промежуточной фазы и возможной неверной интерпретации данных о растворимости [98], мало внимания уделяется этому исследованию.

Теплов и Михеева [103] изучали структурные, магнитные и электрические свойства тонких пленок ( $400\text{-}500 \times 10^{-10}$  м) композиций, содержащих от 6,5 до 55 ат.% С. Пленки были приготовлены путем ионного распыления чередующихся слоев Тс и С. Электронная дифракция и микроскопия показали, что в зависимости от условий отжига тонкие слои были аморфными или содержали ГЦК фазу с  $a = 6,66 \times 10^{-10}$  м или пересыщенный раствор углерода в ГПУ решетке технеция. Все эти конструкции предположительно метастабильны.

В работах Германа, Григорьева и др. было показано, что при введении небольшого количества углерода в решетку металлического технеция

происходит ее ромбическое искажение причем величина искажения прямо зависит от количества внедрившегося углерода [German K.E., Grigoriev M.S. *J.Nucl. Tech.* 2005,]. В работе Ванга, германа и др. показано, что сродство углерода к технецию уменьшается по мере их взаимодействия друг с другом, и верхний предел внедрения углерода соответствует составу  $Tc_6C$  [Wang Q., German K. *RSC Advances* 2016]. Наиболее вероятная фазовая диаграмма для системы Тс-С схематически показана на рисунке 8, с плавлением карбида конгруэнтно и эвтектикой на стороне, богатой Тс. Аналогично тому, что предлагали Еременко, Великанова и Бондарь [104]; их предположение, что фаза  $TcC_{1-x}$  перитектически разлагается на основе соотношения его энергии Гиббса (расчетной) образования с  $\sum e_{M/rM}$ , где  $e$  и  $r$  - полные валентные электроны (сумма  $s$ ,  $p$  и  $d$  электронов) и радиус атома металла соответственно. Рассчитанные значения  $\Delta_f H^\circ_m (TcC_{1-x})$  (2000K) для метастабильной фазы  $TcC_{0,6}$  типа NaCl исходя из работы по карбидам скандия [105] равны нулю.

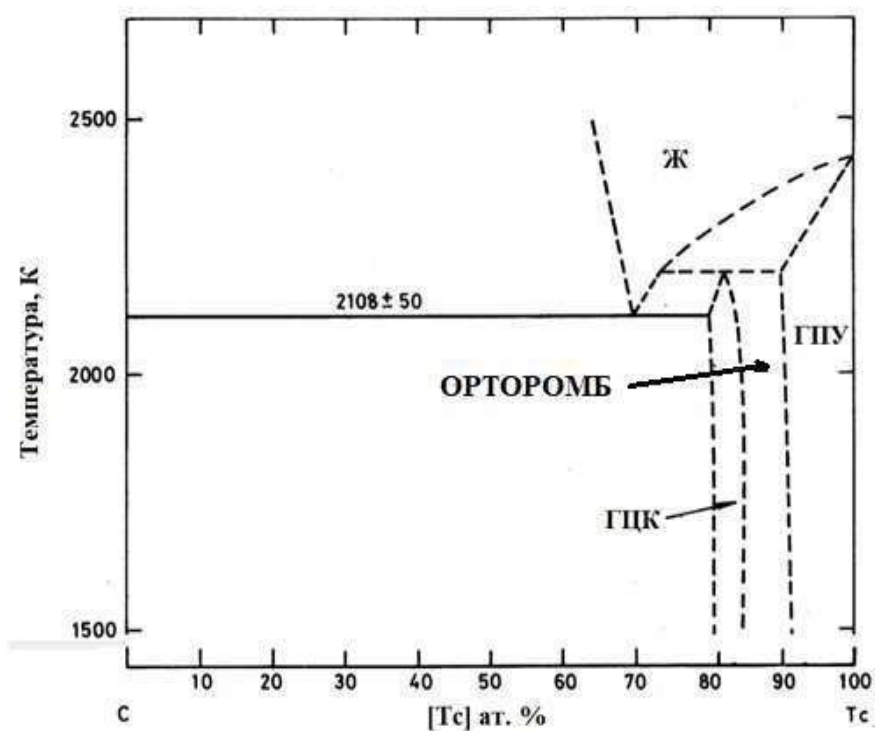


Рисунок 8 - Фазовая диаграмма системы Тс-С

Дарби, Дауни и Нортон [78], изучив десять сплавов в системе Tc-Si, обнаружили пять промежуточных фаз, приведенных в таблице 5. Слиток с содержанием 25 ат.% кремния в содержал неупорядоченную ОЦК-структуру, которая, в свою очередь, образовывала упорядоченную ОЦК-структуру (типа  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}(\text{Im}3\text{m})$  или  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8(\text{I}43\text{m}(\text{шеелит}))$ ) при отжиге в течение одной недели при 1323 К.

Дарби, Дауни и Нортон [78] предположили, что наиболее богатой кремнием фазой являлась изоструктурная фаза с « $\text{MnSi}_2$ ». Виттеманн и Новотны [106] впоследствии указали, что фаза « $\text{MnSi}_2$ » имеет атомное отношение  $\text{Si}/\text{Mn} < 2$ ; d-расстояния для « $\text{TcSi}_2$ », данные [78], представили в виде тетрагональной ячейки, с составом, близким к  $\text{Tc}_4\text{Si}_7$ , основываясь на наличии четырех подъячеек  $\text{TcSi}_2$ , и аналогии с « $\text{MnSi}_2$ »,  $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ , у которого было 11 субэлементов. Впоследствии Карпинский и Евсеев [107] идентифицировал аналогичную фазу  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$  с четырьмя подъячейками, и предполагается, что эта структура соответствует  $\text{Tc}_4\text{Si}_7$ , см. таблицу 6.

Таблица 6 - Структурная информация для промежуточных фаз в системах сплавов технеция

### 1.7 Гексагональные высокоэнтروпийные сплавы

Из-за редкости высокоэнтропийных сплавов с гексагональной плотной упаковкой несколько групп исследователей стремились синтезировать такие ВЭС. Zhang и др. [117] указали на отсутствие работ о ВЭС с ГПУ, но отметили, что фаза с ГПУ может образовываться в высокоэнтропийных сплавах, состоящих из редкоземельных элементов со структурой ГПУ, если они имеют одинаковые атомные радиусы и образуют изоморфные бинарные твёрдые растворы. Feuerbacher и др. [118] синтезировали ГПУ-сплав, состоящий из

YGdTbDyHo в равных атомных долях, путём плавки чистых элементов в атмосфере Ar, при этом слиток переплавлялся четыре раза для гомогенизации. Образцы были гомогенными и однофазными и относились к кристаллографической группе  $R\bar{6}_3/mmc$ . Постоянные решетки составляли  $a = 0,363$  нм и  $c = 0,566$  нм. Основываясь на соображениях термодинамики, атомных радиусах и высокой взаимной растворимости в бинарных растворах, Feuerbacher и др. [118] заявили, что гексагональные ВЭС могут быть образованы путем добавления La, Er, Tm, Lu, Pr, Pm и Nd. С помощью расчётов было также предсказано существование гексагональных ВЭС и с другим “составом” [119], но их может быть сложно синтезировать из-за резких различий в точках плавления компонентов, таких как Co и Re [118]. Takeuchi и др. [120] получили ВЭС с ГПУ, изучив термодинамические данные из фазовых диаграмм двухкомпонентных систем и кристаллическую структуру. Сплав был получен методом дуговой плавки эквиатомных соединений YGdTbDyLu или GdTbDyTmLu в атмосфере Ar из элементов с чистотой 99,9 масс. д. В каждом из случаев результирующая микроструктура состояла из фазы с ГПУ с неопределенными незначительными включениями, которые могли быть вызваны дефектами упаковки. В качестве факторов, способствующих образованию однофазного сплава с ГПУ, назывались схожая кристаллическая структура элементов и небольшая (около 5%) разница в размере атомов между Y и тяжёлыми лантаноидами. Zhao и др. [121] синтезировали сплав с равными атомными долями YLaGdTbHo путём дуговой плавки чистых металлов 99,9 масс.% в атмосфере Ar высокой чистоты с Ti-геттерированием и гомогенизации слитка путем его четырёхкратной переплавки. Микроструктура состояла из однофазной ГПУ с неопределенными включениями, обогащёнными Y и O.

Youssef и соавт. [122] для получения ВЭС низкой плотности с атомными пропорциями –  $Li_2MgAl_2Sc_2Ti_3$  – использовали технику измельчения металлических порошков с чистотой 99% в барабанно-шаровой мельнице в

атмосфере Ar, сначала при температуре жидкого N<sub>2</sub>, а затем при комнатной температуре. Полученная в результате такого измельчения микроструктура представляла собой нанокристаллическую ГЦК с размером зерна 12 нм. После отжига при температуре 500 °С в течение 1 ч материалы превращались в ГПУ. Такое преобразование не происходило при случайном добавлении загрязнителей N (0,4 ат.%) и O (1,4 ат.%). Проведённые с помощью методов теории функционала плотности расчёты показали, что фаза с ГПУ имеет более низкую энергию, чем фаза с ГЦК. Появление твёрдого раствора вызывает удивление, учитывая факторы, упомянутые ранее, в том числе небольшую разницу в размере атомов и низкую температуру смешения. Многие из двухкомпонентных систем в таком ВЭС являются несмешивающимися или образуют интерметаллические фазы. Имеет смысл изучить, оказывает ли влияние размер нанокристаллического зерна на стабильность твёрдого раствора в этом случае.

В последнее время для синтеза однофазных ГПУ-сплавов, содержащих драгоценные металлы, использовалось термическое разложение 5- и 6-компонентных солей в потоке водорода [123]. Состав сплава был следующим: Ru<sub>0,19</sub>Rh<sub>0,20</sub>Re<sub>0,21</sub>Os<sub>0,22</sub>Ir<sub>0,19</sub>. Сплав относился к кристаллографической группе *P6<sub>3</sub>/mmc*, а постоянные решетки составляли  $a = 0,273$  нм и  $c = 0,434$  нм. В материале были обнаружены двойники и плоские дефекты. Было установлено, что фаза с ГПУ стабильна до температуры в 1200 °С. Она также была стабильна при гидростатическом сжатии до 45 ГПа при комнатной температуре. Сплав проявлял повышенную электрокаталитическую активность при окислении метанола.

Исследования показали, что при экстремальной обработке фаза с ГПУ стабилизируется в сплаве с равными атомными долями CrMnFeCoNi [124]. Экстремальные условия обработки включают в себя высокую температуру, высокое давление, сильную пластическую деформацию, радиационные поля и сильные электрические или магнитные поля. Из результатов экспериментов

известно, что такой сплав существует в виде однофазной ГЦК-структуры при комнатной температуре [125] и криогенных температурах до 77 К [126]. Однако первоначальные расчеты [127] показали, что фаза с ГПУ стабильна при температурах ниже 340 К. Трасу и др. [124] наблюдали мартенситное превращение ГЦК в ГПУ при давлении 14 ГПа. При этом часть фазы с ГПУ была сохранена после сброса давления. Наблюдения Zhang и др. [128] показали, что переход от ГЦК к ГПУ происходит между 22 и 41 ГПа, причем в этом широком диапазоне давлений существует и смесь двух фаз. После возврата к нормальному давлению окружающей среды фаза с ГПУ оставалась стабильной до температуры 633 К. Переход фаз с ГЦК в фазы с ГПУ также недавно наблюдался Moon и др. [129] в сплаве  $\text{Cr}_{26}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{-Co}_{20}\text{Ni}_{14}$  после кручения под высоким давлением при криогенных температурах. Кристаллическая структура такой фазы с ГПУ соответствовала кристаллической структуре ГПУ-фазы, описанной Zhang и др [128]. Эти результаты показывают, что экстремальные условия обработки, такие как высокое давление и сильная пластическая деформация, могут быть использованы для стабилизации фаз с ГПУ или создания многофазных высокоэнтропийных сплавов с желаемыми свойствами.

В дополнение к экстремальным значениям давления или пластической деформации, которые использовались в приведённых выше примерах, комбинацию излучения и повышенной температуры также можно рассматривать в качестве экстремальных условий обработки, подходящих для изучения образования фаз под воздействием внешних сил. Один из старейших известных сплавов с несколькими основными элементами ( $\text{MoTcRuRhPd}$ ) образуется в ядерном топливе в виде однофазного ГПУ-сплава в экстремальных условиях, возникающих при эксплуатации ядерного реактора. Продукты деления – металлы, такие как Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd и Te, накапливаются в частицах ГПУ-сплава, известных как эpsilon- ( $\epsilon$ ) фаза. Около 1,7 миллиарда лет назад продукты деления, образующиеся в результате

естественных самоподдерживающихся ядерных реакций в урановом месторождении Окло (Габон), сформировали то, что можно считать старейшим известным человечеству сплавом с несколькими основными элементами [130]. Такая фаза была предметом нескольких экспериментальных исследований задолго до того, как изучению ВЭС стало уделяться большое внимание.

Около 50 лет назад Bramman и др. [131] установили, что сферические накопления продуктов деления  $\epsilon$ -фазы в топливе состоят из Mo, Tc, Ru, Rh и Pd. Было определено, что их структура была гексагональной, а постоянные решетки составляли  $a = 0,273$  нм и  $c = 0,444$  нм. Такие включения выглядели белыми в шлифах керамического урано-оксидного топлива и были обычно менее 20 мкм в диаметре. Авторы предположили, что металлические продукты деления, находящиеся вблизи центра высокой температуры топливной таблетки, могут плавиться и слипаться, но при этом большинство наблюдаемых включений накопилось в результате происходящей в твёрдом состоянии диффузии отдельных элементов. Авторы также отлили слиток с составом Mo 43,5% массовой доли, Ru 35,5% м. д., Tc 17,7% м. д. и Rh 3,3% м. д., для детального изучения такого сплава с несколькими основными элементами. Структура была в основном представлена ГПУ; другая фаза —  $\text{Mo}_3\text{RuTc}$  — составляла не более 5%. Данный сплав был прочным, ковким, не растворялся в обычных кислотах и не подвергался воздействию обычных травильных реагентов. Частицы большего диаметра (700 мкм) с аналогичной структурой, но немного другим составом по сравнению с таковыми в ранее упомянутом исследовании продуктов деления, были извлечены из облученного топлива O'Boyle и др. [132], которые предположили, что формирование этих частиц происходит путем перемещения продуктов деления вдоль границ зёрен.

Kleykamp и его коллеги [133, 134, 135] систематически изучили состав, структуру и термодинамику сплавов с несколькими основными элементами,



осаждённых в ядерном топливе на основе оксида урана, с помощью дифракции рентгеновских лучей и микроанализа. Наблюдаемые исследователями металлические фазы включали  $\epsilon$ -фазу с ГПУ, содержащую Mo, Tc, Rh и Pd;  $\beta$ -фазу с ОЦК, содержащую Mo, Tc и Ru; и  $\alpha$ -фазу ГЦК, обогащенную Pd, Ru и Rh.  $\alpha$ -фаза образовывалась при низком содержании Mo и высоком содержании Pd. При высоком кислородном потенциале (*oxygen potential*) селективное окисление Mo приводило к превращению  $\epsilon$ -фазы в двухфазную смесь  $\epsilon$  и  $\alpha$  [136]. Кроме того, наблюдалась и  $\sigma$ -фаза ( $\text{Mo}_5\text{Ru}_3$ ), которая образовывалась при высоком содержании Mo и низком содержании Pd. Учитывая сложность понимания фазового пространства в зависимости от температуры на четырёхкомпонентной диаграмме, Клеукамп и соавт. [133] разработали псевдо-тройные диаграммы для этой системы.

Таблица. Сплавы технеция.

Фаза	Кристаллографическая группа	Параметр решётки ( $\times 1010/\text{м}$ )	Прототип структуры	Литература
Tc <sub>2</sub> Al	тетрагональная, I4/mmm	$a = 2,977 \pm 0,002$ $c = 9,476 \pm 0,004$	MoSi <sub>2</sub>	[78]
TcAl <sub>2</sub>				
TcAl <sub>3</sub>				
TcAl <sub>12</sub>	bcc, Im3	$a = 7,525 \pm 0,001$ $a = 7,528 \pm 0,002$	WAl <sub>12</sub>	[77],[78]
Tc <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	гексагональная P3m1	$a = 4,16 \pm 0,02$ $c = 5,13 \pm 0,02$	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	[75]
TcAl <sub>14</sub>	моноклинная сингония	$a = 5,1 \pm 0,2$ $b = 17,0 \pm 0,2$ $b = 17,0 \pm 0,2$ $\beta = 100^\circ$		
TcAl <sub>16</sub>	ромбическая, Cmcm	$a = 6,58 \pm 0,02$ $b = 7,63 \pm 0,02$ $c = 9,00 \pm 0,02$ $a = 6,5944 \pm 0,02$ $b = 7,629 \pm 0,018$ $c = 9,0011 \pm 0,0022$	MnAl <sub>6</sub>	[74] [76]
Tc <sub>2</sub> As <sub>3</sub>	триклинный, P1	$a = 6,574 \pm 0,004$ $b = 6,632 \pm 0,004$ $c = 8,023 \pm 0,008$ $\alpha = (102,03 \pm 0,2)^\circ$ $\beta = (95,69 \pm 0,2)^\circ$	Mo <sub>2</sub> As <sub>3</sub>	[108]

		$\gamma = (104,371 \pm 0,4)^\circ$		
Tc <sub>3</sub> As <sub>7</sub>	bcc, Im3m	$a = 8,702 \pm 0,004$	Ir <sub>3</sub> Ge <sub>7</sub>	[109]
Tc <sub>3</sub> B	ромбическая Cmcm	$a = 2,891$ ( $Z = 4$ ) $b = 9,161$ $c = 2,246$	Re <sub>3</sub> B	[110]
Tc <sub>7</sub> B <sub>3</sub>	гексагональная P3m1	$a = 7,417$ ( $Z = 2$ ) $c = 4,777$	Th <sub>7</sub> Fe <sub>3</sub>	
TcB	Неизвестно			
Tc <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	Неизвестно			
TcB <sub>2</sub>	гексагональная P3m1	$a = 2,892$ ( $Z = 2$ ) $c = 7,453$	ReB <sub>2</sub>	
TcBe <sub>22</sub>	fcc (Fd3 <sup>-</sup> m?)	( $Z = 8$ )	неизвестно	[80]
Tc <sub>6</sub> C- Tc <sub>4</sub> C	Fcc	$a = 3,7968$ при 16,2 при % C $a = 3,7984$ при 17,6 при % C	неизвестно	[95] [German, 2005]
Tc-Cr	тетрагональная, P4/mnm	$a = 9,290 \pm 0,006$ $c = 4,846 \pm 0,002$ при 25 к % Cr	$\sigma$ (Cr-Fe)	[56]
		$a = 9,217 \pm 0,002$ $c = 4,803 \pm 0,002$ при 40 к % Cr		
Tc <sub>2</sub> Dy	hcp, P63/mmc	$a = 5,365$ $c = 8,830$	MgZn <sub>2</sub>	[111]
Tc <sub>2</sub> Er	hcp, P63/mmc	$a = 5,340$ $c = 8,792$	MgZn <sub>2</sub>	
Tc-Fe	тетрагональная, P4/mnm	$a = 9,130 \pm 0,010$ $c = 4,788 \pm 0,010$ при 40 к % Fe	$\sigma$ (Cr-Fe)	[56]
		$a = 9,077 \pm 0,006$ $c = 4,756 \pm 0,006$ при 50 к % Fe		
		$a = 9,010 \pm 0,002$ $c = 4,713 \pm 0,002$ при 60 к % Fe		
Tc <sub>2</sub> Gd	hcp, P63/mmc	$a = 5,397$ $c = 8,883$	MgZn <sub>2</sub>	[111]
Tc <sub>7</sub> Hf- Tc <sub>6</sub> Hf	Кубическая 143m	$a = 9,603 \pm 0,002$ при 12,5 к % Hf	$\alpha$ -Mn	[56] [112]
Tc <sub>2</sub> Hf	hcp, P63/mmc	$a = 5,200 \pm 0,002$ $c = 8,616 \pm 0,002$ at 33,3% Hf	MgZn <sub>2</sub>	[56]
		$a = 5,2001 \pm 0,0008$ $c = 8,6175 \pm 0,0022$ at 33,5% Hf		[64]
TcHf	bcc, Pm3m	$a = 3,270 \pm 0,008$	CsCl	[56]
Tc <sub>2</sub> Ho	hcp, P63/mmc	$a = 5,353$ $c = 8,813$	MgZn <sub>2</sub>	[111]
Tc <sub>2</sub> Lu	hcp, P63/mmc	$a = 5,309$ $c = 8,739$	MgZn <sub>2</sub>	[111]
		$a = 5,310 \pm 0,002$ $c = 8,736 \pm 0,004$		[81]
Tc-Mn	тетрагональная, P42/mnm	$a = 9,15 \pm 0,02$ $c = 4,80 \pm 0,02$	$\sigma$ (Cr-Fe)	[56]

		при 40 к % Мо		
Tc-Mo	тетрагональная, P42/mnm	$a = 9,5091 \pm 0,0008$ $c = 4,9448 \pm 0,0026$ при 30 к % Мо $a = 9,552 \pm 0,014$ $c = 4,950 \pm 0,010$ при 36 к % Мо	$\sigma$ (Cr-Fe)	[56] [91]
Tc <sub>9</sub> Mo <sub>11</sub>	кубическая, Pmm3	$a = 4,9408 \pm 0,0004$ при 44% к % Мо	Cr <sub>3</sub> Si	[56]
Tc <sub>6</sub> Nb- Tc <sub>3</sub> Nb	кубическая, I43m	$a = 9,547 \pm 0,002$ при 14,3 к % Nb	$\alpha$ -Mn	[61]
	кубическая, I43m	$a = 9,625 \pm 0,004$ при 25 к % Nb	$\alpha$ -Mn	[62]
		$a = 9,547$ при 15 к % Nb	$\alpha$ -Mn	[63]
		$a = 9,592 \pm 0,002$ при 24 к % Nb $a = 9,557 \pm 0,008$ при 42 к % Nb	$\alpha$ -Mn	[99] [95]
Tc <sub>2</sub> Pu	Неизвестно			
TcS <sub>2</sub>	триклинный, P1	$a = 6,465$ $b = 6,375$ $c = 6,659$ $\alpha = (106,61)^\circ$ $\beta = (62,97)^\circ$ $\gamma = (118,96)^\circ$	деформированный Cd(OH) <sub>2</sub>	[113]
TcS <sub>2</sub>	триклинный, P1	$a = 6,371$ $b = 6,464$ $c = 6,654$ $\alpha = (62,94)^\circ$ $\beta = (103,61)^\circ$ $\gamma = (213,39)^\circ$	деформированный Cd(OH) <sub>2</sub>	[114]
Tc <sub>7</sub> Sc	кубическая, I43m	$a = 9,509 \pm 0,002$	$\alpha$ -Mn	[112] [56]
Tc <sub>2</sub> Sc	hcp, P63/mmc	$a = 5,223 \pm 0,002$ $c = 8,571 \pm 0,002$ $a = 5,224 \pm 0,002$ $c = 8,570 \pm 0,004$	MgZn <sub>2</sub>	[56] [81]
Tc <sub>4</sub> Si	bcc, Im3m	$a = 3,009$	W	[78]
Tc <sub>3</sub> Si(?)	bcc, Im3m или I43m	$a = 0,014 \pm 0,002$	Fe <sub>3</sub> Zn <sub>10</sub> or Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>	
Tc <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	тетрагональная, P42/mnm	$a = 9,403 \pm 0,002$ $c = 4,849 \pm 0,004$	W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	
TcSi	кубическая, P213	$a = 4,755 \pm 0,002$	FeSi	
Tc <sub>4</sub> Si <sub>7</sub>	тетрагональная, P42/mnm	$a = 5,737$ $c = 18,099$	Mn <sub>4</sub> Si <sub>7</sub>	[106]
TcTa	bcc, Pm3m	$a = 3,172 \pm 0,006$	CsCl	[56]
Tc <sub>5</sub> Ta- Tc <sub>4</sub> Ta	кубическая, I43m	$a = 9,565 \pm 0,002$ при 16,6 к % Ta	$\alpha$ -Mn	[112] [56]
Tc <sub>2</sub> Tb	hcp, P63/mmc	$a = 5,375$ $c = 8,843$	MgZn <sub>2</sub>	[111]
TcTe <sub>2</sub>	Моноклинная сингония, Cc or C2/c	$a = 12,522$ $b = 7,023$	деформированный high-T MoTe <sub>2</sub>	[113]

		$c = 13,828$ $\beta = (101,26)^\circ$		
Tc <sub>2</sub> Th	hcp, P63/mmc	$a = 5,394 \pm 0,010$ $c = 9,222 \pm 0,010$ $a = 5,393 \pm 0,002$ $c = 9,223 \pm 0,010$ при 44 к % Th	MgZn <sub>2</sub>	[115] [64]
Tc <sub>7</sub> Ti- Tc <sub>6</sub> Ti	кубическая, I43m	$a = 9,579 \pm 0,002$ $a = 9,500$ при 12,5 к % Ti	$\alpha$ -Mn	[112] [56] [83]
Tc <sub>2</sub> Ti- TcTi	bcc, Pm3m	$a = 3,083$ при 33 к % Ti $a = 3,091$ при 50 к % Ti $a = 3,110 \pm 0,010$ при 50 к % Ti	CsCl CsCl	[83] [56]
Tc <sub>2</sub> Tm	hcp, P63/mmc	$a = 5,334$ $c = 8,775$	MgZn <sub>2</sub>	[111]
TcU <sub>2</sub>	моноклинная сингония,	$a = 13,407 \pm 0,006$ (Z=4) $b = 3,271 \pm 0,001$ $c = 5,213 \pm 0,001$ $\beta = (96,38 \pm 0,4)^\circ$	U <sub>2</sub> Ru	[116] [115]
Tc <sub>2</sub> U	Неизвестно		(not MgZn <sub>2</sub> )	[115]
Tc-V( $\delta$ )	Неизвестно			[66]
Tc-V( $\gamma$ )	Неизвестно			
TcV	bcc, Pm3m	$a = 3,025 \pm 0,010$ $a = 3,023$	CsCl	[56] [65]
Tc-W	тетрагональная, P42/mnm	$a = 9,479 \pm 0,010$ $c = 5,166 \pm 0,010$ при 25 к % W	$\sigma$ (Cr-Fe)	[56]
		$a = 9,478$ $c = 4,950$ при 25 к % W	$\sigma$ (Cr-Fe)	[72]
		$a=9,504$ $c=4,971$ при 30 к % W		
		$a=9,256$ $c=5,000$ при 40 к % W		
		$a = 9,520 \pm 0,002$ $c = 5,003 \pm 0,002$ при 40 к % W	$\sigma$ (Cr-Fe)	[71]
Tc <sub>2</sub> Y	hcp, P63/mmc	$a = 5,373$ $c = 8,847$	MgZn <sub>2</sub>	[111]
		$a = 5,371 \pm 0,002$ $c = 8,862 \pm 0,010$		[81]
TcZn <sub>6</sub>	Fcc	$a = 7,588 \pm 0,002$ (Z = 28)	Сроден к AuCu <sub>3</sub>	[88]
TcZn <sub>15</sub> - TcZn <sub>18</sub>	Неизвестно			
Tc <sub>6</sub> Zr	кубическая, I43m	$a = 9,367 \pm 0,002$	$\alpha$ -Mn	[56]
		$a = 9,636 \pm 0,004$ (Z = 58?)	$\alpha$ -Mn	[61]

Tc <sub>2</sub> Zr	hcp, P63/mmc	$a = 5,219 \pm 0,002$ $c = 8,655 \pm 0,002$ при 33 к % Zr	MgZn <sub>2</sub>	[56]
		$a = 5,2185 \pm 0,0008$ $c = 8,6527 \pm 0,0014$ при 33,2 к % Zr		[64]

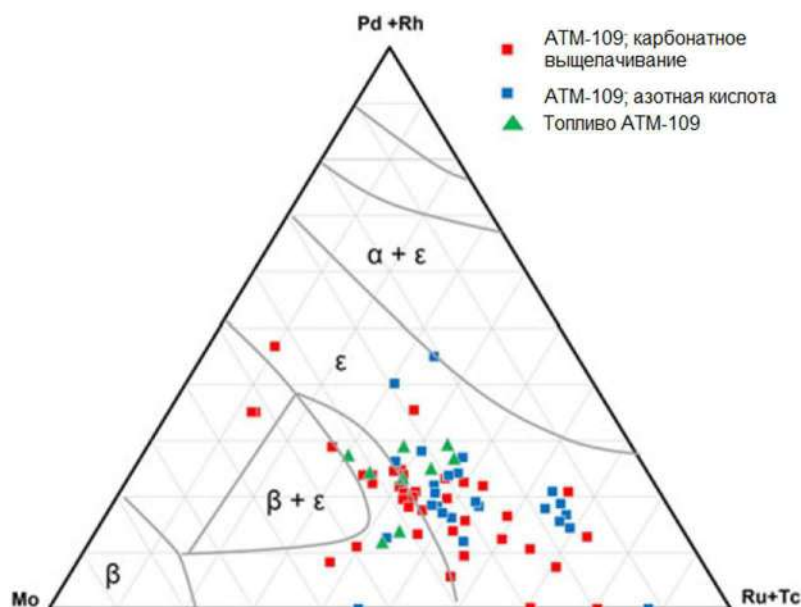


Рисунок 9 - Состав частиц сплава с несколькими основными элементами, представленный на псевдо-трёхкомпонентной фазовой диаграмме Клейкампа и соавт. [133]. Условные обозначения: (1) зелёный треугольник – частицы в полученном ядерном топливе ATM-109, (2) синий квадрат – частицы после растворения азотной кислоты, (3) красный квадрат – частицы после процессов растворения карбоната-пероксида (*carbonate-peroxide*). Перепечатано из Busk и др. [137] с разрешения Elsevier.

На рисунке 9 изображена такая диаграмма, которая показывает составы металлических частиц, извлеченных из ядерного топлива [137] (различные процессы извлечения показаны различными символами). Для удобства на диаграмме изображены не все фазы (так, фазы ζ и σ на ней отсутствуют).

Более поздние исследования были сосредоточены на изучении наноструктуры таких частиц сплава. Yang и др. [138] изучили реакцию на радиационное облучение и свойства дефектов ВЭС. Cui et al. [139] охарактеризовали частицы сплавов с несколькими основными элементами, находившиеся в ядерном топливе с малым уровнем получения энергии при сгорании, для определения состава и постоянных решётки. Соединение имело ГПУ-структуру, а его состав был богат Mo, Ru и Pd. Busk и соавт. [137]

наблюдали частицы диаметром 10–300 нм с гексагональной структурой  $\epsilon$ -фазы в отработавшем ядерном топливе. Частицы обладали уникальной наноструктурой с кристаллическим зерном диаметром 1–3 нм и аморфными областями.

Одна из интересных идей заключается в том, чтобы использовать частицу  $\epsilon$ -фазы в качестве “накопителя”, который мог бы служить для изоляции и иммобилизации побочных продуктов ядерных отходов. С этой целью Crum и др. [140] исследовали плазменно-искровое спекание, микроволновое спекание и горячее изостатическое прессование для получения агрегата на основе  $\epsilon$ -фазы, который мог бы использоваться в качестве формы отходов для иммобилизации Tc и металлов, входящих в состав не растворённых при переработке ядерного топлива твердых веществ. Полученный продукт деления — сплав с несколькими основными элементами — оказался химически стойким и устойчивым к воздействию кислотных растворов, которые растворяют топливо  $\text{UO}_2$  [131, 141]. Изучение термодинамики и процесса образования такого ВЭС, как  $\text{MoTcRuRhPd}$ , может помочь в разработке формы металлических отходов для иммобилизации  $^{99}\text{Tc}$ , который имеет длительный период полураспада (211 000 лет) и обычно присутствует в виде растворимого  $\text{TcO}_4^-$ .

Ранее было установлено, что сплавы с  $\epsilon$ -фазой ГПУ ( $\text{MoTcRuRhPd}$ ) могут служить перспективной формой для иммобилизации Tc, отделённого от потоков ядерных отходов или удалённого из отходящего газа [142]. Среди преимуществ такого сплава — малый общий объем образующихся отходов, наличие данных о стабильности сплава для различных составов и долговечность природных аналогов [128]. В случае растворения ядерного топлива в установке по переработке, частицы  $\epsilon$ -металла и другие нерастворенные твердые вещества, включая оксиды, удаляются. Такие частицы ВЭС и оксиды могут быть объединены в отходы. Crum и др. [140] создали модель подобной формы отходов; она содержала 5 металлов: Mo, Ru,

Rh, Pd и Re (суррогат Tc) и  $ZrO_2$  в роли нерастворенных оксидов. Концентрация  $ZrO_2$  варьировалась от 0 до 35 масс.%. Плазменное искровое спекание или горячее изостатическое прессование использовалось для объединения образцов в высокопрочные твердые вещества с теоретической плотностью 98–100%. Результаты могут измениться, если вместо Re будет использоваться Tc. Однако Tc плавится при гораздо более низкой температуре, чем Re, и может лучше включаться в такую форму отходов. Результаты этого исследования Crum и др. [140] показывают, что ВЭС с ГПУ могут быть смешаны с оксидом для получения долговечной керметной формы отходов. А данная же работа пролила свет на ранние стадии образования  $\epsilon$ -фазы ВЭС с ГПУ при экстремальных условиях обработки, а также на стабильность подобных сплавов.

### 1.8 Керметы

Зайцевой и др. [143] описано приготовление различных технециевых керметов с оксидами редкоземельных элементов. Приготовление которых осуществляли путем растворения солей, оксидов или гидроксидов редкоземельных элементов в водном растворе  $HTcO_4$ . При упаривании этих растворов в осадках оставались гидратированные пертехнетаты редкоземельных элементов с формулой  $Ln(TcO_4)_3 \times xH_2O(тв.)$  ( $x$  = от 1 до 4). Безводные соли  $Ln(TcO_4)_3(тв.)$  были использованы в качестве исходного материала для приготовления керметных матриц. Образцы  $Ln(TcO_4)_3(тв.)$  прессовали в таблетки и восстанавливали в потоке газа  $H_2(г.)$  при повышенной температуре в течение нескольких часов. В образцах, приготовленных при температуре  $400^\circ C$  и выше, частицы металлического технеция обнаружены в матрицах оксидов редкоземельных элементов, идентификация которых проводилась методом рентгеновской дифракции. Описанным методом возможно изготовление керамических матриц различной кристаллической структуры: гексагональной  $La_2O_3$ ,  $Pr_2O_3$ ; кубической  $CeO_2$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$ ,



$\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ; моноклинной  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Возможно также получение смешанных фаз кубической и гексагональной в оксиде  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

Гартман и соавторы при помощи горячего прессования стехиометрических смесей оксидов редкоземельных элементов и оксида технеция в герметичных платиновых конвертах получали керметные пироклорные матрицы с включением оксидов технеция и незначительного количества металла [144, 145]. Полученные таким методом пироклоры имели пористую структуру, но при длительном нагревании при постоянном давлении удавалось получить однородный материал  $\text{Nd}_2\text{Tc}_2\text{O}_7$ . Полученный порошок охарактеризовали рентгеновской дифракцией. Измеренная плотность оказалась порядка 50-70% от теоретической. Выщелачивание полученных материалов показало, что пировскитные матрицы более устойчивы к выщелачиванию чем пироклорные вымывание некоторого количества технеция и убыль в массе изготовленных матриц авторы не предложили.

Уранил пертехнетат был получен реакцией  $\text{UO}_3$  с водным раствором технециевой кислоты, после упаривания на воздухе [146]. Полученные гигроскопичный порошок был определен как  $\text{UO}_2(\text{TcO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  элементным анализом. Термогравиметрический анализ и дифференциальный термогравиметрический анализ использовались для определения температуры дегидратации  $\text{UO}_2(\text{TcO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{кр})$  ( $x = 2, 1.5, 1, 0$ ). Рентгеновская дифрактометрия полученных порошков показала значения  $x = 2, 1.5, 0$ , но структура фаз не была определена. Зайцева и Вахрушин [147] растворяли тетрахлорид тория в водном растворе технециевой кислоты. Полученный раствор медленно упаривали на воздухе пока не образовались кристаллы. Инфракрасные спектры, снятые с полученных кристаллов, показывали присутствие гидроксильных лигандов. Результаты ИК-спектроскопии совместно с элементным анализом позволили составить формулу полученного  $\text{Th}_2\text{O}(\text{TcO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{кр})$ . Методом термогравиметрии была определена температура образования безводного  $\text{Th}_2\text{O}(\text{TcO}_4)_6(\text{кр})$ . Инфракрасная

спектроскопия в 1,2-диаминобензоле и рентгеновская порошковая дифрактометрия показали наличие смешанных оксидов, но структуру установить не удалось. Герман и сотрудники [148] получили соединение  $(\text{NpO}_2)_2(\text{TcO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{кр})$  структура которого определена рентгеноструктурным анализом. Вещество содержит две структурно независимых частицы нептунила  $\text{NpO}^{2+}$ , обе частицы скоординированы с двумя пертехнетат-ионами, но у одного нептунила присутствует молекула воды. Получение керметов на основе оксида нептуния в литературе не встречается.

Керметы технеция на основе оксидов редкоземельных элементов могут быть использованы не только в качестве матриц для длительного хранения технеция, но также могут находить применение как самостоятельные материалы, обладающие теми или иными свойствами. В [149, 150] было показано, что металлический технеций в оксидных субстратах ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) проявляет каталитические свойства в процессах дегидрирования органических соединений. Также керметы технеция на основе оксидов редкоземельных элементов обладают свойством сверхпроводимости. Алексеев и др. [151] отметили, что температура проводимости для технеция в матрицах  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  всегда была выше температуры сверхпроводимости металлического технеция (которая составляет 7,45 К). Самые высокие температуры сверхпроводимости наблюдались в матрицах  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (ниже 10,25-10,5 К). Изучение сверхпроводимости керметов на основе оксидов актинидов не проводилось, хотя само явление сверхпроводимости для соединений некоторых актинидов доказано [152].

## Выводы

- Оптимальным способом выделения технеция из растворов с целью получения чистого металла или его низкоуглеродного карбида является осаждение малорастворимых пертехнетатов тетраалкиламмония.
- Исходя из данных о системах Tc-Au и Tc-Cu можно предположить, что серебро аналогично меди не образует с технецием новых фаз и интерметаллидных соединений.
- На основании информации о сплавах технеция с легкоплавкими металлами (цинком и оловом), можно предположить, что в системе Tc-Tl также может наблюдаться растворимость технеция и в расплаве таллия, кроме того, возможно образование новых интерметаллидных фаз.
- Увеличение содержания фазы металлического технеция в смешанных матрицах может повысить плотность и механическую прочность прессуемых компаундов. В зависимости от физических и механических свойств металлов или сплавов, на основе которых изготовлены порошки, можно корректировать механические и физические свойства готовых компаундов и изделий из них.

## Список литературы

1. Перетрухин В.Ф., Ровный С.И., Ершов В.В, Герман К.Э. , Козарь А.А. Получение металлического технеция для трансмутации в стабильный рутений. // Ж. неорганической химии. – 2002. – Т.47(5). – с. 722 – 728.
2. Перетрухин В.Ф., Масленников А.Г., Герман К.Э. Заключительный отчет по договору 97-09 от 30 декабря 2009 года на выполнение НИР «Изготовление изделий определенной геометрии на основе технеция-99» ИХФЭ РАН, Москва, 2010 г. – 59 стр.
3. Wang Q., German K. E., Oganov A. R. et.all. Explaining stability of transition metal carbides – and why TcC does not exist // RSC Adv. – 2016. – pp. 16197–16202.

4. Герман К.Э. Развитие химии технеция. В кн.: Редкие элементы в ядерном топливном цикле: монография. Под ред. И.Д. Трошкиной, М.Озавы, К.Э. Германа. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2018. – с. 39 – 54.
5. Keller C., Kanellakopulos B. Darstellung und Untersuchung einiger Pertechnetate des Typs  $\text{Me}'\text{TcO}_4$  // *Radiochem. acta.* – 1963. – V. 1. – P. 107.
6. Spitsyn V.I., Kuzina A.F., Oblova A.A., Shakh G.E., Gavrish A.A., Belyaeva L.I. Thermal stability of  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 1978. – 23. – pp. 484–485.
7. McDonald B. J., Tyson G. J. The crystal structures of caesium, ammonium and potassium pertechnetates // *Acta Crystallogr.* – 1962. – 15. - P. 87.
8. Faggiani R., Lock C. J. L., Pocé J. The structure of ammonium pertechnetate at 295, 208 and 141 K // *Acta Crystallogr.* – 1980. – B.36. – pp. 231–233.
9. Vinogradov I.V., Konarev M.I., Zaitseva L.L., Shepel'kov S.V. Thermal stability of ammonium pertechnetate in argon and ammonia // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 1978. – 23. – pp. 977–978.
10. Nelson C.M., Boyd G.E., Smith Jr. W.T. Magnetochemistry of technetium and rhenium // *J. Am. Chem. Soc.* – 1954. – 76. – pp. 348–352.
11. Muller O., White W.B., Roy R. Crystal chemistry of some technetium-containing oxides // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1964. – 26. – pp. 2075–2086.
12. German K. E., Grigor'ev M. S., Kuzina A. F., Spitsyn, V. I. The structure and various physicochemical properties of tetraalkylammonium pertechnetates // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 1987. – 32. – pp. 667–670.
13. German K.E., Krjuchkov S.V., Belyaeva L.I., Spitsyn, V.I. Ion association in tetraalkylammonium pertechnetate solutions // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 1988. – 121. – pp. 515–521.
14. Spitsyn V.I., Tarasov V.P., German K.E., Petrushin S.A., Kuzina A.F., Kryuchkov S.V. Symmetry of d0 oxo complexes of technetium according to  $^{99}\text{Tc}$  NMR data // *Dokl. Phys. Chem.* – 1986. – 290(6). – pp. 954–956.

15. Tarasov V.P., Petrushin S.A., Privalov V.I., German K.E., Kryuchkov S.V., Buslaev Y.A. Quadrupole nuclear interaction of technetium-99 in polycrystalline pertechnetates // *Koord. Khim.* – 1986. – 12(9). – pp. 1227–1236, in Russian.
16. German K.E., Grushevschkaya L.N., Kryutchkov S.V., Pustovalov V.A., Obruchikov V. V. Investigation of phase transitions and other physico-chemical properties of pertechnetates and perhenates of alkali and organic cations // *Radiochim. acta.* – 1993. – 63. – pp. 221–224.
17. German K.E., Grigor'ev M.S., Kuzina A.F., Gulev B.F., Spitsyn V.I. Synthesis and structure of tetramethylammonium pertechnetate // *Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem. Sect.* – 1986. – 287(3). – pp. 60–63.
18. Герман К.Э., Волков М.А., Перетрухин В.Ф. Новые соединения технеция и рения с тетраалкиламмониевыми катионами для разработки методов очистки и получения материалов для трансмутации технеция / К. Э. Герман, М.А. Волков, В. Ф. Перетрухин и др. // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы.* — 2019. — № 2(98). — С. 60–72.
19. Kanellakopulos B. Zur Kenntnis der Hochtemperaturmodifikation einiger Verbindungen des Typs  $MeI XO_4$  ( $Me=Cs, Tl$ ;  $X=Re, Tc, Cl$ ) // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1966. – 28. – p. 813 – 816, in German.
20. Mikulaj V., Mišianiková E., Macášek F. Solubility of thallium pertechnetate // *Coll. Czech. Chem. Commun.* – 1981. – 46. – pp. 3083–3087.
21. Könnecke T., Neck V., Fanghänel T., Kim J. I. Activity coefficients and Pitzer parameters in the systems  $Na^+/Cs^+/Cl^-/TcO_4^-$  or  $ClO_4^-/H_2O$  at 25° C // *J. Solution Chem.* 1997. – 26(6). – pp. 561–577.
22. Boyd G.E. Osmotic and activity coefficients of aqueous  $NaTcO_4$  and  $NaReO_4$  solutions at 25°C // *J. Solution Chem.* – 1978. – 7. – pp. 229– 238.
23. German K.E., Grushevschkaya L.N., Kryutchkov S.V., Pustovalov V.A., Obruchikov V.V. Investigation of phase transitions and other physico-

chemical properties of pertechnetates and perrhenates of alkali and organic cations// Radiochim. Acta. – 1993. – 63. – pp. 221–224.

24. Guerman K.E. 1998, technetium Radiochemistry and Ecology Group, Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences, 31, Leninsky Prospekt, 117915 Moscow, Russia, Private communication to J. A. Rard, sent July 9, July 17, July 21, and September 22, 1998.

25. Busey R.H., Bevan Jr., R. B. Chemistry of technetium, Solubility and heat of solution of potassium pertechnetate and potassium hexachlororhenate(IV) // Tech. Rep. ORNL-2983, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee. – 1960. – pp. 8–9.

26. Parker G.W., Martin W.J. Results of the first large-scale separation of technetium // Tech. Rep. ORNL-1116, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1952. – pp. 26–30.

27. Neck V., Könnecke T., Fanghänel T., Kim J.I. Pitzer parameters for the pertechnetate ion in the system  $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{TcO}_4^-/\text{H}_2\text{O}$  at 25°C // J. Solution Chem. – 1998 - 27(2). – pp. 107–119.

28. Keller C., Kanellakopulos B. Darstellung und Untersuchung einiger Pertechnetate des Typs  $\text{Me}^I\text{TcO}_4$  // Radiochim. Acta. - 1963. – 1. – pp. 107–108, in German.

29. Könnecke T., Neck V., Fanghänel T., Kim J. I. Activity coefficients and Pitzer parameters in the systems  $\text{Na}^+/\text{Cs}^+/\text{Cl}^-/\text{TcO}_4^-$  or  $\text{ClO}_4^-/\text{H}_2\text{O}$  at 25°C // J. Solution Chem. – 1997. – 26(6). – pp. 561–577.

30. Mikulaj V., Mišianiková E., Macášek F. Solubility of thallium pertechnetate // Coll. Czech. Chem. Commun. – 1981. – 46. – pp. 3083–3087.

31. Volk V.I., Konarev M.I., Barabash A.I. Solubility diagram of the system  $\text{NH}_4\text{TcO}_4\text{--NH}_4\text{NO}_3\text{--H}_2\text{O}$  and crystallization of ammonium pertechnetate // Sov. Radiochem. – 1977. – 19. – pp. 696–699.

32. German K.E., Grigor'ev M.S., Kuzina A.F., Gulev, B.F., Spitsyn, V.I. Synthesis and structure of tetramethylammonium pertechnetate // Proc. Acad. Sci.

USSR Phys. Chem. Sect. – 1986. – 287(3). – pp. 60–63.

33. German K.E., Krjuchkov S.V., Belyaeva L.I., Spitsyn V.I. Ion association in tetraalkylammonium pertechnetate solutions // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 1988. – 121. – pp. 515–521.

34. Pacer R.A. Evaluation of the gravimetric tetraphenylarsonium method for the determination of Tc(VII) // Talanta. – 1980. – 27. – pp. 689– 692.

35. Majumdar S.K., Pacer R.A., Rulfs C.L. Rhenium and technetium(VI) and meso-(VII) species // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1969 – 31. – pp. 33–41.

36. German K.E., Kryuchkov, S.V., Belyaeva L.I. Synthesis of sodium pertechnetate tetrahydrate and its thermal properties // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. – 1987. – 10. – P.2213.

37. German K.E., Kryuchkov, S.V., Belyaeva L.I. Synthesis of sodium pertechnetate tetrahydrate and its thermal properties // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1987 – 10. – P.2215

38. Schwochau K. Die Kristallstruktur von Natrium- und Silberpertechnetate // Z. Naturforsch. – 1962. – 17a. – P. 630, in German.

39. McDonald B. J., Tyson G. J. The crystal structures of caesium, ammonium and potassium pertechnetates // Acta Crystallogr. – 1962. – 15. – P. 87.

40. Krebs B., Hasse K.D. Refinements of the crystal structures of  $\text{KTcO}_4$ ,  $\text{KReO}_4$  and  $\text{OsO}_4$ . The bond lengths in tetrahedral oxo- anions and oxides of  $d^0$  transition metals // Acta Crystallogr. – 1976. – B32. – pp. 1334–1337.

41. Kanellakopulos B. Zur Kenntnis der Hochtemperaturmodifikation einiger Verbindungen des Typs  $\text{Me}^{\text{I}}\text{XO}_4$  ( $\text{Me}=\text{Cs, Tl}$ ;  $\text{X}=\text{Re, Tc, Cl}$ ) // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1966. – 28. – pp. 813–816, in German.

42. Meyer G., Hoppe R. Die Kristallstruktur von  $\text{CsTcO}_4$  // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1976. – 420. – pp. 40–50, in German.

43. Veleckis E., Johnson I. Decomposition pressure of  $\text{TcZn}_6$  // J. Phys. Chem.. – 1964. – 68. – pp. 1257–1258.



44. Watson R.E., Bennett L.H. Optimized prediction for heats of formation of transition metal alloys // CALPHAD. – 1981. – 5(1). – pp. 25– 40.
45. Niessen A.K., de Boer F.R., Boom R., de Châtel P.F., Mattens W.C.M. Model predictions for the enthalpy of formation of transition metal alloys II // CALPHAD. – 1983. – 7. – pp. 51–70.
46. Colinet C., Pasturel A., Hicter P. Trends in cohesive energy of transition metal alloys // CALPHAD. – 1985. – 9. – pp.71–99.
47. Miedema A.R., de Châtel P.F., de Boer F. R. Cohesion in alloys Fundamentals of a semi-empirical model // Physica. – 1980. – 100B. – P.16.
48. Bieber A., Gautier F. Segregation and order in binary substitutional alloys - II. Ground state phase stability diagrams // Acta Metall. 1987. – 35. – pp. 1839 –1852.
49. Okamoto H., Massalski T.B. The Au-Tc (gold-technetium) system // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. – 5(4). – pp. 390–391.
50. Bukov K.G., Titova T.A., Fedotov L.N. Physico-chemical interaction between technetium and copper // Russ. Metall. – 1990. – 5. – pp. 198–200.
51. Darby Jr., J. B., Norton L. J., Downey J. W. A survey of the binary systems of technetium with Group VIII transition elements // J. LessCommon Met. – 1963. – 5. – pp. 397–402.
52. Spitsyn V.I., Grishina S.P., Balakhovskiy O.A., Krasovski A.I. Investigation of Ni-Tc alloys (a superconducting material) // Russ. Metall. – 1975. – 6. – pp. 156–158.
53. Niemiec J. Struktury binarnych stopów technetu z niektórymi metalami przejściowymi // Nukleonika (Poland). – 1965. – 10 supp. – pp.23–29, in Polish.
54. Alekseyevskiy N.Y., Balakhovskiy O.A., Kirillov I.V. Concerning the superconductivity of technetium and some of its alloys // Phys. Met. Metallogr. – 1975. – 40. – pp. 38–42.
55. Nash, P. The Ni-Tc (nickel-technetium) system // Bull. Alloy Phase Diagrams. – 1985. – 6(2). – pp. 124–125.

56. Darby Jr. J.B., Lam D.J., Norton L. J., Downey J.W. Intermediate phases in binary systems of technetium-99 with several transition elements // *J. Less-Common Met.* – 19624. – pp. 558–563.
57. Venkatraman M., Neumann J.P. The Cr-Tc (chromiumtechnetium) system // *Bull. Alloy Phase Diagrams.* – 1986. – 7. – pp. 573– 574.
58. Raynor G.V. The melting points and compositions of sigma phases // *J. Less-Common Met.* – 1972. – 29. – pp. 333–336.
59. Buckley R.A., Hume-Rothery W. Liquidus solidus relations in iron-rich alloys of the systems Fe-Tc, Fe-Os, Fe-Ir, and Fe-Au // *J. Iron Steel Inst.* – 1963. – 201. – pp. 121–124.
60. Kubaschewski O. Iron - binary phase diagrams // Berlin: Springer Verlag. – 1982. – pp. 146–147.
61. Compton V.B., Corenzwit E., Maita J.P., Matthias B.T., Morin F.J., Superconductivity of technetium alloys and compounds // *Phys. Rev.* – 1961. – 23. – pp. 1567–1568.
62. Van Ostenburg D.O., Lam D.J., Shimizu M., Katsuki A. NMR, magnetic susceptibility and electronic specific heat of Nb and Mo metals and Nb-Tc and Nb-Mo alloys // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1963. – 18. – pp. 1744–1754.
63. Giorgi A.L., Szklarz E.G. Superconductivity in the niobium-technetium system // *J. Less-Common Met.* – 1970. – 20. – pp. 173–175.
64. Giorgi A.L., Szklarz E.G. Superconductivity and lattice parameters of the dirhenides and ditechnides of thorium, hafnium and zirconium // *J. Less-Common Met.* – 1970. – 22. – pp. 246–248.
65. Van Ostenburg D. O., Lam D. J., Trapp H. D., MacLeod D. E. Knight shifts and magnetic susceptibilities in V alloys with Ti, Cr, and Tc // *Phys. Rev.* – 1962. – 128. – pp. 1550–1554.
66. Koch C.C., Love G.R. An investigation of the vanadium technetium alloy system // *J. Less-Common Met.* – 1968. – 15. – pp. 43–58.

67. Smith J.F. The technetium-vanadium system // J. Alloy Phase Diagrams. – 1987. – 3. – pp. 139–142.
68. Smith F. Phase diagrams of binary vanadium alloys // Metals Park, Ohio: ASM international. – 1989.
69. Koch C.C., Love G.R. The electrical resistivity of technetium from 8.0° to 1700° K // J. Less-Common Met. – 1967 – 12. – pp. 29–35.
70. Niemiec J. X-ray analysis of technetium binary alloys with tungsten and rhenium // Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. – 1963. – XI. – pp. 311–316.
71. Autler S.H., Hulm J.K., Kemper R.S. Superconducting technetium-tungsten alloys // Phys. Rev. – 1965. – 140(4A). – pp. 1177–1180.
72. Giorgi A.L. Superconductivity in the W-Tc and W<sub>2</sub>C-Tc systems // Physica. – 1985. – 135B. – pp. 420–422.
73. Niemiec J. X-ray analysis of technetium-molybdenum alloys // Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. – 1963. – XI. – pp. 305–309.
74. D’Alte da Veiga L. M. The aluminium-rhenium and aluminium-technetium systems: The new phases ReAl<sub>6</sub> and TcAl<sub>6</sub> // Philos. Mag. – 1962. – 7. – pp. 1247–1248.
75. D’Alte da Veiga, L. M., Walford, L. K. The aluminium-technetium system: The new phases TcAl<sub>12</sub>, TcAl<sub>14</sub>, Tc<sub>2</sub>Al<sub>13</sub>. – Philos. Mag. – 1963. – 8. – P. 349.
76. Wilkinson C. The refinement of the structures of the intermetallic phases ReAl<sub>6</sub> and TcAl<sub>6</sub> - Acta Crystallogr. – 1967. – 22. – pp. 924–926.
77. Walford L.K. The structures of the intermetallic phases MoAl<sub>12</sub>, ReAl<sub>12</sub> and TcAl<sub>12</sub> // Acta Crystallogr. – 1964. – 17. – pp. 57–59.
78. Darby Jr.J.B., Downey J.W., Norton L.J. Intermediate phases in the technetium-aluminum and technetium-silicon systems // J. Less-Common Met. 1965. – 8. – pp. 15–19.
79. Okamoto H., Tanner L. E. The Be-Tc (beryllium-technetium) system // Bull. Alloy Phase Diagrams. – 1986. – 7(4). – pp. 355–356.

80. Bucher E., Palmy C. Superconductivity and isotope effect in  $\text{Be}_{22}\text{X}$  compounds and molybdenum // Phys. Lett. – 1967. – 24A. – pp. 340–341.
81. Szklarz E.G., Giorgi A.L. Superconductivity of the Laves phases  $\text{YTc}_2$ ,  $\text{ScTc}_2$  and  $\text{LuTc}_2$  // J. Less-Common Met. – 1981. – 81. – pp. 349–351.
82. Stewart G.R., Cort B., Szklarz E.G., Giorgi A.L. Density of states and superconductivity in  $\text{ScTc}_2$  and  $\text{ScRe}_2$  // J. Low Temp. Phys. – 1982. – 46. – pp. 529–531.
83. Koch C. C. Superconductivity in the technetium-titanium alloy system // J. Less-Common Met. – 1976. – 44. – pp. 177–181.
84. Murray J. L. The Tc-Ti (technetium-titanium) system // Bull. Alloy Phase Diagrams. – 1982. – 2(4). – pp. 466–469.
85. Kaufman L., Bernstein H. Computer calculations of refractory metal phase diagrams // Phase diagrams: Materials science and technology. Alper, chap., New York: Academic press. – 1970. – pp. 45–112.
86. Dinsdale A. T. SGTE data for pure elements // Tech. Rep. DMA(A)195, NPL, Teddington, Middlesex, United Kingdom. – 1989.
87. Спицын В.И., Кузина А.Ф., Кудрявцев В.И. Буков К.Г., Захаров Е.Н., Герман К.Э. и др. Физико-химические характеристики технециевых покрытий и вопросы технологии нанесения. Научно-технический отчет. ИФХ АН СССР. М.: 1987. 48 стр.
88. Chasanov M. G., Johnson I., Schablaske R. V. The system zintechnetium-99 // J. Less-Common Met. - 7 (1964). – pp. 127–132.
89. Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A. CODATA Key Values for Thermodynamics // New York: Hemisphere Publ. Corp. 1989. – P. 271.
90. Matthias B. T. Conclusions from superconducting molybdenum technetium alloys // Rev. Mod. Phys. – 1961. – 33(4). – pp. 499–500.
91. Darby Jr., J. B. Zegler, S. T. Comments on superconducting phases in the Mo-Tc system // J. Phys. Chem. Solids. – 1962. – 23. – pp. 1825–1827.

92. Marples J. A. C., Koch C. C. A low temperature X-ray investigation of technetium and the Tc-Mo A-15 compound // *Phys. Lett.* – 1972. – 41A(4). – pp. 307–308.
93. Giorgi A. L., Matthias B. T. Unusual superconducting behavior of the molybdenum-technetium system // *Phys. Rev.* – 1978. – 17B. – pp. 2160–2162.
94. Stewart G. R., Giorgi A. L. Specific heat of A-15 and bcc  $\text{Mo}_{0.4}\text{Tc}_{0.6}$  // *Phys. Rev.* – 17B (1978). – pp. 3534–3540.
95. Haines H. R., Potter P. E., Rand M. H. Some phase-diagram studies of systems with fission-product elements for fast reactors fuels // *Thermodynamics of nuclear materials, Proc. Int. Symp., meeting date 1979, vol. 1, Vienna: International Atomic Energy Agency, 1980, pp. 471–501.*
96. Brewer L., Lamoreaux R. H. Thermochemical properties, in: *Molybdenum: Physico-chemical properties of its compounds and alloys // At. Energy Rev., Spec. Issue. - (7) (1980).* – pp. 11–191.
97. Matsui T., Naito K. Thermodynamic calculation on the vaporization of fission-produced noble metal system in vacuum and oxidative atmosphere at high temperatures // *J. Nucl. Sci. Technol.* – 1989. – 26. – pp. 1102–1111.
98. Trzebiatowski W., Rudzinski J. Über die Existenz eines Technetium carbides // *Z. Chem.* – 1962. – 2. – P. 158; *Chem. Abstr.* – 1962. – 57. –in German.
99. Haines H.R., Mardon P.G., Potter P.E. Some constitutional studies on uranium-carbon- and plutonium-carbon-rhenium and technetium systems // *Plutonium and other actinides, chap. Amsterdam: North-Holland Publishing Company.* – 1976. – pp. 233–244.
100. Giorgi A.L., Szklarz E.G. Superconductivity of technetium and technetium carbide // *J. Less-Common Met.* – 1966. – 11. – pp. 455–456.
101. Burylev B.P. Phase diagram and activity of the components in the Tc-C system // *Russ. Metall.* – 1985. – 3. – pp. 219–221.
102. Shunk F.A. Constitution of binary alloys, second supplement // *New York: McGraw-Hill.* – 1969. – P.159.

103. Teplov A.A., Mikheeva M.N. Critical magnetic fields, electric resistance, and density of electronic states in superconducting crystalline and amorphous technetium-carbon films // *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* – 1983. –85(2). – pp. 652–660, in Russian.
104. Eremenko V. N., Velikanova T. Y., Bondar A. A. Phase equilibria at the solidus surface of the equilibrium diagram of ternary systems of technetium with carbon and d-transition metals of groups III-VII // *Powder Metall. Met. Ceram.* – 1989. – 28. – pp. 868–873.
105. Velikanova T. Y., Eremenko V. N., Artyukh L. V., Bondar A. A., Gordiichuk O. V. Methods of investigation and properties of powder metallurgy materials, phase diagrams of Sc-M(IV-VII)-C systems // *Sov. Powder Metallurgy Met. Ceram.* – 1989. – 28(9). – pp. 711– 718.
106. Wittmann A., Nowotny H. The crystal structure of the so-called technetium disilicide // *J. Less-Common Met.* – 1965. – 9. – pp. 303–304.
107. Karpinskii O. G., Evseev B. A. The crystal structure of the compound  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$  // *Inorg. Mater.* – 1969. – 5. – pp. 438–442.
108. Jeitschko W., Dietrich L. H. Technetium arsenide  $\text{Tc}_2\text{As}_3$ : A compound with a superstructure of  $\text{Mo}_2\text{As}_3$  attributed to differences in metal-metal bonding // *J. Solid State Chem.* –1985. – 57. – pp. 59–67.
109. Hulliger F. New  $\text{T}_3\text{B}_7$  compounds // *Nature (London)*. – 1966. – 209. – pp. 500–501.
110. Trzebiatowski W., Rudzinski J. The composition and structure of technetium nitride and technetium borides // *J. Less-Common Met.* – 1964. – 6. – pp. 244–245.
111. Darby Jr., J. B. Norton, L. J., Downey J. W. Technetium compounds with the  $\text{MgZn}_2$  structure // *J. Less-Common Met.* – 1964. – 6.
112. Lam D.J., Darby Jr. J.B., Downey J.W., Norton L.J.  $\alpha$ - Manganese phases containing technetium-99 // *Nature (London)*. – 1961. – 192. – P. 744.
113. Wildervanck, J. C., Jellinek, F., “The dichalcogenides of technetium

and rhenium”, J. Less-Common Met. – 1971. – 24. – pp. 73–81.

114. Lamfers H. J., Meetsma A., Wiegers G. A., de Boer J. L. The crystal structure of some rhenium and technetium dichalcogenides // J. Alloys Compd. – 1996. – 241. – pp. 34–39.

115. Darby Jr., J. B. Berndt, A. F. Downey, J. W. Some intermediate phases in the thorium-technetium and uranium-technetium systems // J. Less-Common Met. – 1965. – 9. – pp. 466–468.

116. Berndt A. F., Dwight A. E. On the occurrence of some  $U_2X$  compounds of uranium with transition metals // Trans. Metall. Soc. AIME . – 1965. – 233. – pp. 2075–2078.

117. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., and Lu Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloys // Prog. Mater. Sci. – 2014. – 61. – 1.

118. Feuerbacher M., Heidelmann M., and Thomas C. Hexagonal high-entropy alloys // Mater. Res. Lett. – 2015. – 3. – 1.

119. Gao M.C., Alman D.E. Searching for next single-phase high-entropy alloy compositions // Entropy 15. – 2013. – P. 4504.

120. Takeuchi A., Amiya K., Wada T., Yubuta K., Zhang W. High-entropy alloys with a hexagonal close-packed structure designed by equi-atomic alloy strategy and binary phase diagrams // JOM 66. – 2014. – P. 1984.

121. Zhao Y., Qiao J., Ma S., Gao M., Yang H., Chen M., Zhang Y. A hexagonal close-packed high-entropy alloy: The effect of entropy // Mater. Des. – 2016. – 96. – 10.

122. Youssef K.M., Zaddach A.J., Niu C., Irving D.L., Koch C.C. A novel low-density, high-hardness, high-entropy alloy with close-packed single-phase nanocrystalline structures // Mater. Res. Lett. – 2015. – 3. – 95.

123. Yusenkov K.V., Riva S., Carvalho P.A., Yusenkov M.V., Arnaboldi S., Sukhikh A.S., Hanfland M., Gromilov S.A. First hexagonal close packed high-



entropy alloy with outstanding stability under extreme conditions and electrocatalytic activity for methanol oxidation // *Scr. Mater.* – 2017. – 22. – P. 138.

124. Tracy C.L., Park S., Rittman D.R, Zinkle S.J., Bei H., Lang M., Ewing R.C, Mao W.L. High pressure synthesis of a hexagonal close-packed phase of the high-entropy alloy CrMnFeCoNi // *Nat. Commun.* – 2017 – 8. – 15634.

125. Otto F., Dlouhý A., Somsen C., Bei H., Eggeler G., George E.P. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Acta Mater.* – 2013. – 61. – 5743.

126. Gludovatz B., Hohenwarter A., Catoor D., Chang E.H., George E. P., Ritchie R.O. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications // *Science.* – 2014. – 345. – P. 1153.

127. Ma D., Grabowski B., Körmann F., Neugebauer J., Raabe D. Ab initio thermodynamics of the CoCrFeMnNi high entropy alloy: Importance of entropy contributions beyond the configurational one // *Acta Mater.* – 2015. – 100. – 90.

128. Zhang F., Wu Y., Lou H., Zeng Z., Prakapenka V.B., Greenberg E., Ren Y, Yan J., Okasinski J.S., Liu X., Liu Y., Zeng Q., Lu Z Polymorphism in a high-entropy alloy // *Nat. Commun.* – 2017 – 8. – P. 15687.

129. Moon J., Qi Y., Tabachnikova E., Estrin Y., Choi W-M., Joo S-H, Lee B-J., Podolskiy A., Tikhonovsky M., Kim H.S. Microstructure and mechanical properties of high-entropy alloy Co<sub>20</sub>Cr<sub>26</sub>Fe<sub>20</sub>Mn<sub>20</sub>Ni<sub>14</sub> processed by high-pressure torsion at 77 K and 300 K // *Sci. Rep.* – 2018. – 8. – P. 11074.

130. Utsunomiya S., Ewing R.C. The fate of the epsilon phase (Mo–Ru–Pd–Tc–Rh) in the UO<sub>2</sub> of the Oklo natural fission reactors // *Radiochim. Acta.* – 2006. – 94. – P. 749.

131. Bramman J., Sharpe R., Thom D., Yates G. Metallic fission-product inclusions in irradiated oxide fuels // *J. Nucl. Mater.* – 1968. – 201. – P. 25.

132. O'Boyle D., Brown F., Dwtght A. Analysis of fission product ingots formed in uranium-plutonium oxide irradiated in EBR-II // *J. Nucl. Mater.* – 1970. – 35. – P. 257.

133. Kleykamp H. The chemical state of the fission products in oxide fuels // J. Nucl. Mater. – 1985. – 131. – P. 221.
134. Kleykamp H., Paschoal J., Pejisa R., Thümmeler F. Composition and structure of fission product precipitates in irradiated oxide fuels: Correlation with phase studies in the Mo–Ru // J. Nucl. Mater. – 1985. – 130 (221). – pp. 426-433.
135. Kleykamp H. Constitution and thermodynamics of the Mo–Ru, Mo–Pd, Ru–Pd, and Mo–Ru–Pd systems // J. Nucl. Mater. – 1989. – 167. – P. 49.
136. Naito K., Tsuji T., Matsui T., Date A. Chemical state, phases and vapor pressures of fission-produced noble metals in oxide fuel // J. Nucl. Mater. – 1988. – 154 (1). – P. 3.
137. Buck E.C., Mausolf E.J., McNamara B.K, Soderquist C.Z., Schwantes J.M Nanostructure of metallic particles in light water reactor used nuclear fuel // J. Nucl. Mater. – 2015. – 461. – P. 236.
138. Li Yang C., Zinkle S.J., Zhao S., Bei H., Zhang Y. Irradiation responses and defect behavior of single-phase concentrated solid solution alloys // J. Mater. Res. 2018. – 33. – P. 3077.
139. Cui D., Rondinella V.V., Fortner J.A., Kropf A.J., Eriksson L., Wronkiewicz D.J., Spahiu K. Characterization of alloy particles extracted from spent nuclear fuel // J. Nucl. Mater. – 2012. – 420. – P. 328.
140. Crum J.V., Strachan D, Rohatgi A., Zumhoff M. Epsilon metal waste form for immobilization of noble metals from used nuclear fuel // J. Nucl. Mater. – 2013. – 441. – P. 103.
141. Cui D., Low J., Sjoestedt C.J., Spahiu K. On Mo–Ru–Tc–Pd–Rh–Te alloy particles extracted from spent fuel and their leaching behavior under Ar and H<sub>2</sub> atmospheres // Radiochim. Acta. – 2004. – 92. – P. 551.
142. Serne R.J., Crum J.V., Riley B.J., Levitskaia T.G. Options for the Separation and Immobilization of Technetium // PNNL-25834, Pacific Northwest National laboratory, Richland, WA. – 2016.

143. Zaitseva L.L., Konarev M.I., Sukhikh A.I., Velichko A.V., Romanov V.S., Shishkov N.V., Chebotarev N.T. Preparation of "molecular" cermetes from rare-earth and yttrium pertechnetates // *Inorg. Mater.* – 1973. – 9. – pp. 1266–1268.
144. Hartmann T., Martinelli-Becker A. Challenges in the Fabrication of Ceramic Technetium Waste Forms // *MRS Advances.* – 2018. – pp. 1–12.
145. Hartmann T., Alaniz-Ortiz I. J.. Fabrication and Chemical Durability of Ceramic Technetium-Based Pyrochlores and Perovskites as Potential Waste Forms // *Advances in Science and Technology.* – 2014. – 94. – pp. 85–92.
146. Zaitseva L. L., Slavinskii A. V. Preparation and physicochemical properties of uranyl pertechnetate // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 1976. – 21. – pp. 348–350.
147. Zaitseva L.L., Vakhrushin, A.Y. Thorium oxopertechnetate and oxoperrhenate // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 1984. – 29. – pp. 99–101.
148. Guerman K. E., Fedoseev A. M., Budantseva N. A., Grigoriev M., 1998, institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, Private correspondence to J. A. Rard, September. – 1998. – 25.
149. Zaitseva L.L., Velichko A.V., Vinogradov I.V. Composés du technétium et domaines de leurs applications // *Bilan des sciences et techniques*, vol. 9 of *Chimie inorganique*, Moscow. – 1984. – pp. 57– 119, french transl.: CEA-TR-2290, 1988. – P. – 106.
150. Pirogova G.N., Popova N.N., Voronin Y.V., Lagutina T.A., Kalinina G.E., Matveev V.V., Chalykh A.E. Influence of a hightemperature reducing treatment on the state of the surface and activity of technetium catalysts // *Russ. J. Phys. Chem.* – 1990. – 64(11). – pp. 1584–1586.
151. Alekseev V.A., Baranovsky V.M., Vedenov A.A., Velichko A.V., Zaytzeva L.L., Kovalenko A.S., Konarev M.I., Leshenko G.F., Mylnikova T.S., Parshin A. Y., Ryzhkov Y.F., Skidan B.S., Sukhikh A.I., Usov N.A., Feklina L.I., Shishkov N.V. Microdispersive superconductors in ceramic and polymeric matrix // *Bull. Mater. Sci.* – 1991. – 14(2). – pp. 257–261.

152. Semenok D.V., Kvashnin A.G., Ivanova A.G., Svitlyk V., Fominski V.Y., Sadakov A.V., Oganov, A.R. Superconductivity at 161 K in thorium hydride ThH<sub>10</sub> // Synthesis and properties. Materials Today. – 2019.

153. German K.E., Grigoriev M.S. et al. J. Nucl. Tech. 2005.

154. Wang. Q., German K.E. et al. RSC Advances, 2016.

## **Ядерная трансмутация и ее использование для обезвреживания технеция**

К.Э. Герман, В.В. Лебедев, М.А. Волков

Ядерная трансмутация – это превращение одного химического элемента (или его изотопа) в другой химический элемент [1]. Поскольку каждый элемент (или изотоп элемента) характеризуется определённым количеством протонов и нейтронов, содержащихся в атомном ядре, ядерная трансмутация происходит в рамках всех процессов, в ходе которых количество протонов или нейтронов в ядре атома изменяется.

Трансмутация может происходить либо в результате ядерных реакций, в которых внешняя частица реагирует с ядром, либо в результате радиоактивного распада.

Большая часть тяжёлых химических элементов во Вселенной была образована путём естественной трансмутации в ходе звёздного нуклеосинтеза. Наибольшие количества самых распространённых во Вселенной элементов, в том числе гелия, кислорода и углерода, также образуются в результате трансмутаций во время звёздного нуклеосинтеза. В большинстве звёзд трансмутация осуществляется посредством реакций термоядерного синтеза с участием водорода и гелия. В крупных звёздах, находящихся в поздних стадиях эволюции, могут синтезироваться и более тяжёлые элементы вплоть до железа.

Элементы тяжелее железа, например, золото или свинец, образуются в результате элементных трансмутаций, которые могут происходить естественным образом только в сверхновых. По мере того как в звезде

начинают синтезироваться более тяжелые элементы, при каждой реакции синтеза выделяется значительно меньше энергии. Так продолжается до тех пор, пока в результате эндотермической реакции с поглощением энергии не начинает образовываться железо. Образование элементов более тяжёлых, чем железо, в обычных условиях невозможно.

К естественной трансмутации также относится спонтанный распад (например, альфа- или бета-распад) некоторых радиоактивных элементов, встречающихся в природе. Примером может служить естественный распад калия-40 до аргона-40, в результате которого образуется большая часть аргона, входящего в состав воздуха. На Земле естественные трансмутации также происходят в результате действия различных механизмов природных ядерных реакций, в частности, при бомбардировке элементов космическими лучами (например, с образованием углерода-14), а также, в отдельных случаях, при естественной бомбардировке нейтронами (см. природный ядерный реактор).

Искусственная трансмутация может происходить внутри некоторых видов оборудования при наличии энергии, достаточной для того, чтобы вызывать изменения в структуре ядра элемента. К таким видам оборудования относятся ускорители частиц и токамаки. Также искусственная трансмутация происходит и в обычных ядерных реакторах. В этом случае она вызывается воздействием нейтронов, образующихся в результате деления в ходе искусственно созданной цепной ядерной реакции, на элементы. Например, при бомбардировке атома урана медленными нейтронами происходит деление. В результате такого деления высвобождается, в среднем, три нейтрона, а также большое количество энергии. Высвободившиеся нейтроны вызывают деление других атомов урана, то есть цепную реакцию, которая продолжается до тех пор, пока весь доступный уран не будет исчерпан.

Использование искусственных ядерных трансмутаций рассматривается в качестве одного из способов снижения объёма радиоактивных отходов и их опасности [2].

## История

### Алхимия

Термин “трансмутация” восходит к алхимии. Алхимики стремились создать философский камень – вещество, способное осуществлять трансмутацию, т.е. превращать неблагородные металлы в золото [3]. Некоторые алхимики проводили практические эксперименты, пытаясь получить золото из неблагородных металлов. Со времён средневековья в кругах алхимиков, философов и учёных обсуждалась невозможность трансмутации металлов. Начиная с XIV века, алхимические псевдо-трансмутации были запрещены [4] и публично высмеивались. В трактатах таких известных алхимиков более позднего периода, как Михаэль Майер и Генрих Кунрат, заявлений о возможности изготовления золота путём трансмутации уже не содержалось. К 1720-м годам не осталось ни одного влиятельного деятеля, который пытался бы получить золото путём трансмутации других веществ [5]. В XVIII веке алхимическая теория о четырёх первоэлементах была заменена Антуаном Лавуазье на современную теорию химических элементов. Впоследствии Джон Дальтон применил понятие “атом” для обозначения наименьших частиц элементов взамен алхимической теории корпускул. Процесс разделения атомов требует намного большей энергии, чем та, которой могли бы достичь алхимики.

### Современная физика



Понятие “трансмутация” было впервые осознанно применено в современной физике Фредериком Содди. В 1901 году Ф. Содди и Эрнест Резерфорд обнаружили, что радиоактивный торий самостоятельно превращается в радий. По воспоминаниям самого Ф. Содди, в тот момент, когда пришло осознание обнаруженного, он воскликнул: “Резерфорд, это же трансмутация!”. На это Э. Резерфорд ответил: “ради Бога, Содди, не называй это трансмутацией. Нас примут за алхимиков и оторвут нам головы” [6].

Трансмутация, которую наблюдали Э. Резерфорд и Ф. Содди, была естественной и происходила вследствие радиоактивного альфа-распада. Первая искусственная трансмутация была успешно вызвана в 1925 году Патриком Блэкеттом, работавшим под руководством Резерфорда. Направляя на азот альфа-частицы, П. Блэкетт вызвал и пронаблюдал трансмутацию азота в кислород:  $14\text{N} + \alpha \rightarrow 17\text{O} + \text{p}$  [7]. До этого, в 1919 году, Резерфорд показал, что в результате бомбардировки азота альфа-частицами выделяется протон (сам исследователь считал его атомом водорода), однако этот эксперимент не позволил сделать вывода о том, что представляло собой остаточное ядро. Именно в экспериментах Блэкетта 1921-1924 гг. на практике была впервые показана возможность осуществления искусственной ядерной трансмутации. Блэкетт правильно определил основной механизм трансмутации и установил, ядро атома какого элемента образуется в результате. В 1932 году Джоном Кокрофтом и Эрнестом Уолтоном, коллегами Э. Резерфорда, была вызвана полностью искусственная ядерная реакция и ядерная трансмутация. Кокрофт и Уолтон бомбардировали литий-7 искусственно ускоренными протонами, чтобы разделить ядро на две альфа-частицы. Такой эксперимент был известен под названием “расщепление атома” до того, как в 1938 году Отто Ган, Лизе Мейтнер и их ассистент Фриц Штрассман открыли деление ядер тяжёлых элементов [8].

Позднее в XX веке были выдвинуты предположения о трансмутации элементов в звёздах. Такие предположения пытались объяснить происхождение относительно тяжёлых элементов во Вселенной. Считается, что первые пять элементов образовались в результате Большого взрыва и действия процессов, вызванных космическими лучами. Происхождение всех элементов тяжелее бора, встречающихся в естественных условиях, объясняется звёздным нуклеосинтезом. В 1957 году свет увидела работа “Синтез элементов в звёздах” (англ. Synthesis of the Elements in Stars) [9] четырёх авторов – Уильяма Альфреда Фаулера, Маргерит Бербидж, Джеффри Бербиджа и Фреда Хойла. В “Синтезе элементов в звёздах” показывалось, как происхождение практически всех химических элементов, кроме самых лёгких, может быть объяснено процессом нуклеосинтеза в звёздах.

В естественных условиях превращение золота в свинец с помощью трансмутации осуществляется гораздо легче, чем “обратное” преобразование, которого так стремились достичь алхимики.

Гленну Сиборгу удалось получить несколько тысяч атомов золота из висмута, однако такое преобразование было убыточным [10][11].

$197\text{Au} + n \rightarrow 198\text{Au}$  (период полураспада = 2.7 д.)  $\rightarrow 198\text{Hg} + n \rightarrow 199\text{Hg}$   
 $+ n \rightarrow 200\text{Hg} + n \rightarrow 201\text{Hg} + n \rightarrow 202\text{Hg} + n \rightarrow 203\text{Hg}$  (период полураспада =  
47 д.)  $\rightarrow 203\text{Tl} + n \rightarrow 204\text{Tl}$  (период полураспада = 3.8 г.)  $\rightarrow 204\text{Pb}$

### Трансмутация во Вселенной

Считается, что водород (в том числе дейтерий) и гелий во Вселенной образовались в результате Большого взрыва. Водород и гелий вместе

составляют 98% массы обычного вещества во Вселенной, тогда как 2% приходится на всё остальное. При Большом взрыве также образовались небольшие количества лития, бериллия и, возможно, бора. Больше лития, бериллия и бора позже образовалось в результате естественной ядерной реакции, а именно расщепления космическими лучами.

Все прочие элементы, которые встречаются во Вселенной в естественных условиях в виде стабильных изотопов и первичных нуклидов (т.е. от углерода до урана), были образованы в ходе звёздного нуклеосинтеза. Формирование таких элементов происходило после Большого взрыва, во время образования звёзд. Часть более лёгких элементов (от углерода до железа) образовывалась в звёздах, перешедших в своём развитии в стадию асимптотической ветви гигантов, и выбрасывалась ими в космос. Такие звёзды относятся к красным гигантам и «выдыхают» свою внешнюю атмосферу, которая содержит определённые элементы от углерода до никеля и железа. Все элементы с атомной массой более 64 а.е.м. образуются в сверхновых звездах путём захвата нейтронов, который подразделяется на два процесса: r-процесс и s-процесс.

Считается, что Солнечная система начала формироваться примерно 4,6 миллиарда лет назад. Формирование Солнечной системы происходило из облака водорода и гелия, которое также содержало пылинки и более тяжёлых элементов. Предполагается, что такие пылинки более тяжёлых элементов были также образованы путём трансмутации внутри вышеупомянутых звёзд-гигантов до начала формирования Солнечной системы.

Вышеописанные процессы естественной трансмутации в звёздах продолжают и в настоящее время, как в Млечном Пути, так и в других галактиках. Звезды превращают водород и гелий во всё более тяжелые

элементы, чтобы произвести энергию. Например, наблюдаемые кривые блеска сверхновых звезд, таких как SN 1987A, показывают, что подобные звёзды выбрасывают в космос большое, сравнимое с массой Земли количество радиоактивного никеля и кобальта. Вместе с тем Земли достигает лишь малая часть от образованного в звёздах объёма таких элементов. Бóльшая часть естественных трансмутаций, происходящих на Земле в настоящее время, вызывается космическими лучами (например, образование углерода-14), радиоактивным распадом первичных радионуклидов (таких как калий-40, уран и торий), образовавшихся при формировании Солнечной системы, а также радиоактивным распадом продуктов таких нуклидов (радий, радон, полоний и др.). Подробнее см. радиоактивные ряды.

Использование искусственной трансмутации при обращении с радиоактивными отходами

#### Общие сведения

Искусственная трансмутация трансурановых элементов (т.е. актиноидов, начиная с нептуния) может быть использована для уменьшения доли долгоживущих изотопов в радиоактивных отходах. При этом возможность использования искусственных трансмутаций при обращении с радиоактивными отходами не снимает необходимость захоронения высокоактивных отходов в глубинных геологических хранилищах.

Искусственной трансмутации могут быть подвергнуты, в частности, изотопы плутония (составляют около 1% массы отработавшего ядерного топлива легководных реакторов) или минорные актиноиды (нептуний, америций и кюрий, составляют примерно 0,1% массы облучённого топлива легководных реакторов каждый). При облучении быстрыми нейтронами в

ядерном реакторе может начаться деление вышеперечисленных изотопов. В результате исходный изотоп актиноида разрушается, а вместо него образуется ряд радиоактивных и нерадиоактивных продуктов деления.

Керамические мишени, содержащие актиноиды, можно бомбардировать нейтронами, чтобы вызвать реакции трансмутации для удаления наиболее долгоживущих частиц. Так, долгоживущими являются твёрдые растворы, содержащие актиноиды, например,  $(Am,Zr)N$ ,  $(Am,Y)N$ ,  $(Zr,Cm)O_2$ ,  $(Zr,Cm,Am)O_2$ ,  $(Zr,Am,Y)O_2$ , а также смеси фаз актинидов (в т.ч.  $AmO_2$ ,  $NpO_2$ ,  $NpN$ ,  $AmN$ ) с некоторыми инертными фазами, например, с  $MgO$ ,  $MgAl_2O_4$ ,  $(Zr,Y)O_2$ ,  $TiN$  и  $ZrN$ . При этом нерадиоактивные инертные фазы обеспечивают стабильное “механическое” поведение мишени при облучении нейтронами [12].

Вышеописанный подход получил название “разделение и трансмутация” (англ. partitioning and transmutation, P&T). Одним из признанных лидеров радиохимии, продвигавшим в последнее десятилетие данное направление является японский профессор Масаки Озава. Несмотря на очевидные выигрышные стороны, подобному подходу свойственны некоторые недостатки:

- во-первых, перед трансмутацией долгоживущих изотопов их необходимо отделить от остальной части радиоактивных отходов, что трудно и дорого. Данное возражение менее значимо для долгоживущих компонентов РАО, поскольку безопасное обращение с ними может предполагать, как альтернативу, вечное контролируемое хранение, которое также недешево.
- кроме того, из-за малых сечений захвата нейтронов некоторые долгоживущие продукты деления неспособны захватывать достаточно нейтронов для того, чтобы произошла эффективная трансмутация.

В 2017 году была опубликована научная работа “Метод уменьшения количества долгоживущих продуктов деления путём ядерных трансмутаций в реакторах на быстрых нейтронах” ("Method to Reduce Long-lived Fission Products by Nuclear Transmutations with Fast Spectrum Reactors"), выполненная в Токийском технологическом институте под руководством Сатоси Чибэ [13]. В данной работе было показано, что в реакторах на быстрых нейтронах эффективная трансмутация долгоживущих продуктов деления возможна и без предварительного выделения актиноидов из отходов ядерного топливного цикла. Этого можно добиться, используя дейтерид иттрия для замедления нейтронов [14].

### Типы реакторов

Осуществить трансмутацию и переработку плутония в смешанное оксидное ядерное топливо (МОХ-топливо) можно внутри обычных ядерных реакторов. Более тяжёлые элементы могут быть подвергнуты трансмутации в реакторах на быстрых нейтронах, а также, вероятно, с большей эффективностью, в предложенных К. Руббиа подкритических ядерных реакторах, которые также называют “усилителями энергии”. Термоядерные источники нейтронов также предлагались к использованию как подходящие для осуществления эффективных трансмутаций [15][16][17].

### Типы топлива

Существует несколько видов ядерного топлива, содержание плутония в составе которых в конце топливного цикла ниже, чем в начале цикла. При этом во время цикла плутоний может сжигаться в реакторе и, соответственно, использоваться для генерации электричества. Подобный процесс интересен не только с точки зрения генерации электроэнергии. Он также предоставляет

возможность использовать излишки оружейного плутония, накопленного во время работы оборонно-промышленного комплекса, и плутоний, выделенный в результате переработки отработавшего ядерного топлива.

Одним из таких видов топлива является смешанное оксидное ядерное топливо. Подобное топливо представляет собой смесь оксидов плутония и урана и может использоваться в качестве альтернативы топливу из низкообогащённого урана, которое является основным для легководных реакторов. В смешанном оксидном топливе также присутствует уран. Поэтому, хотя плутоний и будет сжигаться, за счет радиационного захвата U-238 и двух последующих бета-минус-распадов будет происходить образование вторичного плутония.

Другим вариантом является использование видов топлива, содержащих плутоний и торий. В таком случае нейтроны, выделяющиеся при делении плутония, захватываются Th-232. После захвата Th-232 превращается в Th-233. Торий-233 претерпевает два бета-минус-распада, в результате чего образуется делящийся изотоп U-233. Сечение радиационного захвата у Th-232 более чем в три раза превышает таковое у U-238, что позволяет использовать бóльшие количества изотопа в качестве топлива. Так как в составе подобного топлива отсутствует уран, вторичный плутоний образовываться не будет, а во время топливного цикла будет сожжено больше плутония, чем при использовании смешанного оксидного ядерного топлива. Тем не менее, в отработавшем ядерном топливе на основе плутония и тория будет присутствовать U-233, обладающий способностью к делению. В состав топлива на основе плутония и тория может включаться как оружейный, так и “реакторный” плутоний. При этом при использовании оружейного плутония, т.е. Pu-239, сжигается большее количество элемента.



## Трансмутация долгоживущих продуктов деления

Путём трансмутации некоторые долгоживущие радиоактивные продукты деления могут быть преобразованы в более короткоживущие радиоизотопы. Трансмутация всех продуктов деления с периодом полураспада более одного года изучается в исследовательских комплексах в г. Гренобле [18].

На временном промежутке от нескольких десятилетий до ~305 лет наиболее сильными источниками радиации и тепла в отработавшем ядерном топливе являются изотопы Sr-90 и Cs-137 (олово-121m не учитывается, поскольку его количества крайне незначительны). Такие изотопы не могут быть легко подвергнуты трансмутации, поскольку они обладают малыми сечениями поглощения нейтронов. Изотопы Sr-90 и Cs-137 целесообразно просто хранить до тех пор, пока они не распадутся. Период полураспада как Sr-90, так и Cs-137 составляет около 30 лет. Соответственно, продукты деления, обладающие меньшими периодами полураспада, также могут храниться до распада.

Следующим по длительности “жизни” является такой продукт деления, как Sm-151 (период полураспада 90 лет). Sm-151 хорошо поглощает нейтроны, поэтому большая часть Sm-151 подвергается трансмутации ещё в тот период, когда ядерное топливо облучается в реакторе. Однако для проведения эффективной трансмутации Sm-151, попавшего в ядерные отходы, такой изотоп необходимо отделить от других изотопов самария. Самарий-151 менее опасен, чем Sr-90 и Cs-137, поскольку образуется в меньших количествах и является источником лишь низкоэнергетического излучения. Поэтому Sm-151 также может быть помещён на долговременное (~970 лет) хранение до распада.

Наконец, существует семь долгоживущих продуктов деления, периоды полураспада которых составляют от 211 тыс. лет до 15,7 млн. лет. Два из таких продуктов деления, а именно Tc-99 и I-129, обладают высокой мобильностью в окружающей среде, а потому опасны. Соединения с Tc-99 и I-129 практически не содержат примесей стабильных изотопов тех же элементов, а сами технеций-99 и иод-129 обладают малыми, но достаточными для вызова трансмутации нейтронными сечениями. Кроме того, Tc-99 может заменить U-238 в подаче доплеровского уширения для отрицательной обратной связи и, таким образом, обеспечивать стабильность реактора [19]. В большинстве исследовательских работ, направленных на изучение возможных схем трансмутации, отмечается, что трансмутации необходимо подвергать  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{129}\text{I}$  и трансурановые элементы. При этом другие продукты деления, продукты активации, а также, вероятно, переработанный уран продолжают своё существование в виде отходов [20].

В современных легководных реакторах, использующих U-235 в качестве топлива, три из пяти других долгоживущих продуктов деления, а именно Se-79, Sn-126 и Pd-107, образуются лишь в небольших количествах. Оставшиеся два радионуклида, Zr-93 и Cs-135, образуются в больших количествах, но такие радионуклиды в окружающей среде обладают относительно невысокой мобильностью и смешиваются с другими изотопами тех же элементов.

Как мы уже упоминали выше, искусственная трансмутация ядер рассматривается как возможный механизм уменьшения объёма и опасности радиоактивных отходов [21]. Из всех долгоживущих трансурановых элементов и продуктов деления, рассматриваемых в качестве кандидатов на трансмутацию, только технеций позволяет получить ценный конечный продукт — стабильный Ru-100. При проведении ядерной трансмутации

технеция-99 в рутений-100 важны такие аспекты, как материал мишеней и нейтронный спектр, используемый в процессе трансмутации [22].

В некотором смысле, ядерная трансмутация — современный научный подход к осуществлению идеи алхимиков о превращении элементов (например свинца в золото). Наибольшего прогресса в развитии процессов ядерной трансмутации достигла Россия, где данное направление развивается на уровне создания технологии [23]. В настоящее время ядерная трансмутация рассматривается в качестве одного из самых современных методов обращения с долгоживущими продуктами деления и некоторыми актинидами, образующимися в замкнутом ядерном топливном цикле [24].

#### Источники

1. "IAEA INIS" ([https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:31018687](https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:31018687)). inis.iaea.org. IAEA. Retrieved 26 January 2017.
2. <http://www.oecd-nea.org/trw/> "Transmutation of Radioactive Waste." Nuclear Energy Agency. Feb 3rd 2012.
3. "Alchemy" (<http://dictionary.reference.com/browse/alchemy>), Dictionary.com
4. John Hines, II, R. F. Yeager. John Gower, Trilingual Poet: Language, Translation, and Tradition. Boydell & Brewer. 2010. p.170
5. Lawrence Principe. New Narratives in Eighteenth-Century Chemistry. Springer. 2007. p.8
6. Muriel Howorth, Pioneer Research on the Atom: The Life Story of Frederick Soddy, New World, London 1958, pp 83-84; Lawrence Badash, Radium, Radioactivity and the Popularity of Scientific Discovery, Proceedings of the

American Philosophical Society 122,1978: 145-54; Thaddeus J. Trenn, *The Self-Splitting Atom: The History of the Rutherford-Soddy Collaboration*, Taylor & Francis, London, 1977, pp 42, 58-60, 111-17.

7. <http://history.aip.org/history/exhibits/rutherford/sections/atop-physics-wave.html>

8. Cockcroft and Walton split lithium with high energy protons April 1932. ([http://www-outreach.phy.cam.ac.uk/camphy/cockcroftwalton/cockcroftwalton9\\_1.htm](http://www-outreach.phy.cam.ac.uk/camphy/cockcroftwalton/cockcroftwalton9_1.htm)) Archived ([https://web.archive.org/web/20120902195556/http://www-outreach.phy.cam.ac.uk/camphy/cockcroftwalton/cockcroftwalton9\\_1.htm](https://web.archive.org/web/20120902195556/http://www-outreach.phy.cam.ac.uk/camphy/cockcroftwalton/cockcroftwalton9_1.htm)) 2012-09-02 at the Wayback Machine

9. William Alfred Fowler, Margaret Burbidge, Geoffrey Burbidge, and Fred Hoyle, 'Synthesis of the Elements in Stars', *Reviews of Modern Physics*, vol. 29, Issue 4, pp. 547–650

10. Aleklett, K.; Morrissey, D.; Loveland, W.; McGaughey, P.; Seaborg, G. (1981). "Energy dependence of  $^{209}\text{Bi}$  fragmentation in relativistic nuclear collisions". *Physical Review C*. 23 (3): 1044. Bibcode:1981PhRvC..23.1044A (<https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1981PhRvC..23.1044A>). doi:10.1103/PhysRevC.23.1044 (<https://doi.org/10.1103%2FPhysRevC.23.1044>).

11. Matthews, Robert (December 2, 2001). "The Philosopher's Stone" (<https://www.telegraph.co.uk/science/science-news/4767654/The-Philosophers-Stone.html>). *The Daily Telegraph*. Retrieved July 23, 2013.

12. "Crystalline Materials for Actinide Immobilisation" (<https://web.archive.org/web/20120309093650/http://www.icpress.co.uk/engineering/p652.html>). London: Imperial College Press. 2010. p. 198. Archived from the original (<http://www.icpress.co.uk/engineering/p652.html>) on 9 March 2012.

13. Chiba, S.; Wakabayashi, T.; Tachi, Y.; Takaki, N.; Terashima, A.; Okumura, S.; Yoshida, T. (2017). "Method to Reduce Long-lived Fission Products

by Nuclear Transmutations with Fast Spectrum Reactors" (<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5654822>). Scientific Reports. 7 (1): 13961. Bibcode:2017NatSR...713961C (<https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2017NatSR...713961C>). doi:10.1038/s41598-017-14319-7 (<https://doi.org/10.1038/s41598-017-14319-7>). PMC 5654822 (<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5654822>). PMID 29066843 (<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29066843>).

14. A fast reactor system to shorten the lifetime of long-lived fission products (<https://www.titech.ac.jp/english/news/2017/039701.html>)

15. Rita Plukiene, Evolution Of Transuranium Isotopic Composition In Power Reactors And Innovative Nuclear Systems For Transmutation (<http://www.dapnia.cea.fr/Phoceaf/file.php?class=std&file=Doc/Publications/Archives/dapnia-03-12-T.pdf>) Archived (<https://web.archive.org/web/20070927012849/http://www-dapnia.cea.fr/Phoceaf/file.php?class=std&file=Doc%2FPublications%2FArchives%2Fdapnia-03-12-T.pdf>) 2007-09-27 at the Wayback Machine, PhD Thesis, Vytautas Magnus University, 2003, retrieved January 2008

16. Takibayev A., Saito M., Artisyuk V., and Sagara H., 'Fusion-driven transmutation of selected longlived fission products (<http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=17035603>)', Progress in nuclear energy, Vol. 47, 2005, retrieved January 2008.

17. Transmutation of Transuranic Elements and Long Lived Fission Products in Fusion Devices, Y. Gohar (<http://aries.ucsd.edu/LIB/MEETINGS/0103-TRANSMUT/gohar/Gohar-present.pdf>), Argonne National Laboratory

18. Method for net decrease of hazardous radioactive nuclear waste materials - US Patent 4721596 Description (<https://www.google.com/patents/US4721596>)

19. Transmutation of Selected Fission Products in a Fast Reactor (<https://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/10180577-PCAEyE/10180577.PDF>)

20. The Nuclear Alchemy Gamble - Institute for Energy and Environmental Research (<http://www.ieer.org/reports/transm/report.pdf>)

21. V. F. Peretrukhin, S. I. Rovnyi, V. V. Ershov, K. E. German, and A. A. Kozar. Preparation of technetium metal for transmutation into ruthenium (англ.). Researchgate.net. МАИК (май 2002).

22. A.A. Kozar, K.E.German, V.F. Peretrukhin. INFLUENCE OF THE NEUTRON SPECTRUM IN THE  $^{99}\text{Tc}$  TRANSMUTATION CAMPAIGN ONTO THE ISOTOPE COMPOSITION OF ARTIFICIAL RUTHENIUM (Engl.) // Сборник трудов международного симпозиума ISTR2018 : Сборник трудов. — 2018. — 28 октябрь (т. 1, № 1). — С. 511. — ISBN 978-5-9933-0132-7. — doi:10.13140/RG.2.2.15060.65922.

23. А.Ю. Вахрушин, И.Д. Трошкина, А.А. Жеребцов. Технологические основы ядерной трансмутации. — М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2020. — 108 с. — ISBN 978-5-7237-1792-3.

24. А.Ю. Вахрушин, А.А. Жеребцов, А.Ю. Шадрин. Химико-технологические аспекты осуществления трансмутационных циклов. — М.: Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", 2021. — 144 с. — ISBN 978-5-7262-2706-1.

25. Toshio Wakabayashi, Makoto Takahashi, Satoshi Chiba, Yoshiaki Tachi. A fast reactor transmutation system for 6 LLFP nuclides. July 2020. *Nuclear Engineering and Design* 363:110667. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2020.110667

**Как красная модификация технециевой кислоты оказалась первым примером полиоксотехнетата в химии технеция, окончательно разрешив вопрос, стоявший более 70 лет**

Герман К. Э., Лебедев В. В., Белова Е.В.

**Аннотация**

Последние исследования позволили разрешить загадку, о которой писали не менее 10 исследовательских групп за прошедшие 70 лет, и ранее называвшееся красной твердой технециевой кислотой. Недавно по известной методике было приготовлено красное твёрдое вещество и было показано, что на самом деле оно имеет состав  $[\text{H}_7\text{O}_3]_4[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1). Соединение (1) было получено путём реакции  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  с водой и последующего концентрирования образовавшегося раствора  $\text{HTcO}_4$  над серной кислотой. Элементарная ячейка соединения (1) содержит один центросимметричный полианион  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$ , ионы гидроксония и молекулы кристаллизационной воды. Полианион  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$  является первым обнаруженным соединением такого класса, содержащим Tc в своём составе. Указанный полианион состоит из плоского квадратного центрального кольца  $\text{Tc}^{5+}_4\text{O}_4$  ( $\text{Tc} \cdots \text{Tc} = 3,6223(9) \text{ \AA}$  и  $3,6159(8) \text{ \AA}$ ), координированного с анионным звеном  $\text{Tc}^{7+}\text{O}_4$ . Выдвигается предположение, что механизмом, запускающим образование  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$ , служит восстановительное разложение, вызванное бета-распадом аниона  $\text{TcO}_4$  до  $\text{Tc}(5+)$ . Расчёты показывают, что внутри кольца  $\text{Tc}_4\text{O}_4$  атомы связаны трёхцентровой связью, которая образуется между каждой парой атомов Tc и мостиковыми атомами кислорода. Результаты расчётов по методу нестационарной теории функционала плотности (TD-DFT) для центрального кольца свидетельствуют о том, что соединение (1) имеет красный цвет вследствие сильного электронного перехода  $d \rightarrow d$  при длине волны 513 нм. Описание указанного соединения в водном растворе дополнено

характеристикой красных растворов Тс, выполненной с помощью рентгеновской абсорбционной спектроскопии.

### Введение

Такая группа соединений переходных металлов, как полиоксометаллаты, имеет большое значение в нескольких областях применения. Полиоксометаллаты могут использоваться в качестве катализаторов, ингибиторов коррозии, красителей, электродных датчиков и антиретровирусных агентов. Полный перечень областей применения полиоксометаллатов представлен в работах [1, 2, 3, 4]. Полиоксометаллаты в основном встречаются в виде полиоксоядерных (англ. *polyoxonuclear*) анионных комплексов, в том числе изополианионов (например,  $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ ), гетерополианионов (напр.,  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ) и их восстановленных форм (напр.,  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ ) [5]. Химия и области применения подобных соединений на основе Мо изучены достаточно хорошо. Однако ранее ничего не было известно о полианионных соединениях непосредственного “соседа” Мо из группы 7 периодической таблицы – технеция, самого лёгкого радиоактивного элемента.

Отсутствие сведений о полианионных формах Тс связано с радиоактивной природой этого элемента [6]. Технеций ( $^{99}\text{Tc}$ ) является продуктом деления  $^{235}\text{U}$  и в основном применяется в качестве визуализирующего агента ( $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ) в ядерной медицине. Технеций присутствует и в радиоактивных отходах: в частности, в Хэнфордском комплексе (США) хранятся радиоактивные отходы времён холодной войны, которые содержат большое количество  $^{99}\text{Tc}$  и представляют значительную опасность для окружающей среды [7, 8].

Существование полианионных соединений Тс вероятно, поскольку для Тс характерны развитая окислительно-восстановительная химия и тенденции к полимеризации и образованию анионных частиц с концевой функциональной группой с двойной связью с кислородом ( $\text{MO}_4^{n-}$ ;  $n = 1, 2$ ) [9].



Открытие полианионных соединений Тс представляет фундаментальный интерес, а результаты исследования подобных соединений могут найти применение в ядерной промышленности, в ядерной медицине и в обращении с ядерными отходами.

Одним из методов, используемых для получения полианионных соединений, является концентрирование кислот металлов. Известны примеры успешного применения такого метода с кислотами металлов группы 7: так, концентрирование марганцевой кислоты ( $\text{HMnO}_4$ ) приводит к образованию соединения  $\text{Mn}(\text{MnO}_4)_6^{2-}$  [10]. В результате аналогичной реакции с технециевой кислотой ( $\text{HTcO}_4$ ) образуется смесь, включающая в себя соединения жёлтого цвета и “неопознанный” красный продукт [11]. Было проведено множество теоретических и практических исследований, однако природа ранее упомянутого красного продукта реакции так и не была установлена, и соединение красного цвета являлось предметом споров на протяжении десятилетий. Красные частицы, по всей видимости, были впервые обнаружены в растворе в 1947 году, а окончательно охарактеризованы лишь через 74 года - в 2021 году [12 а,б]. Впервые в твёрдом состоянии выделены в 1952 году путём концентрирования водного раствора  $\text{HTcO}_4$  [13]. Условия, при которых возможно наблюдать частицы красного цвета после концентрирования растворов  $\text{HTcO}_4$ , описаны в литературе. Образование красных частиц зависит в первую очередь от времени реакции. Быстрое концентрирование путём выпаривания тёплого раствора в потоке газа  $\text{N}_2$  приводит к образованию желтых частиц и, в конечном итоге, твёрдого вещества  $\text{HTcO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Авторы работы [11] отмечают, что образование частиц красного цвета возможно в том случае, если выпаривание осуществляется медленно.

Впоследствии рассматриваемые красные частицы изучались с применением различных техник и методов. Были опубликованы работы, в которых представлены исследования таких частиц с помощью

рентгеноструктурного анализа <sup>[14]</sup>, инфракрасной спектроскопии и <sup>99</sup>Tc-ЯМР-спектроскопии <sup>[15]</sup>, оптической спектроскопии <sup>[16]</sup>, рентгеновской абсорбционной спектроскопии <sup>[17]</sup>, масс-спектрометрии <sup>[18]</sup> и неэмпирических расчётных методов <sup>[19]</sup>. На основании результатов вышеперечисленных исследований выдвигались различные гипотезы относительно того, какое именно химическое соединение представляют собой упомянутые твёрдые частицы красного цвета. Предполагалось, что такие частицы могут быть семивалентными полимерными гидратированными соединениями (т.е.  $\text{Tc}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) или бинарными оксидами, содержащими атом Tc(+5) или Tc(+6) (т.е.  $\text{TcO}_3$  или  $\text{Tc}_2\text{O}_5$ ). Процесс идентификации твёрдых красных частиц сдвинулся с мёртвой точки в 2018 году, когда на 10-м Международном симпозиуме по технецию и рению были представлены стехиометрические данные, основанные на результатах рентгеноструктурного анализа.

Тем не менее, в литературных источниках до работы [126] никогда не публиковались ни подробная процедура получения красных частиц с описанием механизма их образования, ни сведения о молекулярной структуре таких частиц в твёрдом состоянии с полным набором кристаллографических данных [20].

Данная работа выполнена с целью устранить противоречия в имеющихся сведениях о твёрдых красных частицах, образующихся в результате концентрирования  $\text{HTcO}_4$ , и установить истинную природу таких частиц. В работе [126] впервые представлено полное описание процедуры получения упомянутых красных частиц и рассмотрены механизмы их образования. Также впервые публикуются полные кристаллографические данные. Для подтверждения результатов, полученных экспериментальным путём, проведены электронные расчёты. Кроме того, в работе представлено обсуждение свойств, обнаруженных с помощью электронной спектроскопии во время предшествующих исследований, в свете новых результатов. Описываемое в данной работе вещество красного цвета, т.е.

$[\text{H}_7\text{O}_3]_4[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1), содержит в своём составе анион  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$ , который является первым в своём роде представителем полианионных соединений на основе Тс и обладает молекулярной структурой, никогда ранее не наблюдавшейся. Также была изучена возможность существования указанного соединения в водном растворе.

### **Получение $[\text{H}_7\text{O}_3]_4[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1) и раствора $\text{HTcO}_4$ красного цвета**

Соединение (1) было получено в результате реакции  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  с водой ( $\text{Tc}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HTcO}_4$ ) и последующего концентрирования образовавшегося раствора  $\text{HTcO}_4$  над серной кислотой, которое проводилось в течение двух недель (см. дополнительные материалы). В ходе эксперимента наблюдалось изменение цвета от бесцветного до жёлтого, тёмно-желтого, розового, красного и, наконец, тёмно-красного.

Соединение (1) содержит молекулы кристаллизационной воды, ионы гидроксония и анион  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$ . Такой анион  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$  представляет собой соединение со смешанной валентностью, содержащее атомы Тс(+7) и Тс(+5) (см. кристаллографические данные ниже). Красный цвет всего соединения (1) обусловлен электронным переходом в  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$  (см. расчёты электронных спектров ниже).

Соединение (1) нерастворимо в гексане и растворимо в  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$  и диоксане <sup>[21]</sup>. В воде соединение (1) быстро разлагается до  $\text{TcO}_4^-$ , при этом после разложения образуется небольшое количество чёрного осадка (вероятно, аморфного  $\text{TcO}_2$ ). Это явление, вероятно, связано с диспропорционированием Тс(+5) на Тс(+4) и Тс(+7) и последующим осаждением Тс(+4). В органических растворителях соединение (1) также нестабильно и вступает в реакцию с такими растворителями. При помещении (1) в диоксан образуется коричневый продукт, а в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{CCl}_4$  растворы соединения (1) окрашиваются в фиолетовый цвет по истечении часа. В

ацетонитриле красный цвет наблюдается в течение двух суток. Механизмы, которые могут объяснить образование полианиона  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$ , будут рассмотрены далее.

Помимо ранее описанного способа, красный раствор  $\text{HTcO}_4$  может также быть получен путём катионного обмена с использованием  $\text{KTcO}_4$  в качестве прекурсора. В таком случае твёрдая  $\text{KTcO}_4$ , растворённая в деионизированной воде, пропускается через сильнокислотную катионную ионообменную смолу (DOWEX) с получением разбавленного раствора  $\text{HTcO}_4$ . Затем полученный раствор концентрируется путём медленного выпаривания в сухом потоке аргона <sup>22</sup>. После выпаривания образуется раствор, находящийся в равновесии с красно-чёрным твёрдым веществом. Полученный таким образом раствор красного цвета ( $\sim 5.9$  моль. $\cdot$ л<sup>-1</sup>) был изучен методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии (см. далее).

Появление частиц красного цвета после концентрирования водного раствора  $\text{HTcO}_4$  является признаком того, что механизмы образования  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$  были запущены. Поскольку  $\text{Tc}(5+)$  присутствует в  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$ , образование  $\text{Tc}(5+)$  в растворе является неотъемлемой частью действия таких механизмов. Стоит отметить, что растворы  $\text{HTcO}_4$  красного цвета наблюдались в растворе с водной средой, но не в сильных неорганических кислотах (напр.,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) <sup>[23]</sup>. Окислительные способности  $\text{HNO}_3$  предотвращают образование  $\text{Tc}(5+)$  <sup>[24]</sup>. А в концентрированной  $\text{HClO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  наблюдается протонирование аниона  $\text{TcO}_4^-$ ; соответственно, предполагается образование соединений с октаэдрической структурой (напр.,  $\text{TcO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ ) в таких средах <sup>[25]</sup>. В  $\text{H}_2\text{SO}_4$  химическое восстановление  $\text{TcO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$  приводит к образованию зелёных частиц  $\text{Tc}(+5)$ , координированных с сульфатными лигандами (т.е.  $\text{TcO}(\text{HSO}_4)_3$ ) <sup>[26]</sup>.

Исследование методом  $^{99}\text{Tc}$ -ЯМР-спектроскопии, выполненное во время концентрирования  $\text{HTcO}_4$ , показало, что анион  $\text{TcO}_4^-$  стабилен вплоть до  $[\text{Tc}] = 5$  М, после чего наблюдается изменение геометрии (это говорит о

возможном образовании  $\text{TcO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$  [11, 22]. Поскольку из предыдущих исследований известно, что красный раствор  $\text{HTcO}_4$  наблюдается для  $[\text{Tc}]$  [16], результат  $^{99}\text{Tc}$ -ЯМР-спектроскопии свидетельствует о том, что изменение геометрии  $\text{Tc}(+7)$  не является необходимым для образования раствора  $\text{HTcO}_4$  красного цвета. Подводя итог, можно сделать вывод, что образование полианиона  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$  из  $\text{HTcO}_4$  – это медленный процесс, который происходит в водной среде и не зависит от формы  $\text{Tc}(7+)$ , присутствующей в растворе.

### Структура соединения (1)

В твёрдое красное вещество (1) были введены иглы ( $\sim 0,1$  мм), которые были необходимы для измерений во время рентгеноструктурного анализа методом SCXRD. Соединение (1) обладает структурой, относящейся к триклинной пространственной группе  $P-1$  (при 100 К  $a = 11,1743(6)$  Å;  $b = 12,8839(6)$  Å;  $c = 14,0661(6)$  Å;  $\alpha = 71,128(2)^\circ$ ;  $\beta = 69,015(2)^\circ$ ;  $\gamma = 74,340(2)^\circ$ ). Число формульных единиц  $Z = 1$ . Такие значения параметров структуры хорошо согласуются с результатами предыдущих работ. Например, в работе [14] при дифракционном исследовании твёрдого вещества красного цвета, полученного после концентрирования водного раствора  $\text{HTcO}_4$  над  $\text{P}_2\text{O}_5$ , были определены следующие значения параметров:  $a = 11,26(2)$  Å;  $b = 12,87(2)$  Å;  $c = 14,16(4)$  Å;  $\alpha = 71,0(2)^\circ$ ;  $\beta = 69,1(2)^\circ$ ;  $\gamma = 74,1(2)^\circ$ .

Элементарная ячейка соединения (1) содержит один центросимметричный полианион  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$  (см. рисунок 1А), ионы гидроксония и молекулы кристаллизационной воды. Пример упаковки решётки соединения (1) размером  $3 \times 3$  элементарные ячейки показан на рисунке 1В. Кратчайшее расстояние между двумя полианионами  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$  ( $\text{O}_c \cdots \text{O}_c = 2,907$  Å) меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов (3,1 Å), что указывает на то, что такие частицы находятся во взаимодействии Ван-дер-Ваальса.

Полианион  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$  состоит из четырёх искажённых октаэдров  $\text{Tc}^{+5}\text{O}_6$  с общими вершинами, причём каждый октаэдр имеет по одной общей вершине с двумя другими октаэдрами. Два из четырёх октаэдров кристаллографически независимы. Оставшиеся вершины каждого октаэдра  $\text{TcO}_6$ , не являющиеся общими, координированы с тетраэдрическими звеньями  $\text{Tc}^{+7}\text{O}_4$ . Из шестнадцати звеньев  $\text{TcO}_4$ , входящих в состав  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$ , восемь являются кристаллографически независимыми и шесть – неупорядоченными. Валентности атомов Tc в  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$  были проверены с использованием модели валентности связей (англ. *bond valence model*) [28, 29]: расчётные значения составляют 4,979 и 5,006 для двух независимых октаэдров  $\text{TcO}_6$  и находятся в диапазоне от 7,254 до 6,920 для упорядоченных звеньев  $\text{TcO}_4$ .

Расстояния между всеми звеньями  $\text{TcO}_4$ , вне зависимости от положения, очень похожи, поэтому их можно рассматривать как идентичные с точки зрения кристаллохимии. То же самое применимо и к двум кристаллографически независимым октаэдрам  $\text{TcO}_6$ . Вышесказанное позволило составить упрощённую схему расположения атомов Tc и O (см. рисунок 2А). На этой схеме каждый октаэдрически координированный атом Tc (обозначены как  $\text{Tc}_A$ ) координирован с двумя октаэдрами через два атома  $\text{O}_a$  и с четырьмя звеньями  $\text{TcO}_4$  через четыре атома  $\text{O}_b$ . В свою очередь, каждый тетраэдрически координированный атом Tc ( $\text{Tc}_B$ ) координирован с одним октаэдром через один атом  $\text{O}_b$  и с тремя концевыми атомами  $\text{O}_c$ .

Как было сказано ранее, октаэдры  $\text{TcO}_6$  искажены, из-за чего встречается две величины расстояний между атомами Tc и O ( $\langle \text{Tc}_A-\text{O}_a \rangle = 1,812$  Å и  $\langle \text{Tc}_A-\text{O}_b \rangle = 2,003$  Å). Среднее значение расстояний Tc-O по всему октаэдру  $\text{TcO}_6$  составляет 1,937 Å, что схоже с ранее зафиксированными средними величинами аналогичных расстояний в октаэдрах  $\text{TcO}_6$  других соединений Tc(+5) (напр., 1,912 Å в  $\text{Cd}_2\text{Tc}_2\text{O}_7$ ) [30]. Аналогичным образом, тетраэдры  $\text{TcO}_4$  также деформированы, и наблюдается два набора расстояний Tc-O

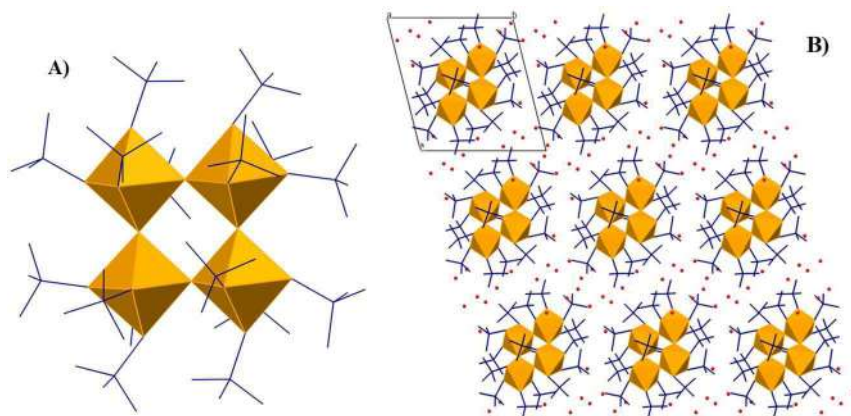
( $\langle \text{Tc}_B\text{-O}_b \rangle = 1,777 \text{ \AA}$  и  $\langle \text{Tc}_B\text{-O}_c \rangle = 1,678 \text{ \AA}$ ). Эти расстояния схожи с расстояниями в молекулярных комплексах, содержащих монодентатно координированные звенья  $\text{TcO}_4$  (напр.,  $\text{Tc-O}_{\text{мостиковый}} = 1,755 \text{ \AA}$  и  $\text{Tc-O}_{\text{концевой}} = 1,696 \text{ \AA}$  в  $[\text{UO}_2(\text{TcO}_4)_2(\text{TRPO})_3]$  <sup>[31]</sup>), и с расстоянием  $\text{Tc-O}_{\text{мостиковый}}$  ( $1,73 \text{ \AA}$ ), наблюдаемым в  $[\text{Tc}_2(\text{OAc})_4](\text{TcO}_4)_2$  <sup>[32]</sup>.

Отсутствие существенно увеличенных расстояний между атомами  $\text{Tc}_B$  и  $\text{O}_c$  указывает на то, что баланс зарядов в соединении (1) достигается за счёт остальной части структуры, то есть за счёт присутствия катионов гидроксония. Точное положение катионов гидроксония определить сложно, но наличие коротких связей  $\text{O}_{\text{вода}} \cdots \text{O}_{\text{вода}}$  ( $2,47\text{-}2,56 \text{ \AA}$ ) между тремя соседними молекулами кристаллизационной воды положительно сказывается на образовании гидратированных видов гидроксония, т.е.  $\text{H}_7\text{O}_3^+$ .

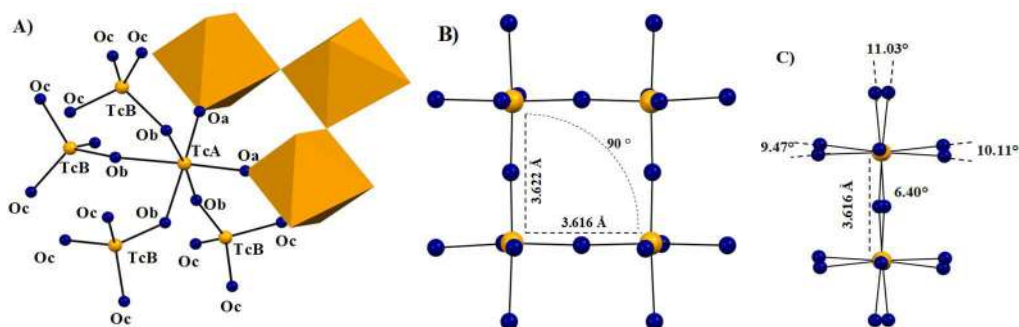
Проверка сбалансированности распределения плотности электронов в структуре была осуществлена с помощью инструмента SQUEEZE программного обеспечения PLATON <sup>[33]</sup>. После исключения всех “молекул кристаллизационной воды” из рассмотрения в оставшихся местах было обнаружено 162 электрона на элементарную ячейку. Такой результат практически полностью согласуется с предполагаемой формулой соединения  $([\text{H}_7\text{O}_3]_4[\text{Tc}^{\text{V}}_4\text{Tc}^{\text{VII}}_{16}\text{O}_{68}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}; 164 \text{ электрона в катионах гидроксония и молекулах кристаллизационной воды})$ .

Центральное кольцо  $\text{Tc}_4\text{O}_4$  полианиона  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$ , включающее в себя четыре октаэдра  $\text{TcO}_6$ , обладает практически квадратной геометрией (см. рисунок 2В). В центральном кольце все атомы  $\text{Tc}_A$  расположены в одной плоскости, а разделение атомов  $\text{Tc} \cdots \text{Tc}$  (расстояния равны  $3,6223(9) \text{ \AA}$  и  $3,6159(8) \text{ \AA}$  соответственно) исключает возможность любых взаимодействий вида “металл-металл”. Расстояния между атомами  $\text{Tc}_A$  и  $\text{O}_a$  варьируются от  $1,816(6)$  до  $1,807(6) \text{ \AA}$ , а величины углов  $\text{Tc}_A\text{-O}_a\text{-Tc}_A$  находятся в диапазоне от  $177,7(4)$  до  $172,9(4)^\circ$ . Октаэдры  $\text{TcO}_6$  слегка наклонены относительно друг друга (см. рисунок 2С).





**Рисунок 1.** А) Модель структуры аниона  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$ : звенья  $\text{TcO}_6$  представлены в виде оранжевых октаэдров, а звенья  $\text{TcO}_4$  – в виде синих палочек. В) Схема упаковки решётки (3х3 ячейки) соединения (1), вид по оси  $a$ . Звенья  $\text{TcO}_6$  представлены в виде оранжевых октаэдров, а звенья  $\text{TcO}_4$  – в виде синих палочек. Чёрными линиями обведена элементарная ячейка, красным цветом обозначены атомы О воды и молекулы гидроксония.



**Рисунок 2.** А) Шаростержневая модель октаэдра  $\text{TcO}_6$ , координированного с четырьмя звеньями  $\text{TcO}_4$ . Для улучшения восприятия звенья  $\text{TcO}_4$  в других октаэдрах не показаны. Синим цветом обозначены атомы О, оранжевым – атомы Тс. Расстояния составляют (Å):  $\text{Tc}_\text{A}-\text{O}_\text{a} = 1,806(6)$  и  $1,817(6)$  (среднее  $1,812$ );  $\text{Tc}_\text{A}-\text{O}_\text{b} = 1,999(6)-2,008(6)$  (среднее  $2,003$ );  $\text{Tc}_\text{B}-\text{O}_\text{b} = 1,770(6)-1,786(6)$  (среднее  $1,777$ );  $\text{Tc}_\text{B}-\text{O}_\text{c} = 1,656(8)-1,692(8)$  (среднее  $1,678$ );  $\text{Tc}_\text{A} \cdots \text{Tc}_\text{B} = 3,544(1)-3,688(1)$  (среднее  $3,613$ ). Расстояния между атомами в неупорядоченных звеньях  $\text{TcO}_4$  не рассматривались. В) Шаростержневая модель центрального кольца  $\text{Tc}_4\text{O}_4$ , вид перпендикулярно вектору  $\text{Tc}_\text{A}-\text{Tc}_\text{A}$ . С) Шаростержневая модель центрального кольца  $\text{Tc}_4\text{O}_4$ , вид вдоль вектора  $\text{Tc}_\text{A}-\text{Tc}_\text{A}$ .



Полианион  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$  является первым полианионным соединением Тс, описанным в литературе. Такой полианион состоит из плоского квадратного центрального кольца  $\text{Tc}_4\text{O}_4$ , монодентатно координированного со звеньями  $\text{TcO}_4$ . По сведениям, которыми располагают авторы данной работы,  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$  является первым полианионом переходного металла с подобной геометрией.  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$  относится к редкому семейству соединений, а именно к восстановленным изополианионам.

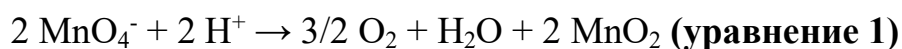
В литературных источниках представлены характеристики всего лишь семи восстановленных изополианионов, в состав которых входит Мо. Один из подобных комплексов, а именно  $\square$ -молибдат ( $[\text{Mo}^{+5}_4\text{Mo}^{+6}_4\text{O}_{24}]^{4-}$ ), имеет сходство с  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$ . Так же, как и  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$ ,  $[\text{Mo}^{+5}_4\text{Mo}^{+6}_4\text{O}_{24}]^{4-}$  является соединением со смешанной валентностью. Ядро такого комплекса состоит из  $\text{Mo}_4\text{O}_4$  с геометрией кубана, бидентатно координированных со звеньями  $\text{MoO}_4^{2-}$  [34].

Обычно электроны металлов, присутствующих в восстановленных полианионах, называются “голубыми электронами”, потому что они придают таким соединениям синий цвет. В восстановленных изополианионах Мо содержится от одного до двенадцати «голубых электронов» (в  $\square$ -молибдате – пять). Электронная конфигурация атома  $\text{Tc}(5+)$  (т.е.  $4d^2$ ) обуславливает присутствие десяти электронов металлов в рассматриваемом анионе  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$ . Такие электроны можно назвать “красными электронами”, поскольку именно они придают соединению (1) характерный красный цвет (см. расчёты спектров ниже).

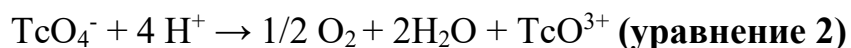
### **Характеристика красного раствора технеция и механизм образования такого раствора**

Чтобы получить представление о причинах образования  $\text{Tc}(+5)$  в водном растворе  $\text{HTcO}_4$ , необходимо рассмотреть некоторые аспекты химии  $\text{HMnO}_4$ . Как и в случае с  $\text{HTcO}_4$ , концентрирование водного раствора  $\text{HMnO}_4$  приводит

к образованию полианионного соединения со смешанной валентностью ( $[\text{Mn}(\text{MnO}_4)_6]^{2-}$ ), в структуру которого входит октаэдр  $\text{Mn}^{+4}\text{O}_6$ , координированный с тетраэдрическими  $\text{Mn}^{+7}\text{O}_4$ . Поскольку  $\text{Tc}(7+)$  и  $\text{Mn}(+7)$  химически схожи, можно предположить, что механизм образования  $\text{Tc}(5+)$  из  $\text{HTcO}_4$  аналогичен механизму формирования  $\text{Mn}(+4)$  из  $\text{HMnO}_4$ . Исследованию поведения водного раствора  $\text{HMnO}_4$  посвящены работы [35, 36]. Было высказано предположение, что источником образования соединений  $\text{Mn}(+4)$  является спонтанное восстановительное разложение  $\text{MnO}_4^-$ :



Мы предполагаем, что, по аналогии с  $\text{HMnO}_4$ , образование  $\text{Tc}(5+)$  из  $\text{HTcO}_4$  происходит из-за восстановительного разложения аниона  $\text{TcO}_4^-$ , вызываемого бета-распадом  $^{99}\text{Tc}$ . Поскольку большинство молекул  $\text{Tc}(5+)$  содержат звено  $\text{TcO}^{3+}$  [37], следует ожидать, что частицы  $\text{Tc}(5+)$ , полученные после разложения  $\text{TcO}_4^-$ , также будут содержать звено  $\text{TcO}^{3+}$ . Механизм образования  $\text{TcO}^{3+}$  в результате восстановительного разложения  $\text{TcO}_4^-$  представлен в уравнении 2. Анализ уравнения 2 показывает, что к образованию частиц  $\text{TcO}^{3+}$  приводит увеличение кислотности.



Мы считаем, что первым этапом в образовании рассматриваемого в данной работе соединения красного цвета является появление частиц  $\text{TcO}^{3+}$ , происходящее в результате медленного, спонтанного восстановительного разложения  $\text{TcO}_4^-$ , вызванного бета-излучением  $^{99}\text{Tc}$ . Явление “самовосстановления”  $\text{TcO}_4^-$  уже упоминалось в литературе. Отмечалось, что свежеприготовленный  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  (белого цвета) медленно темнеет, предположительно из-за его спонтанного разложения до чёрного диоксида

технеция <sup>[38]</sup>. Кроме того, имеются упоминания о том, что в результате саморадиолиза  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  могут образовываться частицы  $\text{Tc(IV)}$  <sup>[39]</sup>.

Далее можно выдвинуть две гипотезы, касающиеся образования  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$  из  $\text{TcO}^{3+}$ .

Первая гипотеза предполагает образование полианионных частиц, схожих с  $[\text{Mn}(\text{MnO}_4)_6]^{2-}$  (т.е.  $[\text{TcO}(\text{OH})(\text{TcO}_4)_4]^{2-}$ ), с последующей их конденсацией. В таком случае реакция, ведущая к образованию  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$  из  $[\text{TcO}(\text{OH})(\text{TcO}_4)_4]^{2-}$ , может быть представлена уравнением 3. Из уравнения 3 можно сделать вывод, что к образованию полианиона  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$  приводит увеличение кислотности.



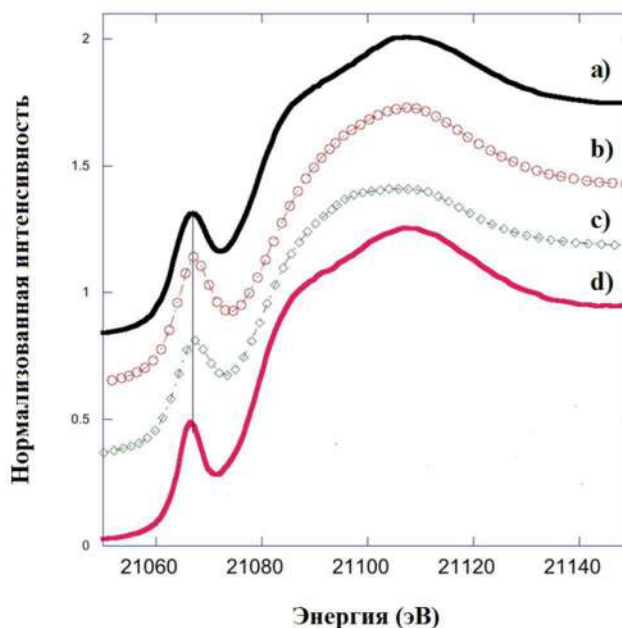
Другая гипотеза связана с возможной тетрамеризацией звеньев  $\text{TcO}^{3+}$  в центральное кольцо  $[\text{Tc}_4\text{O}_4]^{12+}$  и последующим образованием комплекса с анионами  $\text{TcO}_4^-$ . В таком случае механизм образования звена  $[\text{Tc}_4\text{O}_4]^{12+}$  будет аналогичен пути формирования тетрамерных частиц  $\text{Zr}(+4)$ , описанному в работе <sup>[40]</sup>.

Для выяснения механизма образования соединения (1) раствор  $\text{HTcO}_4$  был исследован методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS) на К-крае Тс.

Кристаллографические данные о соединении (1) позволили произвести расчёт околороговой структуры рентгеновского спектра поглощения (т.е. XANES-спектра) изучаемого соединения на К-крае Тс с помощью программного кода Feff9. Далее было произведено сравнение полученного расчётного спектра со спектрами аквакомплекса  $\text{TcO}_4^-$  и красного раствора  $\text{HTcO}_4$  (при 77 К, 5,5 М). Все спектры и их первые производные представлены на рисунке 3 и рисунке S1 соответственно. При первом изучении каких-либо существенных различий между XANES-спектрами аквакомплекса  $\text{TcO}_4^-$  и

красного раствора  $\text{HTcO}_4$  не наблюдается. В обоих спектрах присутствует большой предкраевой пик при энергии 21068 эВ, и это является явным признаком того, что Tc преимущественно представлен структурами, относящимися к нецентросимметричным точечным группам. Известно, что для Tc такой предкраевой пик соответствует разрешённому при тетраэдральной симметрии электронному переходу  $1s(a) \rightarrow 4d(e + t_2)$ . Расчётный спектр аквакомплекса  $\text{TcO}_4^-$  (см. рисунок 3) также хорошо согласуется с экспериментальным спектром  $\text{TcO}_4^-$ . Кроме того, не наблюдается различий и между экспериментальными спектрами  $\text{TcO}_4^-$  и  $\text{HTcO}_4$ . Вышесказанное свидетельствует о том, что в XANES-сигнале соединения (1) господствует центр Tc(+7) с тетраэдральной симметрией, а не Tc(+5) с искажённой октаэдральной симметрией. Преобладание Tc(+7) в XANES-сигнале объясняется соотношением Tc(+5):Tc(+7), которое составляет 1:4. Именно из-за этого, в частности, в спектре наблюдается предкраевой пик, схожий с таковым у чистого Tc(+7). Для сравнения, в расчётном спектре гипотетического центра чистого Tc(+5) предкраевой пик отсутствует. Хотя в последнее время в работах К.Гаона с соавторами указывалось на возможность пре-пика у Tc(+5).

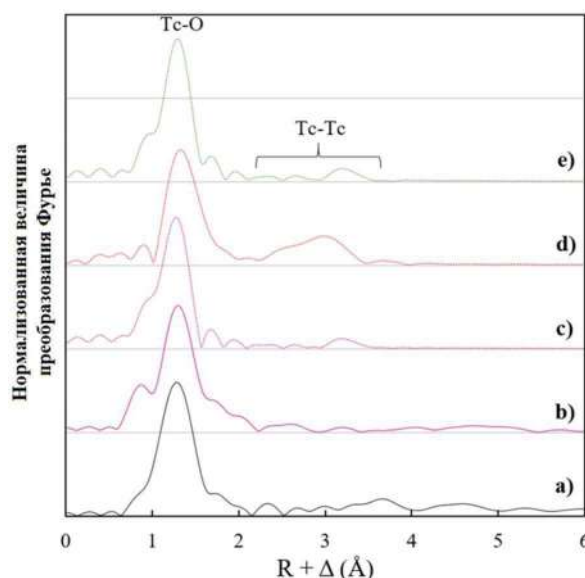
Таким образом, исследование методом XANES-спектроскопии не может прояснить механизм образования соединения (1) в растворе, поскольку с помощью такого метода на К-крае Tc невозможно различать  $\text{HTcO}_4$  красного цвета и  $\text{TcO}_4^-$ .



**Рисунок 3.** XANES-спектры на К-крае Тс. а) Экспериментальный спектр аквакомплекса  $\text{TcO}_4^-$  при комнатной температуре ( $0,02 \text{ моль.л}^{-1}$ ), б) расчётный спектр аквакомплекса  $\text{TcO}_4^-$ ; в) расчётный спектр соединения (1) и д) экспериментальный спектр красного раствора  $\text{HTcO}_4$  при 77K ( $5,5 \text{ моль.л}^{-1}$ ).

Так же, как и XANES-спектроскопия, исследование протяжённой тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (EXAFS) не позволяет определить механизм формирования соединения (1). В экспериментальных EXAFS-спектрах красного раствора  $\text{HTcO}_4$  и анионного аквакомплекса  $\text{TcO}_4^-$  (рисунки 4а и 4б) преобладает рассеяние  $\text{Tc}=\text{O}$ , образуемое фрагментом  $\text{TcO}_4^-$ . Сравнение Фурье-преобразования экспериментальных спектров с расчётными спектрами, смоделированными на основе данных о структуре соединения (1), показывает небольшие изменения в спектрах (см. рисунок 4). Связи  $\text{Tc}-\text{O}$  преобладают как в экспериментальных, так и в расчётных спектрах, из-за чего EXAFS-сигналы крайне похожи. При внимательном рассмотрении Фурье-преобразования расчётного EXAFS-спектра соединения (1) можно обнаружить небольшой пик при  $R+\Delta = 3,1 \text{ \AA}$ , который обусловлен рассеянием  $\text{Tc}(+5)-\text{O}-\text{Tc}(+7)$ . В экспериментальном спектре красной  $\text{HTcO}_4$  такой пик отсутствует или не превышает уровень шума. Подобный результат

не противоречит гипотезе о нахождении соединения (1) в растворе, но и не подтверждает её. На рисунке 4d и рисунке 4е также представлены отдельные фрагменты соединения (1), а именно  $\{\text{Tc}(+5)(\text{Tc}(+7)\text{O}_4)_4\}$  и  $\{\text{Tc}(+7)\text{O}_4\}$  соответственно. Спектры таких фрагментов различаются, но общий EXAFS-спектр красного раствора Тс представляет собой комбинацию этих двух спектров. Из-за благоприятного для Тс(+7) соотношения Тс(+5):Тс(+7) и короткого расстояния Тс-О фрагмент  $\{\text{Tc}(+7)\text{O}_4\}$  всегда преобладает в рассеянии. Это объясняет, почему пики Тс-Тс в экспериментальных спектрах соединения (1) не наблюдаются.



**Рисунок 4.** Нормализованное Фурье-преобразование  $k^3 \cdot \chi(k)$  EXAFS-спектров. а) аквакомплекс  $\text{TcO}_4^-$ ; б) красная  $\text{HTcO}_4$ ; в) расчётный спектр соединения (1); д) расчётный спектр фрагмента  $\{\text{Tc}(+5)(\text{Tc}(+7)\text{O}_4)_4\}$  соединения (1); е) расчётный спектр фрагмента  $\{\text{Tc}(+7)\text{O}_4\}$  соединения (1). Фурье-преобразование выполнено на промежутке между  $k = 3$  и  $k = 13 \text{ Å}^{-1}$ .

В завершение данного раздела можно сделать вывод, что при использовании XANES- и EXAFS-спектроскопии расчётные и экспериментальные спектры изучаемых соединений практически полностью согласуются между собой. Но с точки зрения рентгеновской абсорбционной спектроскопии кристаллическая структура соединения (1) слишком похожа на

структуру  $[\text{TcO}_4]^-$ . Таким образом, использование метода рентгеновской абсорбционной спектроскопии не позволяет определить механизм образования соединения (1) в растворе.

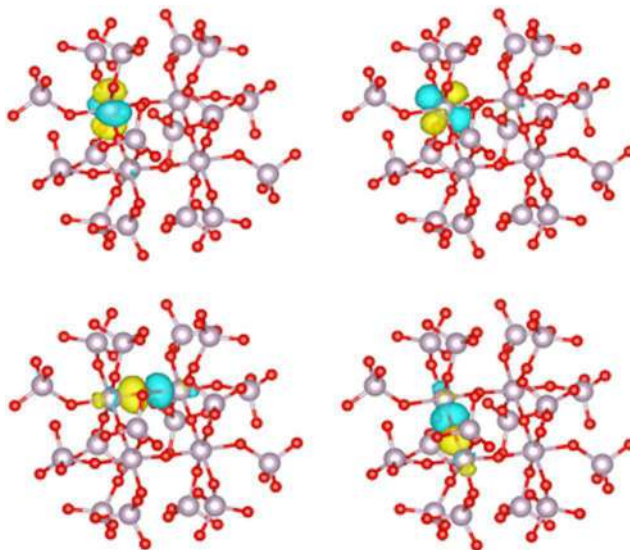
### Расчёты электронной структуры и электронных спектров

Предварительные расчёты спиновых состояний аниона  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$  показывают, что наиболее вероятным является синглетное состояние с открытой оболочкой и  $\langle \hat{S}^2 \rangle = 3,39$ . Спиновое загрязнение исходит от “октаэдрических” атомов  $\text{Tc}_\text{A}$ , каждый из которых имеет два локализованных неспаренных d-электрона (рис. 5, сверху); при этом “тетраэдрические” атомы  $\text{Tc}_\text{B}$  не имеют локализованных d-электронов. В отдельном октаэдрическом атоме  $\text{Tc}_\text{A}$  d-электроны имеют одинаковый спин, но их спин антипараллелен d-электронам в другом, ближайшем октаэдрическом атоме  $\text{Tc}$ . Таким образом, основным состоянием является синглет (антиферромагнитное), что соответствует предполагаемой формуле  $[\text{Tc}^{+5}_4\text{Tc}^{+7}_{16}\text{O}_{68}]^{4-}$ .

Анализ локализованных орбитальных связей (англ. *Localized Orbital Bonding Analysis*, LOBA) показывает, что тетраэдрические атомы  $\text{Tc}_\text{B}$  связаны двойной связью с концевыми атомами  $\text{O}_\text{c}$ , которые имеют дополнительную неподелённую электронную пару. При этом доли заполнения каждой из трёх орбиталей по LOBA практически идентичны таковым в  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  <sup>[41]</sup>. Между каждым атомом  $\text{Tc}_\text{B}$  и  $\text{O}_\text{b}$  существует одинарная связь. Однако соответствующая одинарная связь между атомами  $\text{O}_\text{b}$  и  $\text{Tc}_\text{A}$  в большинстве случаев отсутствует. В тех случаях, когда связь проявляется, доля заполнения орбиталей кислорода (80-85%) схожа с той, которая наблюдается при описании орбитали как неподелённой электронной пары. Исходя из вышесказанного, связь между звеном  $\text{TcO}_4$  и атомом  $\text{Tc}_\text{A}$  в центральном кольце можно лучше всего описать как ионную с небольшим ковалентным взаимодействием.



В центральном кольце каждая соседняя пара атомов  $Ts_A$  и мостиковый атом кислорода  $O_a$  связаны трёхцентровой связью (рис. 5, снизу). Подобная трёхцентровая связь аналогична таковой в  $Ts_2O_7$  за исключением того, что заполнение орбиталей атомов  $O_a$  по ЛОВА составляет 75% против 69% в  $Ts_2O_7$ . Это свидетельствует о более сильной ионной природе тех связей в  $[Ts_{20}O_{68}]^{4-}$ , в которых участвуют мостиковые атомы O.



**Рисунок 5.** Локализованные орбитали атома  $Ts_A$  с двумя локализованными неспаренными d-электронами (сверху) и трёхцентровые связи между атомом  $Ts_A$  и соседним “октаэдрическим” атомом Ts через мостиковый атом кислорода (снизу).

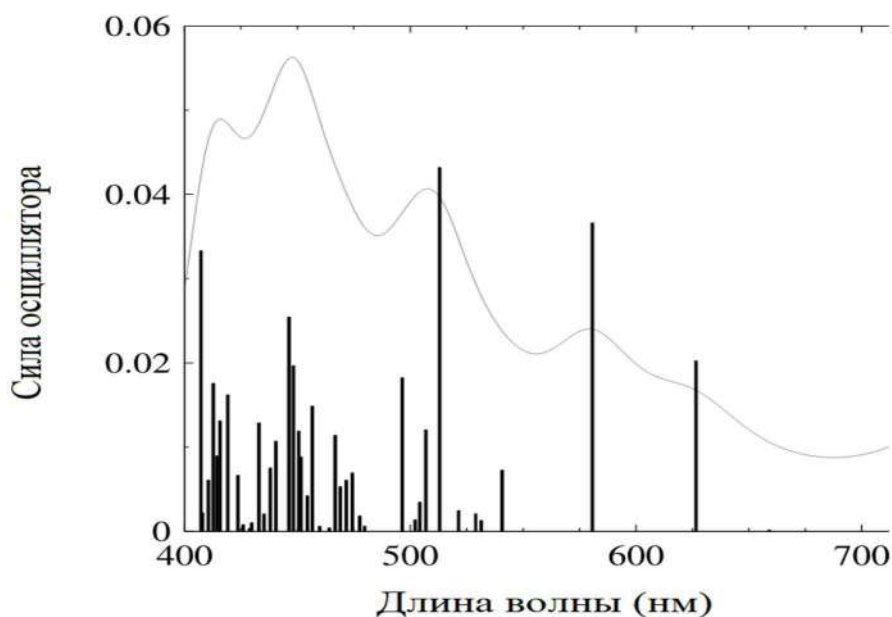
Для определения источника красного цвета соединения (1) было произведено изучение электронных спектров  $[Ts_{20}O_{68}]^{4-}$  с помощью метода нестационарной теории функционала плотности (TD-DFT) с использованием первых 50 возбуждённых состояний. На рисунке 6 показаны возбужденные состояния, лежащие в видимой части спектра. Переход при длине волны 407 нм соответствует состоянию с наивысшей энергией из вычисленных. На расчётных электронных спектрах  $[Ts_{20}O_{68}]^{4-}$  наблюдается сильная полоса поглощения при 513 нм (2,42 эВ), что согласуется с экспериментальными спектрами красного раствора  $HTsO_4$ . Указанная полоса поглощения

соответствует электронному переходу, который должен придавать соединению красный цвет. Такой переход имеет составляющие как со спином вверх, так и со спином вниз. Все составляющие возбуждения включают в себя переход электронов с занятых d-орбиталей одного атома  $Ts_A$  на незанятые d-орбитали соседнего атома  $Ts_A$ . На промежутке между 496 и 541 нм имеется 9 возбуждений, каждое из которых характеризуется силой осциллятора  $\geq 0,001$ , что приводит к возникновению ярко выраженной полосы интенсивного поглощения при  $\sim 510$  нм. Такое поглощение обусловлено, в первую очередь, электронным переходом  $d \rightarrow d$ .

Практически все возбуждённые состояния с силой осциллятора  $\geq 0,02$  соответствуют переходам  $d \rightarrow d$  в атомах  $Ts_A$ . Состояние при 470 нм является единственным исключением и представляет собой переход электронов от неподелённой пары в атоме  $O_c$  на незанятую d-орбиталь атома  $Ts_A$ . Остальные пики на рисунке 4 также соответствуют переходам от неподелённой пары в кислороде на d-орбитали  $Ts_A$ . Из-за более низких энергий незанятых d-орбиталей “октаэдрических” атомов  $Ts^{+5}$  переходы от неподелённой пары на d-орбиталь смещены в видимую область спектра  $[Ts_{20}O_{68}]^{4-}$ , в отличие от спектра  $Ts_2O_7$ , где такие переходы наблюдаются в ультрафиолетовой области. При этом ни в одном из рассчитанных возбужденных состояний не происходит переходов на вакантные d-орбитали атомов  $Ts_B$ . Соответственно, большое число подобных переходов (от неподелённой пары на вакантные d-орбитали атомов  $Ts_B$ ) должно происходить при энергиях более высоких, чем те, которые наблюдаются у пятидесяти рассчитанных состояний (т.е. в ультрафиолетовой области).

Необходимо отметить, что 8 из 50 рассчитанных состояний обладают меньшей энергией, чем нижняя граница показанного на рисунке 6 диапазона. Семь из них находятся в среднем инфракрасном диапазоне ( $395-3093\text{ см}^{-1}$ ), а ещё одно – в ближнем ИК-диапазоне ( $4693\text{ см}^{-1}$ ). Каждое из этих состояний соответствует переходам  $d \rightarrow d$  в атомах  $Ts_A$ . В указанных состояниях переход

$d \rightarrow d$  локализован в пределах одного атома. В противоположность этому описанные ранее сильные переходы  $d \rightarrow d$ , проявляющиеся в видимом диапазоне длины волн, связаны преимущественно с переносом заряда между разными атомами  $Ts_A$ . Восемь упомянутых ранее электронных переходов в ИК-диапазоне являются слабыми (сила осциллятора  $> 0,0002$ ), но ими не следует пренебрегать. Существование нескольких возбуждений  $d \rightarrow d$  в широком диапазоне энергий и наличие переходов от неподелённой пары на  $d$ -орбиталь  $Ts$  в области видимых волн свидетельствуют о спектроскопической сложности изучаемой системы и объясняют наблюдаемую при образовании  $[Ts_{20}O_{68}]^{4-}$  смену цвета на красный. Появление небольшого координационного соединения (одноядерного или двухъядерного), содержащего “октаэдрические” атомы  $Ts^{+5}$  и координированные с ними звенья  $TsO_4$ , в относительно слабоконцентрированном растворе  $HTsO_4$  приведёт к тому, что в видимой области электронного спектра системы будет проявляться меньше полос поглощения, чем в концентрированном растворе  $HTsO_4$ . Сама система в случае использования слабоконцентрированного раствора примет более яркий красный цвет вследствие поглощения при длине волны  $\sim 510$  нм. По мере усложнения системы до  $[Ts_{20}O_{68}]^{4-}$  в видимой части электронного спектра соединения будет проявляться всё больше дополнительных полос поглощения, что приведёт к окрашиванию соединения в более тёмный, чёрно-красный цвет.



**Рисунок 6.** Возбуждённые состояния с наименьшей энергией, рассчитанные методом TD-DFT. К расчётному столбцовому спектру (чёрный) было применено Лоренцово уширение с полной шириной на половине максимального значения 0,2 эВ; также для наглядности представлен спектр, уменьшенный в 8 раз (серый).

### Заключение

В 1947 году во время химического изучения нового изотопа Тс ( $^{99}\text{Tc}$ ) учёные наблюдали появление частиц красного цвета в концентрированном растворе пертехнетата. В 1952 году твёрдое вещество красного цвета было выделено после концентрирования технециевой кислоты. С тех пор частицы красного цвета изучались учёными в течение десятилетий. В данной работе было представлено описание кристаллографической и электронной структуры соединения  $[\text{H}_7\text{O}_3]_4[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1) – продукта реакции красного цвета, полученного путём концентрирования раствора  $\text{HTcO}_4$ . Соединение (1) содержит полианион  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$ , молекулы кристаллизационной воды и ионы гидроксония. Анион  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$  относится к семейству восстановленных изополианионов и проявляет структурное и химическое сходство с  $\square$ -октамолибдат-анионом. Полианион  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$  является первым описанным в литературе соединением такого класса, содержащим Тс в своём составе, и

обладает молекулярной структурой, никогда ранее не наблюдавшейся. Структура  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$  состоит из плоского квадратного центрального кольца  $\text{Tc}^{+5}_4\text{O}_4$ , координированного со звеньями  $\text{Tc}^{+7}\text{O}_4$ . В работе выдвинуто предположение, что механизм образования  $\text{Tc}(5+)$  из  $\text{HTcO}_4$  аналогичен механизму формирования  $\text{Mn}(+4)$  из  $\text{HMnO}_4$  и включает в себя спонтанное восстановительное разложение аниона  $\text{TcO}_4^-$ . Расчёты показали, что кольцо  $\text{Tc}_4\text{O}_4$  связано со звеньями  $\text{TcO}_4$  преимущественно ионной связью с небольшой ковалентной составляющей. Внутри кольца  $\text{Tc}_4\text{O}_4$  каждая пара соседних атомов  $\text{Tc}$  и мостиковый атом кислорода соединены трёхцентровой связью. Знание молекулярной структуры  $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$  позволило объяснить, почему соединение (1) имеет красный цвет. Источником красного цвета являются электронные переходы  $d \rightarrow d$  с занятой  $d$ -орбитали одного атома  $\text{Tc}$  на незанятую  $d$ -орбиталь соседнего атома, происходящие в центральном кольце. Выделение соединения (1) и составление его характеристики открывают изучение химии полианионных соединений  $\text{Tc}$ .

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект АААА-А18-118040590105-4).

### Список использованной литературы

1. Dimitris E. Katsoulis. A Survey of Applications of Polyoxometalates. Chem. Rev. 1998, 98, 359-387.
2. Gumerova, Nadiia I.; Rompel, Annette. Synthesis, structures and applications of electron-rich polyoxometalates. Nature Reviews Chemistry (2018), 2(2), 0112.
3. Long, De-Liang; Tsunashima, Ryo; Cronin, Leroy. Polyoxometalates: Building Blocks for Functional Nanoscale Systems. Angewandte Chemie, International Edition (2010), 49(10), 1736-1758.

4. Michael T. Pope and Achim Müller. Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines. *Angewandte Chemie, International Edition* (1991), 30, 34-48.

5. Pope, Michael T. Heteropoly and isopolyanions as oxo complexes and their reducibility to mixed-valence blues. *Inorganic Chemistry* (1972), 11(8), 1973-1974.

6. Johnstone, Erik V.; Yates, Mary Anne; Poineau, Frederic; Sattelberger, Alfred P.; Czerwinski, Kenneth R. Technetium: The First Radioelement on the Periodic Table. *Journal of Chemical Education* (2017), 94(3), 320-326.

7. Darab, John G.; Smith, Peter A. Chemistry of technetium and rhenium species during low-level radioactive waste vitrification. *Chemistry of Materials* (1996), 8(5), 1004-1021.

8. Rana Ahmed, Philippe Moisy, Peter Hesemann, and Andreas Taubert. Progress and Prospects in the Management of Oxoanion Polluted Aqua Systems. Chapter 11: Sequestration-based Approach for the Management of Oxoanions in Polluted Aqua Systems: case studies on nitrate, chromate, pertechnetate and diclofenac.. Springer Nature, The Netherlands, (2020)

9. J.A. Rard, M.H. Rand, G. Anderegg, H. Wanner. Chemical Thermodynamics of Technetium – Amsterdam: Elsevier, 1999. – 544 p.

10. Krebs, Bernt; Hasse, Klaus D. Hexamanganato(VII)manganic(IV) acid. A pseudopermanganic acid. *Angewandte Chemie* (1974), 86(17), 647-648.

11. Soderquist, Chuck; Weaver, Jamie; Cho, Herman; McNamara, Bruce; Sinkov, Sergey; McCloy, John. Properties of Pertechnic Acid. *Inorganic Chemistry* (2019), 58(20), 14015-14023.

12. a - Motta, E. E.; Boyd, G. E.; Larson, Q. V. Production and properties of a long-lived radioisotope of element 43. *Physical Review* (1947), 72, 1270.

6 - Konstantin E. German, Alexander M. Fedoseev, Mikhail S. Grigoriev, Gayane A. Kirakosyan, Thomas Dumas, Christophe Den Auwer, Philippe Moisy, Keith V. Lawler, Paul M. Forster, Frederic Poineau. A 70-Year-Old Mystery in Technetium Chemistry Explained by the New Technetium

Polyoxometalate  $[H_7O_3]_4[Tc_{20}O_{68}] \cdot 4H_2O$ . // Chemistry—A European Journal, Volume 27, Issue 54, September 24, 2021, Pages 13624-13631 Full Paper, doi.org/10.1002/chem.202102035

13. Boyd, G. E.; Cobble, J. W.; Nelson, C. M.; Smith, W. T., Jr. Chemistry of technetium. I. Preparation of technetium heptoxide. *Journal of the American Chemical Society* (1952), 74, 556-557.

14. Grigoriev, Mikhail S.; Kryutchkov, Sergey V. Molecular and electronic structure of new technetium complexes. *Radiochimica Acta* (1993), 63, 187-93.

15. Kirakosyan, G. A.; German, K. E.; Tarasov, V. P.; Grigoriev, M. S. The Structure and Properties of Pertechnetic Acid in Solid State and Solutions As Probed by NMR. In *Russian-Japanese Seminar on Technetium*, Dubna, Russia, June 23–July 1, 2002; p 2509.

16. Rulfs, Charles L.; Pacer, Richard A.; Hirsch, Roland F. Technetium chemistry, oxidation states and species. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* (1967), 29(3), 681-91.

17. Childs, Bradley C.; Poineau, Frederic; Czerwinski, Kenneth R.; Sattelberger, Alfred P. The nature of the volatile technetium species formed during vitrification of borosilicate glass. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (2015), 306(2), 417-421.

18. Childs, Bradley C.; Lawler, Keith V.; Braband, Henrik; Mast, Daniel S.; Bigler, Laurent; Stalder, Urs; Peterson, Derek R.; Jansen, Alek; Forster, Paul M.; Czerwinski, Kenneth R.; Roger Alberto Alfred P. Sattelberger Frederic Poineau. The Nature of the Technetium Species Formed During the Oxidation of Technetium Dioxide with Oxygen and Water. *European Journal of Inorganic Chemistry* (2018), 2018(9), 1137-1144.

19. Lawler, K. V.; Childs, B. C.; Czerwinski, K. R.; Sattelberger, A. P.; Poineau, F.; Forster, P. M. Unraveling the mystery of "tech red" - a volatile technetium oxide. *From Chemical Communications* (2018), 54(10), 1261-1264.

20. Fedosseev, A. M.; Grigoriev, M. S.; German, K. E.; Poineau, F.; Kirakosyan, G. A.; Czerwinski, K.; Sattelberger, A. Single Crystal Structure of



Tetra-hydroxonium-diaqua Tetratotechnetyl(v)- hexadecatechnetyl(vii) Tetrahydrate [H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>]<sub>4</sub>[Tcv Tcvii<sub>16</sub> O<sub>68</sub>] 4H<sub>2</sub>O Called Earlier “Red Solid HTcO<sub>4</sub>”. In 10th International Symposium on Technetium and Rhenium - Science and Utilization, Moscow, Russia, October 3–6, 2018; pp 97–99

21. Rodriguez, Efrain E. Solid state chemistry of technetium and rhenium oxides. 2009. University California Santa Barbara, PhD Dissertation.

22. Moeyaert, P.; Abiad, L.; Sorel, C.; Dufreche, J.-F.; Ruas, A.; Moisy, Ph.; Miguirditchian, M. Density and activity of pertechnetic acid aqueous solutions at T = 298.15 K. J. Chem. Thermodyn. (2015), 91, 94-100.

23. Poineau, Frederic; Burton-Pye, Benjamin P.; Sattelberger, Alfred P.; Czerwinski, Kenneth R.; German, Konstantin E.; Fattahi, Massoud. Speciation and reactivity of heptavalent technetium in strong acids. New Journal of Chemistry (2018), 42(10), 7522-7528.

24. Poineau, Frederic; Burton-Pye, Benjamin P.; Maruk, Alesya; Kirakosyan, Gayane; Denden, Ibthihel; Rego, Daniel B.; Johnstone, Erik V.; Sattelberger, Alfred P.; Fattahi, Massoud; Francesconi, Lynn C.; et al. On the nature of heptavalent technetium in concentrated nitric and perchloric acid. Inorganica Chimica Acta (2013), 398, 147-150.

<sup>25</sup>. Poineau, Frederic; Weck, Philippe F.; German, Konstantin; Maruk, Alesya; Kirakosyan, Gayane; Lukens, Wayne; Rego, Daniel B.; Sattelberger, Alfred P.; Czerwinski, Kenneth R. Speciation of heptavalent technetium in sulfuric acid: structural and spectroscopic studies. Dalton Transactions (2010), 39(37), 8616-8619.

<sup>26</sup>. Poineau, Frederic; Weck, Philippe F.; Burton-Pye, Benjamin P.; Denden, Ibthihel; Kim, Eunja; Kerlin, William; German, Konstantin E.; Fattahi, Massoud; Francesconi, Lynn C.; Sattelberger, Alfred P.; et al Reactivity of HTcO<sub>4</sub> with methanol in sulfuric acid: Tc-sulfate complexes revealed by XAFS spectroscopy and first principles calculations. Dalton Transactions (2013), 42(13), 4348-4352.

27. Batsanov, S. S. Van der Waals Radii of Elements. *Inorg. Mater.* 2001, 37, 871-885.
28. Brese N.E., O'Keeffe M. *Acta Crystallogr., Sect. B.* 1991. Vol. 47, N 2. P. 192-197.
29. Brown I.D. *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model.* Oxford: Oxford University Press, 2002. pp. 278.
30. Rodriguez, Efrain E.; Poineau, Frederic; Llobet, Anna; Thompson, Joe D.; Seshadri, Ram; Cheetham, Anthony K. Preparation, magnetism and electronic structures of cadmium technetates. *Journal of Materials Chemistry* (2011), 21(5), 1496-1502.
31. Sarsfield, Mark J.; Sutton, Andrew D.; May, Iain; John, Gordon H.; Sharrad, Clint; Helliwell, Madeleine. Coordination of pertechnetate [TcO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> to actinides. *Chemical Communications* (2004), (20), 2320-2321.
32. Baturin, N. A.; German, K. E.; Grigor'ev, M. S.; Kryuchkov, S. V. Electronic, crystal and molecular structure of tetrakis( $\mu$ -acetato)ditechnetium(III) dipertechnetate(VII). *Koordinatsionnaya Khimiya* (1991), 17(10), 1375-83.
33. Spek A.. L. PLATON SQUEEZE: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* 2015. 71. 9–18.
34. Wang, Longsheng; Yin, Panchao; Zhang, Jin; Hao, Jian; Lv, Chunlin; Xiao, Fengping; Wei, Yongge  $\chi$ -Octamolybdate [MoV<sub>4</sub>MoVI<sub>4</sub>O<sub>24</sub>]<sup>4-</sup>: An Unusual Small Polyoxometalate in Partially Reduced Form from Nonaqueous Solvent Reduction. *Chemistry - A European Journal* (2011), 17(17), 4796-4801.
35. Lee, Hyun-Kyu; Kim, June-Hyun; Oh, Wonjin; Choi, Sang-June. Spontaneous reductive decomposition behavior of hydrogen permanganate in water for chemical decontamination of nuclear power plants. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (2018), 317(3), 1361-1366.

36. Dash, Sukalyan; Patel, Sabita; Mishra, Bijay K. Oxidation by permanganate: synthetic and mechanistic aspects. *Tetrahedron* (2009), 65(4), 707-739.
37. Alberto, R. In *Comprehensive Coordination Chemistry II*, McCleverty, J. A.; Mayer, T. J. (eds.). Elsevier, Amsterdam, 2003, vol. 5, chap.2.
38. R.H.Busey, R.B.Bevan, R.A.Gilbert. The heat capacity of potassium pertechnetate from 10 to 310 K. Entropy and Gibbs energy. Entropy of the aqueous pertechnetate ion. *J. Chem. Thermodyn.* 1972, 4( 1), 77-84
39. J.A. Rard, M.H. Rand, G. Anderegg, H. Wanner. *Chemical Thermodynamics of Technetium* – Amsterdam: Elsevier, 1999. page 200
40. P. Brown, B. Grambow, E. Curti, *Chemicals thermodynamics of Zirconium*. Edited by Federico J. MOMPEAN, Jane PERRONE, and Myriam ILLEMASSÈNE. OECD Nuclear Energy Agency, Data Bank, Issy-les-Moulineaux (France). 2005, p114.
41. Lawler, K. V.; Childs, B. C.; Mast, D. S.; Czerwinski, K. R.; Sattelberger, A. P.; Poineau, F.; Forster, P. M. Molecular and Electronic Structures of  $M_2O_7$  ( $M = Mn, Tc, Re$ ). *Inorg. Chem.* 2017, 56 (5), 2448–2458.

## **Опыт использования интеллектуальных алгоритмов для выделения табличной области в слабоструктурированных файлах Microsoft Excel**

Лебедев В. В.<sup>[1]</sup>

<sup>[1]</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской Академии Наук, г. Москва, Ленинский пр-кт, д. 31, стр. 4

**Аннотация.** В работе описана проблема нахождения границ табличной области в слабоструктурированных файлах Microsoft Excel, содержащих исходные данные для расчёта себестоимости продукции. Предложен путь решения указанной проблемы с помощью алгоритмов искусственного интеллекта. На основании особенностей искусственной нейронной сети Кохонена сделан вывод о целесообразности применения сети с подобной архитектурой для выделения табличной области.

**Ключевые слова:** электронные таблицы; классификация; искусственные нейронные сети; алгоритм Кохонена.

Данные, хранимые в электронном виде, могут представляться в различной форме, в том числе табличной. Для организации хранения табличных данных в электронном виде существует класс программ, называемый “табличные процессоры”. Подобное программное обеспечение (ПО) появилось в начале 1960-х годов [1]. В наше время табличные процессоры часто применяются в областях деятельности, связанных с экономикой и хозяйством (например, финансы, учёт и т.д.). По сведениям Стэна Либовица (Далласский университет, США), наиболее популярным среди проприетарных (т.е., требующих покупки лицензии на использование) табличных процессоров является Microsoft Excel [2].

Табличные процессоры осуществляют хранение слабоструктурированной информации. Некоторые особенности реализации электронных таблиц усложняют восприятие человеком и обработку компьютером содержащихся в таких таблицах данных. Например, вышеупомянутое ПО Microsoft Excel предоставляет возможность хранить отрывки текста большой длины в одной “ячейке” электронной таблицы. При этом длинный текст перекрывает соседние ячейки.

Пользователи могут злоупотреблять указанной возможностью MS Excel и вставлять в создаваемую электронную таблицу текстовые пояснения вместе с данными, представленными собственно в табличном виде. Оговоримся, что под данными “в табличном виде” понимается область из не менее чем двух граничащих друг с другом заполненных ячеек по горизонтали и вертикали. В таком случае конечный пользователь информации, для которого ячейки с текстовыми пояснениями не представляют интерес, вынужден искать табличную область вручную, визуально, тратя своё время. Описываемая проблема особенно актуальна в электронных таблицах, содержащих большие объёмы информации (т.е. с большим количеством заполненных строк и столбцов).

Необходимость выделять табличную область в подобных файлах возникает, в частности, во время подготовки калькуляционных материалов при расчёте себестоимости продукции. Данные, необходимые для расчётов (например, состав продукции, общие расходы т.д.) хранятся в разных структурных подразделениях и передаются экономистам в виде файлов – электронных таблиц. Составители таких файлов вставляют в ячейки длинные текстовые пояснения, однако экономистам для расчёта себестоимости нужны лишь данные, представленные в табличном виде (например, наименование составной части продукта и число таких частей). Область, содержащую

необходимую информацию, приходится искать вручную, что увеличивает время, затрачиваемое на расчёты.

Использование программного модуля для выделения табличной области позволило бы избежать дополнительных временных затрат и положительно сказалось бы на эффективности процесса расчёта себестоимости продукции.

Выделение табличной области в электронной таблице представляет собой задачу классификации. Необходимо определять, относится ли ячейка с определёнными координатами (или определённым индексом) к указанной области или нет. Выделение табличной области априори предполагает изучение взаимного расположения данных в ячейках относительно друг друга. Поэтому целесообразно выполнять проведение двух классификаций (по строкам и столбцам электронной таблицы) с последующим объединением результатов.

Классификация должна вестись на основе того, какая часть ячеек в строке или столбце электронной таблицы заполнена. Соответственно, необходима предварительная обработка исходного файла. В качестве примера обработки можно предложить составление дополнительного файла формата CSV той же размерности, что и рабочая область электронной таблицы. Строки и столбцы электронной таблицы при этом преобразовываются в векторы из чисел. Заполненным ячейкам электронной таблицы в CSV-файле соответствует число 1, а незаполненным – число 0. В дальнейшем в качестве входных данных используется составленный файл CSV. Вышеописанная обработка исходных данных может быть реализована с помощью пакета OpenPyXL для языка программирования Python [3].

Само выделение табличной области в файле – электронной таблице также выполняется с помощью программных средств. Классификация – это один из основных типов задач, решаемых алгоритмами искусственного

интеллекта, в т. ч. таким типом моделей машинного обучения, как искусственные нейронные сети (ИНС) [4].

Разбить исходный набор входных данных-векторов на два класса способны искусственные нейронные сети с различными архитектурами. Примерами таких архитектур ИНС могут служить многослойный перцептрон и свёрточная нейронная сеть. Перцептрон представляет собой совокупность взаимосвязанных “узлов”, в которых выполняются вычисления по определённым правилам, и является одной из наиболее простых архитектур. Свёрточная нейронная сеть позволяет принимать во внимание “визуальную” структуру исходных данных с помощью операции свёртки.

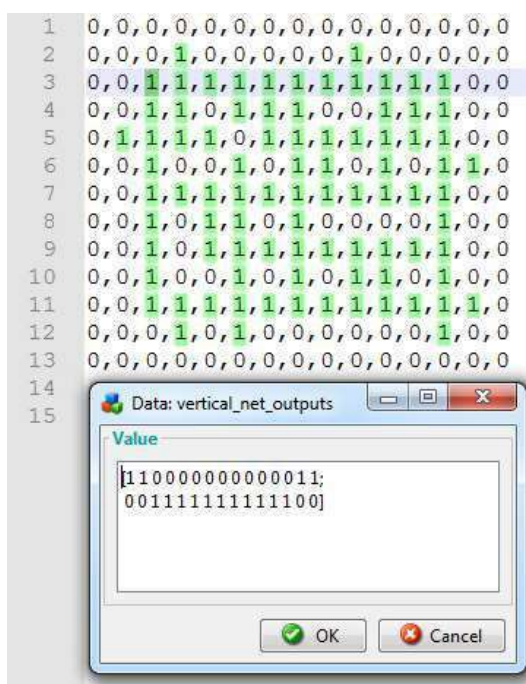
Обе вышеупомянутые архитектуры нейронных сетей перед использованием требуют обучения на данных, в которых явным образом указан верный класс. Напомним, в случае с описываемой задачей исходные данные должны быть разделены на два класса: “часть табличной области” и “не часть табличной области”. Таким образом, для выделения табличной области в файле MS Excel с помощью многослойного перцептрона, свёрточной нейронной сети и других ИНС, требующих указания правильных значений целевого параметра, сначала необходимо создать два обучающих набора (строки и столбцы Excel-файла) и выполнить их классификацию вручную. Этот же недостаток свойственен и ряду других алгоритмов машинного обучения, например, моделям линейной и логистической регрессии. Можно сделать вывод, что применение алгоритмов машинного обучения, требующих обучения на предварительно классифицированных данных, не является лучшей альтернативой для решения поставленной задачи.

Однако не все алгоритмы машинного обучения требуют указания “правильных ответов” перед началом работы. Некоторые алгоритмы используют неизменённые, неразмеченные исходные данные и проводят классификацию на основании внутренней структуры входных векторов. В



частности, по такому принципу работает алгоритм Кохонена, который используется в качестве математического обеспечения одноимённой искусственной нейронной сети [5]. Алгоритм предусматривает инициализацию  $k$  векторов со случайными весовыми коэффициентами, где  $k$  – число классов, на которые требуется разбить входные данные. Далее производится расчёт расстояний между каждым входным вектором и каждым вектором весов. Наконец, компоненты вектора весовых коэффициентов, расстояние до которого минимально, изменяются по определённому правилу.

Правильность выбора способа решения задачи проверяется с помощью языков программирования и сред разработки. Библиотечные реализации алгоритма Кохонена и нейронной сети Кохонена имеются, в том числе, в Python (пакет SimpSOM) и MATLAB (функция `selforgmap`). Автором статьи был подготовлен CSV-файл, имитировавший частично заполненную электронную таблицу Excel с рабочей областью 13 строк \* 15 столбцов (принцип составления CSV-файла см. выше). Данные из этого файла использовались в качестве входов алгоритма Кохонена в среде MATLAB. Работая с векторами-столбцами и векторами-строками, алгоритм без ошибок отнёс строки и столбцы, в которых располагалась симитированная табличная область, к одному классу. Преимущественно незаполненные векторы, содержавшие аналоги текстовых пояснений, получили метку другого класса. Файл и пример классификации столбцов показаны на рисунке 1. В дальнейшем алгоритм испытывался на входных данных, полученных из настоящих Excel-файлов; во всех случаях разбиение на классы соответствовало ожидаемому.



1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0
4	0	0	1	1	0	1	1	1	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0
5	0	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0
6	0	0	1	0	0	1	0	1	1	0	1	0	1	0	1	1	0	0	0
7	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0
8	0	0	1	0	1	1	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
9	0	0	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0
10	0	0	1	0	0	1	0	1	0	1	0	1	1	0	1	0	0	0	0
11	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0
12	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14																			
15																			

Data: vertical\_net\_outputs

Value

[110000000000011;  
001111111111100]

OK Cancel

**Рисунок 1.** Пример CSV-файла, имитирующего частично заполненную таблицу Excel, и результат классификации столбцов

Таким образом, алгоритм Кохонена может быть использован для выделения области с табличными данными в слабоструктурированных файлах Microsoft Excel, содержащих данные для расчёта себестоимости. В перспективе представляется целесообразным создание программного модуля, который бы осуществлял предварительную обработку исходного файла, реализовывал собственно классификацию ячеек файла с помощью алгоритма Кохонена и возвращал либо координаты табличной области, либо саму область целиком в исходном виде.

### Список используемой литературы

1. Power, D. J. *A Brief History of Spreadsheets* [Электронный ресурс] // Decision Support Systems Resources, 2002.
2. Stan J. Liebowitz, Stephen E. Margolis. *Winners, Losers & Microsoft: Competition and Antitrust in High Technology* (chapter 8). – Oakland: The Independent Institute, 2001.

3. Gazoni E., Clark C. *openpyxl - A Python library to read/write Excel 2010 xlsx/xlsm files* [Электронный ресурс] // OpenPyXL, 2010.
4. Хайкин С. Нейронные сети: полный курс, 2-е изд. – М.: ООО “И. Д. Вильямс”, 2008. – 1103 с.
5. Kohonen T. *Self-Organizing Maps*. – New York: Springer Science & Business Media, 2001. – 501 с.

**Исторические аспекты биоремедиационных технологий очистки подземных вод с загрязнением тяжелыми металлами и радионуклидами**  
Попова Н.М.

*Введение*

Основные события в истории человечества в значительной степени были связаны с технологиями. Повышение осведомленности о сельском хозяйстве и металлообработке вывело человечество из каменного века, а в девятнадцатом веке промышленная революция способствовала урбанизации и автоматизации производств. Двадцатый век, несомненно, был эпохой химии и физики, породившей огромную промышленную деятельность, такую как нефтехимия, фармацевтика, удобрения, атомная энергия и термоядерный синтез. Однако не может быть никаких сомнений в том, что глубокое понимание основ жизненных процессов, достигнутое во второй половине двадцатого века, обеспечит доминирование биологии и связанных с ней технологий.

Безусловно, научные революции приводят к социальным изменениям. В настоящее время влияние новых биологических разработок должно восприниматься не только меньшинством (учеными), но и обществом во всех аспектах для сохранения интереса к научным разработкам, а также для искоренения околonaучных мифов, являющихся следствием отсутствия информации. Все более важно обеспечить широкое понимание того, что такое биотехнология, и, особенно, какими будут последствия принятия или отклонения новых технических инноваций. Несомненно, биотехнологию можно рассматривать как самую инновационную науку, свидетелем которой было человечество.

Нет никаких сомнений в том, что современная биология является самой разнообразной из всех естественных наук, демонстрируя ошеломляющее множество субдисциплин: микробиология, анатомия растений и животных, биохимия, иммунология, клеточная биология, молекулярная биология, физиология растений и животных, морфогенез, систематика, экология,

генетика и многое другое. Растущее разнообразие современной биологии произошло, в основном, из послевоенного введения в биологию других научных дисциплин, таких как физика, химия и математика, которые сделали возможным описание жизненных процессов на клеточном и молекулярном уровне. За последние два десятилетия за открытия в этих областях исследований было присуждено более 20 Нобелевских премий.

Важно отметить тот факт, что достижения биотехнологии вносят большой вклад в мировую экономику, влияя на сферы здравоохранения, продовольствия и энергетики, сельского и лесного хозяйства, а также способны решать вопросы в области экологии и природопользования, экологической безопасности.

С середины XX столетия многие страны, ведущие разработки в области ядерной энергетики столкнулись с проблемой ядерных отходов. Для избавления от твердых РАО были использованы подземные хранилища или могильники, хранение жидких отходов осуществлялось как в специализированных контейнерах, так и в открытых бассейнах, изолированных от нижележащих грунтовых вод. Учитывая давность большинства сооружений, учёные с восьмидесятых годов были озабочены проблемой нарушения целостности конструкций, содержащих радиоактивных отходы. Попадание радионуклидов в окружающую среду является существенной проблемой, которую не всегда возможно решить физико-химическими методами (барьерными, сорбционными и др.). При невозможности очистных мероприятий или их высокой стоимости, была рассмотрена возможность удаления загрязнителей при помощи биологических процессов.

Направление исследований и практической деятельности по решению экологических проблем, с использованием биотехнологических процессов, объектов и продуктов - это экологическая биотехнология. Экобиотехнология разрабатывает и применяет методы очистки сточных вод, переработки

органических отходов, биоремедиации водоемов, почв, вод и осадков, восстановления плодородия земель, получения и модификации "экологических" материалов, предотвращения коррозии и повреждений, вызванных живыми организмами, а также методы мониторинга и индикации.

Биоремедиация – это отрасль экологической биотехнологии, используемая для восстановления, устранения или локализации опасных отходов при помощи живых организмов (бактерий, грибов, растений). Биоремедиационные подходы могут быть применимы для очистки почв, грунтовых, наземных и сточных вод.

### *Историческое развитие биотехнологии*

Биотехнология получила активное развитие с 70-80х гг. прошлого века, однако ее методы были известны задолго до оформления самой науки в отдельную отрасль. Возвращаясь к истокам человеческой цивилизации, стоит отметить, что именно производство пищи послужило стимулом к развитию общества. Первоначально речь шла о простейших сельскохозяйственных технологиях, вроде культивирования злаковых культур, однако с течением времени люди перешли к таким биотехнологическим процессам, как брожение. Так, шумеры и вавилоняне начали пить пиво уже к 6000 году до нашей эры. Закваску стали использовать египтяне для хлебопечения к 4000 г. до н.э.

Однако вместе с развитием цивилизации общество столкнулось с проблемой загрязнения окружающей среды. Воды Тибра стали не пригодны к использованию, что привело к созданию знаменитого акведука около 400-500 лет до н.э. для снабжения местного населения чистой водой. Также для удаления нечистот были созданы сточные каналы до моря. В средние века человечество также страдало от загрязнения городов и окружающих водоёмов. В 1388 году в Англии был принят первый закон об охране питьевой воды, что было вызвано значительным загрязнением Темзы. Таким образом, даже без научных обоснований биотехнология была применима на практике. Данный

этап развития науки называют древним, доисторическим или доклассическим. Этот период (около 8000 тысяч лет в совокупности: от 6000 тыс. лет до н.э. по 19-20 век н.э.) в истории биотехнологии также называют *эмпирическим*.

Сами микроорганизмы были впервые обнаружены в 17 веке Антоном ван Левенгуком, который разработал простой микроскоп, а их ферментативную способность доказал Пастер ( между 1857 и 1876 годами), которого называют отцом биотехнологии. Эмпирические наблюдения за развитием такого заболевания, как оспа, позволили Э.Э. Дженнеру разработать и применить первую в мире вакцину от вируса человеческой оспы на основе коровьей (1796-1798 гг.). С 18 века и открытий Менделя начинается классический период развития биотехнологии, который также называют *этиологическим*.

В этот период активно шли споры химиков и биологов о сущности процессов брожения. Ученые долгое время не знали, что именно превращает сахар в спирт. Хотя уже в 1802 году французский химик Луи Жак Тенар (1777–1857) отметил активность дрожжей при брожении, но к биологической технологии этот процесс относиться с этим открытием не стал. Сам процесс спиртового брожения впервые описал и обосновал Луи Пастер, занимавшийся этим вопросом с 1857 года, заложив тем самым научную основу для виноделия. В 1866 году им была опубликована работа "Исследования о вине". Прения относительно сути брожения проходили между Пастером и немецким химиком Юстасом Либихом (1803–1873). Либих считал, что это чисто химический процесс, считая органические вещества катализаторами. Одновременно с Либихом, процесс изучал и Кютцинг, обратив внимание на дрожжевую пленку на поверхности раствора и разделив химический процесс окисления спирта и органический процесс брожения. Однако в связи с доминирующим в то время химическим подходом, его работы были забыты [1]. К 1861 году Пастер показал, что образование спирта, глицерина и янтарной кислоты при брожении может происходить только в присутствии

микроорганизмов, часто специфичных. Луи Пастер доказал, что брожение - это процесс, тесно связанный с жизнедеятельностью дрожжевых грибов, которые питаются и размножаются за счет бродящей жидкости. Механизм бактериального брожения и его результат открыл Карл Нейберг в 1912 году.

Еще одной заслугой Пастера считают активное развитие иммунологии, к которому он приступил после публикации в 1876 году работы Роберта Коха «Этиология сибирской язвы». Также Пастеру принадлежит еще одно достижение: доказательство невозможности самозарождения бактериальной жизни из воздуха. Таким образом, была доказана необходимость стерилизации.

1869 год известен открытием “нуклеина”, который выделил И.Ф. Мишер в 1869 году. Он определил наличие в составе азота и фосфора, а также наличие у вещества кислотных свойств, вследствие чего оно получило название нуклеиновая кислота. Исследования проводились в холодных замковых помещениях, где располагалась лаборатория Мишера, что также оказало влияние на это открытие - известно, что с повышением температуры стабильность структуры нуклеиновых кислот нарушается. До 20 века многие полагали, что нуклеиновые кислоты никакого отношения к информации не имеют, более того, до 1933<sup>1</sup> года считалось, что ДНК есть только у животных, а растительные клетки несут РНК. Русским ученым удалось изменить эту концепцию [57], а также доказать наличие нуклеиновых кислот у бактерий. Дальнейшее преобразование знания о молекуле ДНК и выявление ее сути произошло в 1944 году, в результате эксперимента Освальда Эвери, Колина Маклауда и Маклина Маккарти по трансформации бактерий. Нуклеотидный состав ДНК был расшифрован Э. Чаргаффом в 1949-1951 г., а двухцепочечная структура - 1953 году Ф. Криком и Д. Уотсоном.

В 1897 году немецкий биохимик Эдуард Бухнер (1860–1917) и его старший брат бактериолог Ганс Бухнер (1850–1902) для получения

---

<sup>1</sup> Открытия, произошедшие после 1933 года, принадлежат *Биотехническому периоду* биотехнологии.



биохимических препаратов тщательно растерли дрожжи, для сохранения дрожжевой вытяжки использовали сахар как консервант. К удивлению, оказалось, что разрушенные дрожжевые клетки сбраживают сахар ничуть не хуже живых дрожжей. Так ученые открыли бесклеточное брожение и выявили ферментативность процесса. За это открытие Эдуард Бухнер в 1907 году, через пять лет после смерти своего брата, был удостоен Нобелевской премии по химии.

Открытие вирусного заболевания на примере табачной мозаики принадлежит Д.И. Ивановскому в 1892 году. Ивановский пытался рассмотреть вирусы в световой микроскоп, однако возможность увидеть вирусы появилась лишь в 1939 году после изобретения электронного микроскопа (1931-1932 гг.). М.В. Бейеринк - голландский микробиолог, повторил опыты Ивановского в 1898 году (хотя ссылаясь и опровергал работу А. Майера, так что его исследование шло параллельно экспериментам Ивановского), путем фильтрации через фильтр с мельчайшими для того времени порами и выявив неклеточную природу патогена. Что интересно, Мартин Бейеринк является первооткрывателем азотфиксирующих бактерий-симбионтов (1888), свободноживущих аэробных азотфиксаторов рода *Azotobacter* (1901), сульфатредуцирующих бактерий *Spirillum desulfuricans* и самого процесса сульфатредукции. Также он разработал метод накопительных культур, широко применяемый для выделения определенных групп микроорганизмов перед непосредственным выделением чистых культур [58]. В России параллельное изобретение элективных сред, по принципу избирательного развития микроорганизмов, принадлежит С.Н. Виноградскому (1888 г.).

Развитие науки способствовало развитию технологии, являясь предпосылкой промышленной революции. Однако у развития промышленности имелись и свои минусы: загрязнение окружающих водоёмов, помимо органических отходов, стало дополняться ещё и химическими. К 19 веку многие реки, окружающие крупные города, стали не

только непригодны для питья, но и небезопасны, ввиду активного развития патогенных микроорганизмов. В связи с этим в 1891 году Ф. Ф. Эрисман занялся разработкой санитарных вопросов водопровода и канализации в Москве, что также заключалась в построении первой санитарно-эпидемиологической станции [2].

Термин биотехнология как совокупность технологических процессов с использованием биотехнологических систем – живых организмов и компонентов живой клетки, был введен в 1917 году Карлом Эреки. Хотя первый патент в области биотехнологий был получен более чем за двадцать лет до этого события - Дз. Такамина предложил способ ферментирования растительных отходов диастазой. Сам фермент, вернее, смесь ферментов, способных расщеплять крахмал до мальтозы, был открыт в 1833 году А. Пайеном.

С начала 20 века биотехнологии получили широкое развитие не только в области пищевой промышленности, брожение и микробный синтез способствовали интенсивному развитию фармацевтической промышленности, стало возможным производство антибиотиков, пищевых концентратов, а также осуществление контроля за ферментацией продуктов растительного и животного происхождения, что, несомненно, важно для обеспечения продовольствием.

Первый антибиотик был открыт в 1928 году А. Флеммингом, до промышленных масштабов открытие было развито учеными из Оксфорд, Говардом Флори и Эрнстом Чейном в 1940-1943 году. Массовое производство антибиотиков, налаженное в США и СССР, позволило снизить количество жертв Второй мировой войны. Так, уже в 1940-х годах для массового культивирования микроорганизмов применялись сложные инженерные методы, чтобы исключить контаминирующие микроорганизмы, например при выращивании антибиотиков, аминокислот, органических кислот, ферментов, стероидов, полисахаридов, вакцин и моноклональных антител.

Вместе с тем, к началам экологической биотехнологии, то есть отрасли науки, направленной на решение экологических проблем, относят не только водоочистные сооружения и канализации, распространяемые с конца 19 века, но и очистные сооружения для сточных вод: очистные пруды (отстойники) и поля орошения. Отстойники служили для осаждения твердых частиц, ил затем утилизировался. Поля орошения в России в 20 веке использовали для очистки муниципальных стоков (Люблинская станция аэрации), а первое применение технологии в нашей стране было в 1890 года на сахарных заводах. Несмотря на то, что уже существовали химические способы очистки вод: коагуляция, флокуляция, нейтрализация и окисление стоков, сочетание механической и биологической очистки было наиболее эффективно. Биоочистка сточных вод была предложена ещё в 1865 году А. Мюллером, его метод заключался в способности бактерий к "использованию органически связанной энергии" и был, использован на заводах по производству свекловичного сахара. Так началось использование биоремедиационных технологий, а сам термин "биоремедиация" появился в литературе гораздо позже, в 1987 [3].

Развитие биоремедиационных технологий в области очистки сточных вод проходило от капельного фильтра, где бактерии закреплялись на песчаном носителе, и биопрудов со взвешенными микроорганизмами до биоочистки активным илом с системой аэрации и анаэробного сбраживания. Системы с рециркуляцией активного ила многократно ускоряют очистные процессы. В то же время, известно, что большинство доступных микроорганизмов обладают ферментативной способностью, в связи с чем анаэробный метод является экономически рентабельным. Метантенки - сооружения для переработки осадков отстойников в анаэробных условиях микроорганизмами с выделением метана - стали промышленно применяться в Германии, Великобритании, США и СССР в 1920-е годы. Особенностью всех перечисленных методов является случайность их открытия, и затем уже более осознанное их использование. В настоящее время применяется комбинация

перечисленных систем, включая компостирование, для наиболее тщательной переработки сточных вод. Принципиальных изменений методики не претерпевают, их развитие направлено на снижение затрат и обеспечение условий для повышения интенсивности процессов и качества очистки.

Также стоит отметить, что наука шагнула далеко вперёд благодаря открытию ДНК в виде двойной спирали Дж. Уотсона и Ф. Крика (Р. Франклин) в 1953 году. Это событие начинает современный этап развития биотехнологии. Существует еще одна классификация, по которой период с 1933 по 1972 годы относятся к *биотехническому*, а современный этап имеет название *геннотехнического* вследствие возможности редактирования генома и создания трансгенных организмов. Первую рекомбинантную генетическую структуру получил П. Берг из фрагмента ДНК вируса ОВ40 и бактериофага  $\lambda$  с галактозным опероном *E. coli*, в 1972 году. Современные исследования, направленные на изучение бактериальных сообществ и направленную биоочистку были бы невозможны без открытия полимеразной цепной реакции (ПЦР) Кери Муллисом в 1983 году. Секвенирование - определение нуклеотидной последовательности - для ДНК было открыто в 1977 году Ф. Сенгером, до 1985 года эксперименты над 16S рРНК бактерий вел Карл Вёзе. Он же предложил использовать этот ген в качестве молекулярных часов и филогенетических исследований. В настоящее время лаборатории применяют методы высокопроизводительного (высокоэффективного секвенирования - Hi-Seq), позволяющего идентифицировать большинство организмов сообщества до рода.

С середины прошлого столетия проблемы антропогенного влияния на окружающую среду достигли глобальных масштабов: загрязнение биосферы радионуклидами, тяжелыми металлами и другими токсичными химическими соединениями особенно усилилось во время холодной войны. Также с увеличением потребительской способности и расширением автомобильного производства увеличились добыча и потребление нефти, что сопровождалось

авариями и разливами. В России ежегодные проливы нефти оцениваются в 1-2 млн т. [2]. Решением проблемы нефтяного загрязнения занялись многие учёные по всему миру, но первым бактерию рода *Pseudomonas*, способную к переработке нефтепродуктов, выделил и трансформировал А. Чакрабартти в 1971 году [6]. В то время было известно о существовании четырёх видов бактерий, метаболизирующих нефть, из-за их конкуренции на участке разлива эффективность его переработки снижалась. Гены, необходимые для разложения нефти, могли передаваться путем горизонтального переноса генов. Путем переноса всех четырёх генов в плазмидах в одну бактерию был создан уникальный организм, теперь называемый *Pseudomonas putida*, способный потреблять более двух третей составляющих топливной смеси, причём с гораздо более высокой скоростью.

Загрязнение почв, грунтовых и поверхностных вод, а также донных осадков стало серьёзной проблемой в последние несколько десятилетий. С развитием атомной энергетики возникла проблема утилизации радиоактивных отходов, и первыми захоронениями были пруды-отстойники с водопором для жидких РАО, а также складирование отходов в почве. Данные захоронения не были должным образом защищены от воздействия естественных процессов, трансформирующих ландшафт, вследствие чего происходила утечка загрязнения и его распространение по системе грунтовых вод и в окружающих породах. Распространение отходов сельского хозяйства и промышленности также приводит к загрязнению водоемов и почв, снижая их плодородие и приводя к попаданию токсичных химических соединений в продукты питания.

Обезвреживание и нейтрализация опасных соединений в природных средах - основа ремедиационных процессов (ремедиация - направление научной и практической деятельности, ориентированной на восстановление качества загрязненных почв, экосистем) [2]. Любое преобразование или удаление загрязняющих веществ из окружающей среды организмами считается биоремедиацией [9]. Исследования в области биологической

ремедиации (биоремедиации) стали развиваться с 70-80 годов прошлого века. Конечная цель воздействия - полное удаление загрязнения и установление устойчивой экосистемы.

Первое упоминание в литературе технологии биоремедиации было в 1987 году [7]. Первоначально технология была применима для удаления различных растворителей, полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и полихлорированных бифенилов (ПХБ). Ближе к концу тысячелетия была обнаружена способность микроорганизмов к взаимодействию с тяжелыми металлами и радионуклидами и их трансформации из одной химической формы в другую путем изменения степени окисления путем добавления (восстановление) или удаления (окисление) электронов. В некоторых стратегиях биоремедиации растворимость преобразованного металла или радионуклида увеличивается, тем самым увеличивая подвижность загрязнителя и позволяя легче вымывать его из твердой или полужидкой среды. Для водных систем более актуален обратный процесс, когда металл или радионуклид под воздействием микробных процессов может выпадать в осадок из раствора, что и приводит к иммобилизации.

Одной из причин развития биоремедиации в области удаления радионуклидов и тяжелых металлов была необходимость уменьшить распространение радиоактивных загрязнений в результате аварии на Чернобыльской АЭС (1986), а также в результате разрушения отстойников отработанного топлива и переработанной руды (шлама). Кроме того, широкое использование радиоактивных материалов в исследовательских и опытно-конструкторских, биомедицинских и промышленных объектах привело к накоплению большого количества радиоактивных отходов. Большинство радиоактивных отходов производится атомными электростанциями, на которые приходится около 95% радиоактивности, генерируемой из всех источников [8]. В окружающей среде даже небольшая концентрация радионуклидов может оказывать воздействие в течение длительного периода

времени из-за их длительного периода полураспада. В результате влияние радионуклидных загрязнителей со временем растет. Обычно встречающиеся радионуклиды включают кобальт-60 ( $^{60}\text{Co}$ ), плутоний-239 ( $^{239}\text{Pu}$ ), радий-226 ( $^{226}\text{Ra}$ ), радон-222 ( $^{222}\text{Rn}$ ), технеций-99 ( $^{99}\text{Tc}$ ), торий-232 ( $^{232}\text{Th}$ ) и уран-238 ( $^{238}\text{U}$ ). Однако типичными радионуклидами, производимыми в ядерных реакторах путем расщепления элементарных атомов, являются таллий-201 ( $^{201}\text{Tl}$ ), иридий-192 ( $^{192}\text{Ir}$ ), цезий-137 ( $^{137}\text{Cs}$ ) и стронций-90 ( $^{90}\text{Sr}$ ), которые имеют более длительный период распада. Кроме того,  $^{238}\text{U}$  распадается с образованием  $^{226}\text{Ra}$ , период полураспада которого составляет 1600 лет. Как известно, отравление радиоактивными веществами даже в малом количестве может привести к фатальным последствиям, а также вызвать генетические нарушения у последующих поколений.

#### *Виды биоремедиации, их преимущества и недостатки*

На основе способов удаления загрязнений существует два основных метода биоремедиации:

1. Биоремедиация *in situ*
2. Биоремедиация *ex situ*.

Биоремедиация *in situ* - это применение биоремедиационных технологий непосредственно на загрязненной местности, без изъятия почв или вод. Биоремедиация *ex situ* применяется в том случае, если возможен перенос содержимого загрязненного участка и его последующая обработка (например, в камерах обработки / грунтовых кучах или биореакторах). Биоремедиация *in situ* может применяться в ненасыщенной зоне<sup>2</sup> (например, биовентиляция) или в насыщенных почвах<sup>3</sup> и грунтовых водах. В рассматриваемом исследовании интерес представляет биоремедиация подземных вод в связи с технологической сложностью воздействия на перемещающееся загрязнение в пределах водоупорных слоев. Для длительного воздействия на

---

<sup>2</sup> Часть подповерхностного слоя, которая находится над уровнем грунтовых вод.

<sup>3</sup> Насыщение почв водой.



радионуклидное загрязнение в системе подземных вод применима технология биоремедиации со стимулированием естественной микробиоты. Естественная биоремедиация является самой простой: ничего не добавляется к поверхностным почвам или подповерхностным водоносным горизонтам, но проводится мониторинг, чтобы гарантировать, что загрязняющие вещества исчезают в результате действия микробов, а не из-за разбавления или миграции загрязнителя [9]. Биоремедиация металлов микроорганизмами, в частности, путем восстановления металлов до менее токсичных или нетоксичных валентных состояний, стала применяться в последние 30 лет. Тогда же начали находить микроорганизмы, которые могут восстанавливать хром (VI) до менее опасного хрома (III), селенат до селенита и даже уран (VI) до урана (IV). Также, по сообщениям С. Litchfield, сульфатредукция двадцать лет назад была малоизученным процессом, хотя на данный момент этот микробный процесс играет большую роль в удалении токсичных серосодержащих соединений, в основном, сульфатов.

Существует два основных типа биоремедиации *in situ*: естественная и усиленная. Оба основаны на естественных процессах разложения загрязняющих веществ с добавками органических веществ или без [11]. Добавление дополнительных веществ способно стимулировать развитие конкретных физиологических групп микроорганизмов (биостимуляция), выбор которых зависит от преобладающего типа загрязнения. Внесение в подземные воды дополнительных микроорганизмов (биоаугментация), более приспособленных к переработке конкретного загрязнителя, применяется реже биостимуляции ввиду способности аборигенных сообществ к подавлению добавленных бактерий. Скорость и степень удаления загрязняющих веществ варьируются в зависимости от загрязняющего вещества, вызывающего озабоченность, и характеристик конкретного участка. Существует ряд факторов, которые влияют на скорость удаления, например, распределение загрязняющих веществ, а также их концентрация; состав аборигенных



микробных популяций, их численность и кинетика реакций; стоит учесть и такие параметры, как pH, Eh, поступление питательных веществ и температуру. Бактерии способствуют проведению окислительно-восстановительных реакций, при помощи которых происходит превращение и разложение веществ-загрязнителей до более простых форм, т.е. их удаление из загрязненных сред (почва, воздух или грунтовые воды). Бактерии могут использовать разные акцепторы (окисленные соединения) и доноры электронов (восстановленные соединения) в трех основных процессах - аэробное дыхание, анаэробное дыхание и ферментация. Все перечисленные процессы могут быть осуществимы аборигенным микробным сообществом, и разложение загрязняющих веществ может происходить через прямой метаболизм, кометаболизм или абиотические преобразования, которые могут быть результатом биологической активности. В основном, ограничения метода связаны с очисткой почвенных участков в связи со слабой проницаемостью почвенного слоя и необходимостью аэрации или инъектирования газов для создания анаэробных условий (при биовентиляции).

Другой вид биоремедиации - воздействие *ex situ*, то есть с изъятием загрязненных почв или вод. Вынутый грунт и жидкости обрабатываются непосредственно в построенных контейнерах или в контролируемой среде, то есть в биореакторах. Преимущество биореакторов в том, что их можно использовать для обработки твердых, жидких или газообразных загрязнителей. И стоит помнить, что не во всех биоремедиационных воздействиях участвуют бактерии; растения также стали применимы в качестве концентраторов или метаболитаторов (или и того, и другого) различных соединений. Установлено, что растения (в особенности представители водорослей - спирулины [10]) особенно полезны для концентрирования тяжелых металлов, что облегчает сбор и удаление этих загрязнителей. Методы *ex situ* могут быть быстрее, проще в контроле

и использовании для обработки более широкого спектра загрязнителей и типов почв, чем методы *in situ*. Мониторинг при изъятии загрязненных участков будет непрерывным, очищенные почвы могут быть возвращены на исходное место. Отрицательной стороной метода является сложность удаления больших объемов почв и вод из среды, а также необходимость транспортировки, хранения и переработки этих объемов. Также требуется значительная технологическая база и обученный персонал для проведения очистных работ.

Технология биоремедиации *in situ* изначально разрабатывалась как менее затратная и более эффективная альтернатива стандартным методам откачки и очистки, используемым для очистки водоносных горизонтов и почв, загрязненных органическими химическими веществами (например, топливными углеводородами, хлорированными растворителями), но с тех пор расширилась в области очистки от взрывчатых веществ, неорганических веществ (например, нитратов, нитритов, сульфатов) и токсичных металлов (например, хрома). Это лучший метод очистки загрязненной окружающей среды во многом из-за его экономичности и возможности применения безвредных микроорганизмов и отходов производств для разложения химикатов. Таким образом, для очистки территорий, акваторий или подземных вод оптимальным является применение именно технологии *in situ* биоремедиации.

#### *Развитие и применение in situ биоремедиации*

Радионуклиды и тяжелые металлы в окружающей среде представляют собой серьезную проблему для здоровья человека и окружающей среды. Десятилетия ядерной деятельности оставили в наследство загрязнение окружающей среды радионуклидами и сопутствующими загрязнителями (нитраты, сульфаты, продукты распада). Повышенные концентрации урана и других радионуклидов присутствуют на горнодобывающих и обогатительных участках, на участках, где обрабатывалась урановая руда и где обогащался

уран. Это загрязнение потенциально представляет собой неконтролируемый источник радиации, и поэтому регулирующие органы могут потребовать устранения его до приемлемого уровня. Подобно катастрофе на АЭС Три-Майл-Айленд в 1979, Чернобыльской катастрофе 1986 года, ядерная катастрофа Фукусима-1 в 2011 году также нанесла ущерб окружающей среде: большое количество радиоактивных отходов попали в окружающую среду, при контакте с которыми население подвергается воздействию, что может вызвать серьезные опасные для жизни расстройства [8]. Биоремедиация не предполагает длительного контакта человека, проводящего очистку и мониторинг, с загрязнением. Микроорганизмы обладают эндогенными генетическими, биохимическими и физиологическими свойствами, которые делают их идеальными агентами для восстановления загрязняющих веществ в почве и грунтовых водах. Были предприняты попытки разработать нативные или генно-инженерные (ГМ) микробы для устранения загрязнителей окружающей среды, включая радионуклиды (отбор штаммов микроорганизмов *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Shewanella*, etc). Микробная биоремедиация может влиять на растворимость, биодоступность и подвижность радионуклидов. Биоремедиация подземных вод *in situ* стала одной из самых широко применяемых технологий обработки загрязненных участков из-за относительно невысокой стоимости, адаптивности для конкретных условий и эффективности при правильной реализации [12].

Впервые *in situ* биоремедиацию как технологию очистки территорий применили в 1972 году для ликвидации последствий разливов трубопровода Sun Oil в Эмблере, Пенсильвания. Технологическое воздействие заключалось в отборе грунтовых вод, добавлении кислорода и питательных веществ, и рециркуляция полученного раствора через подповерхностный слой [13]. Аэробная биологическая обработка или окисление комплексных органических загрязнителей получила широкое распространение в 1970-х и 1980-х годах и использовались для ликвидации крупномасштабных аварий с утечками

углеводородов. Еще один аспект, повлиявший на распространение метода - способность биоочистных технологий к восстановлению хлорированных растворителей в грунтовых водах. В 1997 году ученые выделили *Dehalococcoides ethenogenes* strain 195, первый известный организм, который способен полностью дехлорировать общий загрязнитель грунтовых вод перхлорэтен (PCE, также известный как тетрахлорэтен) [14]. Дальнейшие исследования показали, что некоторые родственные бактерии, все в настоящее время называемые штаммами *Dehalococcoides mccartyi* [15], обладали способностью частично или полностью дехлорировать PCE и родственные хлорэтены. Были проведены биоаугментационные воздействия на подземные воды ряда демонстрационных объектов в США в конце 1990-х - начале 2000-х годов (подробнее см. EPA). Метод аэробной биоремедиации показал свою эффективность для удаления органических и хлорорганических соединений, но, начиная с 1995 года, стали изучать и применять технологии анаэробной микробной ремедиации.

Анаэробный механизм биоремедиации предполагает использование загрязнителей в качестве акцептора электронов и требует добавления донора электронов (в разных исследованиях применялись сахара, ацетат, спирт и др.). Анаэробный метаболизм включает в себя такие процессы, как ферментация, метаногенез, редуccionное дехлорирование, сульфато- и железоредукция, а также денитрификация. Применяется как в случае комплексных загрязнений, так и при превышении ПДК по азотным, серосодержащим загрязнителям или при попадании в среду тяжелых металлов и радионуклидов.

Все металлы, независимо от того, являются ли они незаменимыми или несущественными для живых организмов, могут проявлять токсические эффекты при повышенных концентрациях. Токсичность металлов для организма можно определить как способность металла оказывать негативное воздействие на живые организмы, что зависит от биодоступности металлов [30]. Угроза тяжелых металлов здоровью человека и животных усугубляется

их долгосрочным сохранением в окружающей среде. Например, Pb, один из самых стойких металлов, способен сохраняться в почве 150–5000 лет. А бионакопление радионуклидов после аварии на ЧАЭС (в особенности радиоактивного цезия) в рыбе в результате привело к таким концентрациям, которые в некоторых случаях значительно превышали допустимые уровни для потребления [33]. Некоторые второстепенные элементы (к примеру, As, F, Cd, Hg и Pb) чрезвычайно токсичны для биоты даже при очень низких концентрациях [31]. Токсичность металлов усиливается в кислой среде и экосистеме с дефицитом питательных веществ [32].

Металлы нельзя напрямую “уничтожить” с помощью технологий биоремедиации. Скорее микробы могут удалить растворенные металлы из раствора путем восстановления их до более нерастворимого валентного состояния или сорбции. Иммобилизация снижает подвижность загрязняющих веществ за счет изменения физических или химических характеристик загрязнителя, вызывая его выпадение в осадок из раствора или его поглощение почвой. Более того, микроорганизмы могут мобилизовать неорганические соединения посредством автотрофного и гетеротрофного выщелачивания, хелатирования микробными метаболитами, метилирования и окислительно-восстановительных преобразований [12]. Механизмы удаления металлов и радионуклидов с использованием соответствующих микробов включают биосорбцию, биоаккумуляцию, биоосаждение и биовосстановление (подробнее о механизмах см. [56]). Микробное изменение окислительно-восстановительного состояния загрязняющих веществ или оксидов железа и марганца, которые связывают большинство тяжелых металлов, могут сделать металлы и металлоиды менее растворимыми. Одним из первых применений биоремедиации металлов *in situ* было микробно-индуцированное восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного [16].

В 1977-79 году русскими исследователями была изучена устойчивость некоторых микроорганизмов к токсическому воздействию хрома и была

выявлена способность бактерий рода *Pseudomonas spp.* к редукции этого металла [17, 18]. Впоследствии было открыто множество бактерий, способных к восстановлению Cr (VI) до Cr (III) как части механизма устойчивости к Cr (VI) [19, 20]. Дальнейшие исследования подтвердили, что разные бактерии способны восстанавливать Cr (VI), включая *Escherichia coli* [21], *Pseudomonas putida* [22], *Desulfovibrio sp.* [23], *Bacillus sp.* [24], *Shewanella sp.* [25], *Arthrobacter sp.* [26], *Streptomyces sp. MC1* [27] и *Microbacterium sp. CR-07* [28]. Принимая во внимание, что нерастворимость Cr (III) способствует его осаждению и удалению, биотрансформация Cr (VI) в Cr (III) рассматривается как альтернативный процесс обработки отходов загрязненных Cr (VI) (другие методы удаления Cr: химическое осаждение, окисление/восстановление, ионный обмен, фильтрация, использование мембран, испарение и адсорбция на активированном угле, квасцах, каолините и золе[16]), [29].

В случае Чернобыля было проведено очень мало исследований бактериальных сообществ, в большинстве работ изучалась устойчивость организмов в условиях радиоактивного заражения / облучения (Романовская и др., 1998; Завильгельский и др., 1998; Романовская, Рокитко, Малащенко, 2000; Цирджак и др., 2010) [50-53]. В основном, исследования показали изменение таксономического разнообразия (по OTU) вследствие воздействия радиации. Группа немецких ученых проводила исследование влияния изотопов стронция и цезия на бактериальное сообщество почв, отобранное из зараженной местности, эксперименты не показали существенных преобразований для микроорганизмов почв (бактерий, грибов), что свидетельствует о высокой устойчивости естественных почв к радиоактивному загрязнению [54]. Полученные результаты могут быть интерпретированы для данного исследования следующим образом: ввиду близости бактериальных сообществ почв и подземных вод (в пробах подземных вод встречаются как представители бактериальных таксонов, характерных для почв или открытых водоемов, так и уникальные группы

микроорганизмов; степень вариации даже в пределах одного водоносного горизонта может быть значительной), можно говорить об устойчивости хотя бы части микробного сообщества подземных вод к радионуклидному загрязнению (до 40 МБк м<sup>-2</sup> [54]).

Биовосстановление U (VI) *in situ* в полевых условиях было успешно продемонстрировано в *in situ* экспериментах, например, Андерсон и др. (2003), Исток и др. (2004), Уильямс и др. (2011), хотя поддержание низких концентраций U (VI) в грунтовых водах в течение длительных периодов времени может потребовать повторных инъекций доноров электронов [34-36, 38]. Многочисленные факторы определяют успешность биовосстановления, от наличия подходящего донора электронов до конкурентного подавления со стороны других процессов, таких как восстановление нитратов и сульфатов. Условия окружающей среды также будут контролировать состав микробного сообщества и динамику популяции [37]. Долговременная стабильность образующихся минеральных фаз имеет решающее значение для успеха биоремедиации *in situ*; чем более нерастворимый минерал, тем меньше вероятность его повторной мобилизации.

Механизм, за счет которого возможны преобразования металлических загрязнителей, является очень древним. Биохимический путь переноса электронов через цитоплазматическую мембрану для сохранения энергии за счет окисления донора электронов и восстановления акцептора электронов, такого как кислород, - один из наиболее консервативных механизмов в живой клетке [56]. Большинство биохимических процессов разложения и детоксикации соединений в живой клетке связаны с транспортом электронов. Бактерии могут использовать широкий спектр источников органического углерода в качестве доноров электронов. Определение наиболее эффективного донора для восстановления конкретного загрязнителя, например, U (VI), является важным шагом в адаптации стратегий биоремедиации для разных участков. Ацетат является наиболее часто используемым донором электронов



в лабораторных и полевых экспериментах, также используют этанол и лактат. Альтернативный подход заключается в использовании электродов для передачи электронов для восстановления U (VI) [39]. Исследования, сравнивающие доноры электронов, показывают специфичность доноров электронов для каждого локального участка загрязнения, например, этанол был рекомендован для очистки Oak Ridge [40], а ацетат - для US DOE Shiprock [41].

Помимо бактериальной очистки, для приповерхностных вод и почв может быть применима технология ризофилтрации - область биотехнологии, предполагающая контакт растительных корней гидропонически или в естественных условиях, при котором происходит связывание контаминантов [42]. Ризофилтрация использовалась для очистки вод, загрязненных тяжелыми металлами (Pb, Cd, Cu, Fe, Ni, Mn, Zn, Cr) и радионуклидами (U, Pu, Sr, Cs, I) [43], в США (Огайо) и при ликвидации последствий на Чернобыльской АЭС. Эксперименты, проведенные порядка 20 лет назад в Германии, показали возможность длительного эффективного воздействия растений на воды, загрязненные Ra-226, As, Fe и Mn, удаление составляло от 70% за три года исследований [44]. Нередко при добыче урана в окружающую среду может попадать тритий, который можно удалить при помощи другой биоремедиационной технологии, основанной на растительном влиянии, - фитоиспарением [45]. Растения, потребляя воду с растворенным тритием, пропускают ее через сосудистую систему и выделяют его в низких концентрациях без изменений путем испарения. Испаренный тритий многократно разбавляется в воздухе. Фитоиспарение применяется в США с 2000х гг, технология на 80-90% эффективна (путем испарения удалено 73% трития за три года) [42]. Фитостабилизация применяется в окрестностях Припяти для предотвращения вертикальной миграции радионуклидов и стабилизации осадков охладительных прудов, а также уменьшение эрозионных процессов [47].



Технология фиторемедиации - одно из наиболее актуальных направлений ликвидации последствий разрушения АЭС на Фукусиме в результате землетрясения и последующего цунами. Выбор данной технологии был обусловлен особенностями местности - значительная часть выбросов ушла в Тихий океан, основными загрязнителями являлись радионуклиды йода-131 и цезия-137. Для ликвидации загрязнения такого масштаба, не имеющего четких границ и способного к миграции, японские ученые выявили наиболее устойчивые к загрязнению водоросли, также способные к удалению радионуклидов из воды [46]. Был синтезирован высокоэффективный штамм водоросли вида *Vacuoliviride crystaliferum* [55] для удаления цезия в 2015 году. Другие исследования показали самую высокую биоаккумуляционную активность при удалении цезия, стронция и йода из окружающей среды цианобактерий *Stigonema ocellatum* и *Nostoc commune* [46]. Помимо этих штаммов, экстремофильные одноклеточные красные водоросли *Galdieria sulphuraria* могут значительно снижать уровень концентрации растворенного цезия в среде в миксотрофных условиях роста. Ивамото и Минода также сообщают, что цезий образует прочные связи с почвенными частицами в районе Фукусимы, в связи с чем фиторемедиация может быть недостаточна для очистки прилегающих территорий.

К сожалению, технология фиторемедиации требует наличия местности определенного типа: наземный или подземный водный резервуар, окруженный или покрытый почвой для роста растений. То есть местность должна подходить для высадки большого объема (тополь, ива и другие растения [48]), при этом должен быть контакт растений с загрязненной водой. Метод подходит для ремедиации территорий с масштабным уровнем загрязнения. Для очистки локальных участков возможно применение микроорганизмов (микроводорослей и цианобактерий) или водных растений, к примеру, роголистника (*Ceratophyllum demersum*), аккумулирующих или

восстанавливающих загрязнители [46]. После ремедиации водоема или территории биомасса изымается и перерабатывается как твердые РАО.

*Современные тенденции in situ биоремедиации тяжелых металлов и радионуклидов в России*

Атомная энергетика в России - мощная отрасль, технологии которой включают добычу и переработку урановых руд, производство топлива для АЭС, а также переработку и утилизацию отработанного ядерного топлива. На всех этапах соблюдаются требования безопасности, однако это не исключает попадания радионуклидов в окружающую среду. Наибольшую опасность представляют устаревшие глубинные и поверхностные хранилища жидких радиоактивных отходов (РАО), шламо- и хвостохранилища горнодобывающих предприятий, подземные ядерные взрывы, аварийные ситуации на предприятиях ядерно-топливного цикла. Попадание загрязнения в виде радионуклидов (U, Tc, Sr, Cs, Pu, Am) и макрокомпонентов жидких РАО в воду и водоносные слои является наиболее критическим аспектом ввиду активного распространения и сложности локализации контаминантов. Попадание такого типа загрязнения на почву позволяет изъять участок и провести ремедиацию *ex situ* или воздействовать на местность комплексно физико-химически и биологически, тогда как в жидкой среде компоненты радиоактивных отходов подвергаются разбавлению и способны мигрировать с током воды. Применение технологий откачки вод или барьеров возможны, однако являются дорогостоящими и технологически сложными.

Барьерные технологии применяются для предотвращения попадания загрязнений из хранилищ РАО: создание непроницаемых слоев из глин, щебня, песка и цементных смесей, играющих роль водоупора [59]. Однако длительный период существования подобных хранилищ, построенных в середине прошлого столетия, показал, что те имеют свой срок устойчивости и при длительной эксплуатации герметичность барьера может нарушаться. Так,

бассейн Б-2 АО “СХК” - хранилище жидких РАО, начали готовить к консервации в 1991 году [60], однако на данный момент работы только подходят к своему завершению, а загрязнение подземных вод все еще является достаточно значительным ввиду труднодоступности и распространении за пределами одного водоносного горизонта.

На сегодняшний момент перспективы очистки подобных участков с комплексным загрязнением радионуклидами и/или тяжелыми металлами, анионами кислот перспективным является применение биоремедиационных технологий *in situ*. Радиоэкологической группой лаборатории химии технеция ИФХЭ РАН проводится мониторинг загрязнений вблизи хранилищ АО «Сибирский химический комбинат», АО «Ангарский электролизный химический комбинат», ПАО «Новосибирский завод химконцентратов», АО ПО «Электрохимический завод», АО "Чепецкий механический завод", а также успешные ремедиационные мероприятия вблизи бассейна Б-2 (“СХК”), уранового шламохранилища (“ЭХЗ”) [61, 62]. Стимуляция аборигенной микробиоты способствует интенсификации редукционных процессов, что привело к значительному снижению концентраций нитратных соединений и минимизации транспорта урана в коллоидных формах. Стимуляция микробиоты имеет свои преимущества: воздействие путем добавления биофильных элементов (органических добавок, фосфатов) может быть однократным, а дальнейшая очистка водоносного горизонта будет являться самоподдерживающимся процессом за счет развития различных групп микроорганизмов (нитратредукторов, сульфатредукторов, металлоредукторов), изменения этими группами физико-химических условий водоносного горизонта (окислительно-восстановительного потенциала (Eh), pH среды), преобразования минеральных фаз и изменения сорбционных характеристик окружающих минералов. Кроме того, авторами была отмечена сукцессивность существования микробного сообщества, то есть смена доминантных групп с удалением того или иного лимитирующего фактора

развития (например, существует энергетический конфликт между процессами денитрификации и сульфатредукции и различными их стадиями, разрешающийся тем, что в данный момент наиболее выгодно бактериальной клетке или консорции организмов - биопленке [63]).

Таким образом, преимущество технологии *in situ* биоремедиации как экономическое (снижение затрат из-за отсутствия необходимости откачки больших объемов воды, внесения химических сорбентов), так и технологическое (для проведения ремедиационных работ необходимы: наличие скважин (наблюдательные скважины в районе загрязнения выполняют эту функцию ввиду возможности как откачки воды, так и обратной закачки с помощью насоса), источника органического углерода и фосфора для роста клеток. Также снижается количество персонала, работающего над ремедиацией подземного горизонта, а при самоподдержании процесса, необходимость вмешательства человека и вовсе отпадает. Эффективность биовосстановления окружающей среды зависит от правильной характеристики условий загрязнения и лабораторной диагностики; многие ведущие ученые всего мира работают над открытием новых типов микробных процессов и способами их управления (такие процессы, как *anammox*, *sammox*, *comammox* [65]).

Основной задачей будущих исследований является выделение оптимального недорогого источника органического углерода для стимуляции микробной активности, подбор компонентов для интенсификации биопленкообразования (биопленка - это сообщество микроорганизмов, защищенное выделяемым экзополисахаридным матриксом, условия среды в котором дифференцируются при отдалении от поверхности и могут изменяться в связи с бактериальной жизнедеятельностью; микроорганизмы сообщества могут “общаться” [64] и выполнять различные функции, в том числе, иммобилизовывать металлические загрязнители), изучение структуры микробных сообществ и смены функциональных групп, определение

структур полисахаридов, активно связывающих радионуклиды, и, потенциально, усиление их синтеза в живых клетках.

### *Заключение*

Биотехнология сочетает в себе как комплекс биологических наук (микробиология, генетика, селекция, биохимия и др.), так и различные аналитические и инструментальные методы химии и физики, успешно их комбинируя для достижения различных целей. Экобиотехнология, а именно технологии биоремедиации, способствуют снижению антропогенного давления на окружающую среду, элиминируя влияние промышленных аварий и утечек. Развитие биоремедиационных технологий очистки почв, наземных и подземных вод экономически и технологически наиболее целесообразно. Различные страны применяют свои подходы к биоремедиации *in situ*: селекция эффективных специализированных штаммов микроорганизмов (к примеру, *Shewanella xiamenensis* dcb2-1 [66]), генетические модификации [67] или стимуляцию развития аборигенной микробиоты [7, 12, 61, 62].

Биоремедиация как наука немногим старше полувека, ее развитие активно происходит в настоящее время. Каждое применение биоремедиационного подхода на месте загрязнения является новаторством, приносит новые открытия с точки зрения новых групп микроорганизмов и их процессов, и задает новые вопросы для исследования. Работа в этой области крайне важна, приносит значительную практическую пользу и усиливает междисциплинарное взаимодействие.

### *Список литературы*

1. Пастер Л. Исследования о брожениях: монография - Москва/Ленинград: ОГИЗ-СЕЛЬХОЗГИЗ, 1937.
2. Прикладная экобиотехнология : учебное пособие : в 2 Т. Т. 1 / А. Е. Кузнецов, Н. В. Градова, С. В. Лушников, [и др.]. — М. : Лаборатории знаний, 2020. — 679 с. : ил., [4] с. цв. вкл. — (Учебник для высшей школы).

3. Fendorf S., et al. Bioremediation of Metals and Radionuclides . . . What It Is and How It Works. NABIR primer, 2nd edition. 2003. 46 pp.
4. Bhat, R. A., Hakeem, K. R., & Dervash, M. A. (Eds.). (2020). Bioremediation and Biotechnology, Vol 2. doi:10.1007/978-3-030-40333-1
5. Azubuike, C. C., Chikere, C. B., & Okpokwasili, G. C. (2016). Bioremediation techniques-classification based on site of application: principles, advantages, limitations and prospects. World journal of microbiology & biotechnology, 32(11), 180. <https://doi.org/10.1007/s11274-016-2137-x>
6. "Environment: Oil-Eating Bug". Time. 22 September 1975. Retrieved 28 September 2009.
7. Bioremediation of Metals and Radionuclides: WHAT IT IS AND HOW IT WORKS. 2003. [https://doesbr.org/documents/03\\_NABIR\\_primer.pdf](https://doesbr.org/documents/03_NABIR_primer.pdf).
8. Prakash D., Gabani P., Chandel A.K., Ronen Z., Singh O.V. Bioremediation: a genuine technology to remediate radionuclides from the environment. Microb Biotechnol. 2013;6(4):349-360. doi:10.1111/1751-7915.12059.
9. Litchfield C. Thirty Years and Counting: Bioremediation in Its Prime?, BioScience, Volume 55, Issue 3, March 2005, Pages 273–279, [https://doi.org/10.1641/0006-3568\(2005\)055\[0273:TYACBI\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1641/0006-3568(2005)055[0273:TYACBI]2.0.CO;2).
10. Zinicovscaia I., Safonov A., Zelenina D. et al. Evaluation of biosorption and bioaccumulation capacity of cyanobacteria arthrospira (spirulina) platensis towards radionuclides // Algal Research. — 2020. — Vol. 51. — P. 102075. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2020.102075>.
11. Sharma J. Advantages and Limitations of In Situ Methods of Bioremediation. Recent Advances in Biology and Medicine. 2019, 5:1. 10.18639/RABM.2019.955923.
12. Introduction to in situ bioremediation. EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response, 542-R-13-018, 2013, 86 p. [https://clu-in.org/download/remed/introductiontoinsitubioremediationofgroundwater\\_dec2013.pdf](https://clu-in.org/download/remed/introductiontoinsitubioremediationofgroundwater_dec2013.pdf).
13. Raymond, R. L., V. W. Jamison, and J. O. Hudson. Beneficial stimulation of bacterial activity in groundwater containing petroleum hydrocarbons. American Institute of Chemical Engineers Symposium Series, 1977. 73(166):390-404.
14. Maymo-Gatell, X., Y. Chien, J.M. Gossett, and S.H. Zinder. "Isolation of a bacterium that reductively dechlorinates tetrachloroethene to ethene." Science. 1997. Vol. 276. Pages 1568-71.
15. Löffler F., K.M. Ritalahti, S.H. Zinder. 2013. Dehalococcoides and Reductive Dechlorination of Chlorinated Solvents. Pages 39-88 In Stroo H and others (eds), Bioaugmentation for

- Groundwater Remediation. SERDP/ESTCP Remediation Technology Monograph Series, Springer Science & Business Media, LLC. New York, NY. 361 p.
16. Focardi, S., Pepi, M., & E., S. (2013). Microbial Reduction of Hexavalent Chromium as a Mechanism of Detoxification and Possible Bioremediation Applications. *Biodegradation - Life of Science*. doi:10.5772/56365.
  17. Romanenko V.I., Koren'kov V.N. A pure culture of bacteria utilizing chromates and bichromates as hydrogen acceptors in growth under anaerobic conditions. *Mikrobiologiya* 1977;46 414–417.
  18. Lebedeva E.V., Lyalikova N.N. Reduction of chrocoite by *Pseudomonas chromatophila* sp. nov. *Mikrobiologiya* 1979;48 517–522.
  19. Camargo F.A., Okeke B.C., Bento F.M., Frankenberger W.T. In vitro reduction of hexavalent chromium by a cell-free extract of *Bacillus* sp. ES 29 stimulated by  $\text{Cu}^{2+}$ . *Applied Microbiology and Biotechnology* 2003;62 569–573.
  20. He M., Xiangyang L., Liu H., Miller S.J., Wang G., Rensing C. Characterization and genomic analysis of a chromate resistant and reducing bacterial strain *Lysinibacillus fusiformis* ZC1. *Journal of Hazardous Materials* 2011;185 682–688.
  21. Shen H., Wang Y. Characterization of enzymatic reduction of hexavalent chromium by *Escherichia coli* ATCC 33456. *Applied and Environmental Microbiology* 1993;59 3171-3777.
  22. Ishibashi Y., Cervantes C., Silver S. Chromium reduction in *Pseudomonas putida*. *Applied Microbiology and Biotechnology* 1990;56 2268-2270.
  23. Mabbett A.N., Macaskie L.E. A novel isolates of *Desulfovibrio* sp. with the enhanced ability to reduce Cr (VI). *Biotechnology Letters* 2001;23 683-687.
  24. Liu Y., Xu W., Zeng G., Li X., Goa H. Cr(VI) reduction by *Bacillus* sp. isolated from chromium landfill. *Process Biochemistry* 2006;41 1981–1986.
  25. Myers C.R., Carstens B.P., Antholine W.E., Myers J.M. Chromium(VI) reductase activity is associated with the cytoplasmic membrane of anaerobically grown *Shewanella putrefaciens* MR-1. *Journal of Applied Microbiology* 2000;88 98-106.
  26. Asatiani N.V., Abuladze M.K., Kartvelishvili T.M., Bakradze N.G., Sapojnikova N.A., et al. Effect of chromium(VI) action on *Arthrobacter oxydans*. *Current Microbiology* 2004;49 321-326.
  27. Polti M.A., Amoroso M.J., Abate C.M. Chromate reductase activity in *Streptomyces* sp. MC1. *Journal of General and Applied Microbiology* 2010;56 110bio.



28. Liu Z., Wu Y., Lei C., Liu P., Gao M. Chromate reduction by a chromate-resistant bacterium, *Microbacterium* sp. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 2012;28 1585–1592.
29. Cervantes C., Campos-García J., Devars S., Gutiérrez-Corona F., Loza-Tavera H., Torres-Guzmán J.C., Moreno-Sánchez R. Interactions of chromium with microorganisms and plants. *FEMS Microbiology Reviews* 2001;25 335–347.
30. Rasmussen L.D., Sorenson S.J., Turner R.R., Barkay T. Application of a merlux biosensor for estimating bioavailable mercury in soil. *Soil Biol Biochem* 2000. 32(5):639–649.
31. Evanko C.R., Dzombak D.A. *Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater*. 1997. 61 p. <https://clu-in.org/download/toolkit/metals.pdf>
32. Mukhopadhyay S., Maiti S.K. Phytoremediation of metal mine waste. *Appl Ecol Environ Res*, 2010. 8:207–222.
33. Kryshev, I.I., Ryabov, I.N., “About the efficiency of trophic levels in the accumulation of Cs-137 in fish of the Chernobyl NPP cooling pond”, *Biological and Radioecological Aspects of the Consequences of the Chernobyl Accident* (Ryabov, I.N., Ryabtsev, I.A., Eds), USSR Academy of Sciences, Moscow (1990) 116–121.
34. Anderson R.T., et al. Stimulating the *in situ* activity of *Geobacter* species to remove uranium from the groundwater of a uranium-contaminated aquifer. *Appl. Environ. Microbiol.*, 69 (2003), pp. 5884-5891.
35. Istok J.D., et al. In situ bioreduction of technetium and uranium in a nitrate-contaminated aquifer. *Environ. Sci. Technol.*, 38 (2004), pp. 468-475.
36. Williams K.H., et al. Acetate availability and its influence on sustainable bioremediation of uranium-contaminated groundwater. *Geomicrobiol. J.*, 28 (2011), pp. 519-539.
37. Williams K.H., Bargar J.R., Lloyd J.R., D.R. Lovley. Bioremediation of uranium-contaminated groundwater: a systems approach to subsurface biogeochemistry. *Curr. Opin. Biotechnol.*, 24 (3) (2012), pp. 489-497.
38. Newsome L., Morris K., & Lloyd J.R. (2014). The biogeochemistry and bioremediation of uranium and other priority radionuclides. *Chemical Geology*, 363, 164–184. doi:10.1016/j.chemgeo.2013.10.034.
39. Lovley, D.R., Nevin, K.P., 2011. A shift in the current: new applications and concepts for microbe–electrode electron exchange. *Curr. Opin. Biotechnol.* 22, 441–448.
40. Luo, W.S., Wu, W.M., Yan, T.F., Criddle, C.S., Jardine, P.M., Zhou, J.Z., Gu, B.H., 2007. Influence of bicarbonate, sulfate, and electron donors on biological reduction of uranium and microbial community composition. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 77, 713–721.

41. Finneran, K.T., Anderson, R.T., Nevin, K.P., Lovley, D.R., 2002a. Potential for bioremediation of uranium-contaminated aquifers with microbial U(VI) reduction. *Soil Sediment Contam.* 11, 339–357.
42. Dinis, M.d.L., Fiúza, A. Mitigation of Uranium Mining Impacts—A Review on Groundwater Remediation Technologies. *Geosciences* 2021, 11, 250. <https://doi.org/10.3390/geosciences11060250>.
43. Tomé, F.V.; Rodríguez, P.B.; Lozano, J. Elimination of natural uranium and <sup>226</sup>Ra from contaminated waters by rhizofiltration using *Helianthus annuus* L. *Sci. Total. Environ.* 2008, 393, 351–357.
44. Kalin, M.; Kießig, G.; Kuchler, A. Ecological water treatment processes for underground uranium mine water: Progress after three years of operating a constructed wetland. In *Proceedings of the Uranium Mining and Hydrogeology III Conference*, Freiberg, Germany, 15–21 September 2002; pp. 591–600.
45. Hitchcock, D.; Rebel, K.; Barton, C.; Seaman, J.; Riha, S.; Blake, J. Estimating Efficiencies of Tritium Phytoremediation at the Savannah River Site. In *Proceedings of the Annual International Conference on Soils, Sediments, and Water*, Amherst, MA, USA, 22–24 October 2002.
46. Iwamoto, K., & Minoda, A. (2019). Bioremediation of Biophilic Radionuclides by Algae. *Algae*. doi:10.5772/intechopen.81492.
47. Remediation of sites with dispersed radioactive contamination. — Vienna : International Atomic Energy Agency, 2004. p. ; 24 cm. — (Technical reports series, ISSN 0074–1914 ; no. 424).
48. Dushenkov S., Mikheev A., Prokhnevsky A., Ruchko M., and B. Sorochinsky. Phytoremediation of Radiocesium-Contaminated Soil in the Vicinity of Chernobyl, Ukraine. *Environ. Sci. Technol.* 1999, 33, 3, 469–475.
49. Theodorakopoulos N., et al. Soil prokaryotic communities in Chernobyl waste disposal trench T22 are modulated by organic matter and radionuclide contamination, *FEMS Microbiology Ecology*, Volume 93, Issue 8, August 2017, No Pagination Specified,
50. Romanovskaya V.A., Sokolov I.G., Rokitko P.V., et al. Ecological consequences of radioactive pollution for soil bacteria within the 10-km region around the Chernobyl Atomic Energy Station. *Mikrobiologiya* 1998;67:274–80.
51. Zavilgelsky G.B., Abilev S.K., Sukhodolets V.V. et al. Isolation and analysis of UV and radio-resistant bacteria from Chernobyl. *J Photoch Photobio* 1998;43:152–7.

52. Romanovskaya V.A., Rokitko P.V., Malashenko Y.R. Unique properties of highly radioresistant bacteria. *Mikrobiologiya* 2000;62:40–63.
53. Czirják G.A., Møller A.P., Mousseau T.A. et al. Microorganisms associated with feathers of barn swallows in radioactively contaminated areas around Chernobyl. *Microbiol Ecol* 2010;60:373–80.
54. Niedrée B., Berns A.E., Vereecken H. et al. Do Chernobyl-like contaminations with (137)Cs and (90)Sr affect the microbial community, the fungal biomass and the composition of soil organic matter in soil? *J Environ Radioactiv* 2013;118:21–9.
55. Nakayama T., Nakamura A., Yokoyama A., Shiratori T., Inouye I., Ishida K. Taxonomic study of a new eustigmatophycean alga, *Vacuoliviride crystalliferum* gen. et sp. nov. *J Plant Res.* 2015 Mar;128(2):249-57. doi: 10.1007/s10265-014-0686-3. Epub 2014 Dec 17. PMID: 25516501.
56. Mtimunye P.J., Chirwa E.M.N. Bioremediation of Radiotoxic Elements under Natural Environmental Conditions, *Applied Bioremediation - Active and Passive Approaches*, Yogesh B. Patil and Prakash Rao, IntechOpen, 2013. DOI: 10.5772/56909. Available from: <https://www.intechopen.com/chapters/45652>.
57. Kiesel A., Beloserskii A. Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie, 229, 160—166. 1934.
58. Beijerinck, Martinus W. Anhaufungsversuche mit Ureumbakterien (неопр.) // Centralblatt f. Bakteriologie, II. — 1901. — T. 7. — С. 33—61.
59. Федеральная целевая программа «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2016 – 2020 годы и на период до 2030 года». Наследие СХК: два хранилища жидких РАО законсервируют до 2020 года. [http://xn\\_2030-bwe0hj7au5h.xn--p1ai/society/news/nasledie-skhk-dva-khranilishcha-zhidkikh-rao-zakonserviruyut-do-2020-goda/](http://xn_2030-bwe0hj7au5h.xn--p1ai/society/news/nasledie-skhk-dva-khranilishcha-zhidkikh-rao-zakonserviruyut-do-2020-goda/).
60. СХК проинформировал общественность о результатах работы по ликвидации ядерного наследия. <http://atomsib.ru/novosti/7632-skhk-proinformiroval-obshchestvennost-o-rezultatakh-raboty-po-likvidatsii-yadernogo-naslediya>.
61. Сафонов А.В., Ильин В.А., Трегубова В.Е., Захарова Е.В., Ершов Б.Г., Бабич Т.Л., Назина Т.Н. Биологические противомиграционные барьеры в подземных водоносных горизонтах при консервации хранилищ ЖРО // Вопросы радиационной безопасности. 2015. № 3. С. 99–105.
62. Boguslavsky, A. E., Gaskova, O. L., Naymushina, O. S., Popova, N. M., & Safonov, A. V. (2020). Environmental monitoring of low-level radioactive waste disposal in electrochemical

- plant facilities in Zelenogorsk, Russia. *Applied Geochemistry*, 119, 104598. doi:10.1016/j.apgeochem.2020.1045.
63. Angeliki Marietou, Nitrate reduction in sulfate-reducing bacteria, *FEMS Microbiology Letters*, Volume 363, Issue 15, August 2016, fnw155, <https://doi.org/10.1093/femsle/fnw155>.
64. Li, Y. H., & Tian, X. (2012). Quorum sensing and bacterial social interactions in biofilms. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 12(3), 2519–2538. <https://doi.org/10.3390/s120302519>.
65. Bao, Peng & Li, Guo-Xiang. (2017). Sulfur-Driven Iron Reduction Coupled to Anaerobic Ammonium Oxidation. *Environmental Science & Technology*. 51. 10.1021/acs.est.6b05971.
66. Бабич Т. Л., Сафонов А. В., Груздев Д. С. и др. Бактерии рода *shewanella* из загрязненных радионуклидами подземных вод // *Микробиология*. — 2019. — Т. 88, № 5. — С. 583–595.
67. Perpetuo, Elen & Barbieri, Cleide & Nascimento, Claudio. (2011). Engineering Bacteria for Bioremediation. 10.5772/19546.

## **Стратегии биоремедиации подземных вод при урановом и азотном загрязнении**

Н. Попова, Г. Артемьев, А. Сафонов

Растущая техногенная нагрузка на окружающую среду негативно влияет на состояние гидросферы. Если загрязнение поверхностных вод возможно контролировать и во многих случаях проводить меры по его предотвращению, то загрязнение подземных вод, практически не контролируемо и, тем более, трудно предотвращаемо. Многие виды производств, в первую очередь химические, сельское хозяйство, мусорные свалки, слив коммунальных отходов являются причинами загрязнения подземных вод. Миграция загрязнителей с током подземных вод не ограничена во времени и может вызвать внезапный негативный эффект при их попадании в водозаборы или открытую гидросеть. Особенно опасны в подземных водах долгоживущие радионуклиды (уран, плутоний, нептуний, технеций и др.), обладающие химической и радиохимической токсичностью.

Одним из наиболее опасных источников загрязнения грунтовых вод является уранодобывающая и ураноперерабатывающая индустрия. Большие объемы накопленных жидких и твердых радиоактивных отходов (шламы, хвосты руд) в открытых бассейнах-хранилищах, нарушения в эксплуатации шламо- и хвостохранилищ приводят к попаданию урана, тяжелых металлов и макрокомпонентов – анионов серной азотной кислот, ионов аммония в подземные воды. Важно добавить, что мобильность окисленного шестивалентного урана в подземных водах повышается на нитратном фоне, поддерживающим окислительные условия [1], [2].

Одним из способов предотвращения миграции урана в подземных водах является технология «стена в грунте» обеспечивающая полную локализацию загрязнителей или проницаемые реактивные барьеры, позволяющие

иммобилизовать необходимые токсичные компоненты, не изменяя гидрогеологический режим водоносного горизонта. Однако такие способы являются дорогими и не всегда реализуемы при сложных гидродинамических характеристиках горизонтов (глубокое и неравномерное залегание подземные вод, высокая проницаемость горизонта и др.). Одним из перспективных способов удаления или иммобилизации загрязнителей (соединений азота, радионуклидов, тяжелых металлов) в подземных водах является *in situ* биоремедиация, основанная на использовании метаболических процессов микроорганизмов, обитающих в подземных водах. Наиболее эффективны биологические способы очистки для соединений азота, поскольку способны полностью перевести его в газообразную форму. Удаление окислителей (кислорода, нитрата, сульфата) приводит к снижению окислительно-восстановительного потенциала подземных вод, образуя локальную восстановительную зону (ОВП меньше 0), благоприятную для иммобилизации урана в малорастворимых восстановленных формах [3], [4].

Главным условием успешной биоремедиации является выбор легкодоступных органических соединений, которые используются микробным сообществом в качестве донора электронов при восстановлении нитратов и как источник углерода. Для этого лучше подходят сложные субстраты, представляющие смесь углеводных и белковых соединений (молочная сыворотка, меласса и др.), однако такие субстраты в настоящее время используются в пищевой промышленности и являются дорогостоящими для использования в большом объеме. Поэтому большое внимание уделяется использованию различных органических отходов, способных удешевить процесс биоремедиации *in situ*.

#### *Загрязнение ураном окружающей среды*

Добыча и переработка природных соединений урана дает большой объем высокоокисичных жидких и твердых радиоактивных отходов. Побочные продукты обогащения природного урана хранятся в намывных

хвостохранилищах, в которых происходит процесс разделения на твердую фазу и воду. Распад урана приводит к образованию токсичных радиоактивных продуктов деления, включая радий и радон. Хвостохранилища, выполненные без учета фильтрации и других факторов, со временем образуют неконтролируемый наземный и подземный ореол распространения радионуклидов. Попадая в организм человека, они способны вызывать злокачественные новообразования и тератогенный эффект, накапливаться в костях и почках в течение длительного периода, вызывать почечную дисфункцию и структурные повреждения. Химическая и радиационная токсичность урана приводит к потенциальному долгосрочному ущербу для репродукции и развития млекопитающих с пониженной биологической фертильностью, аномальным и медленным эмбриональным развитием. Длительное крупномасштабное загрязнение U также несет высокие экологические риски, снижая видовое разнообразие экосистем. В результате 30 летней добычи урана в юго-восточной части Сибири, обнаружено превышение концентрации урана в почве в 600 раз, что привело к снижению общего видового разнообразия до 37 раз [5], [6].

Через подземные воды, являющиеся основным источником пресной воды при загрязнении ураном, население получает до 85% радионуклида от общего количества потребляемого урана, пища составляет оставшиеся 15% [7]. Предельно допустимая концентрация U для питьевой воды, рекомендованная Всемирной организацией здравоохранения составляет 30 мкг/л. Повышенные концентрации урана были зарегистрированы в подземных водах разных стран мира, таких как Бразилия, Норвегия, Кувейт, Турция, Аргентина, Иран и во многих других [8].

В Соединенных Штатах подземные водоносные горизонты на нескольких объектах Министерства энергетики сильно загрязнены радионуклидами. Из-за химической и радиологической токсичности урана



миграция U (VI) с этих районов может представлять значительную опасность для окружающей среды и здоровья населения [9].

Одним из проблемных участков, связанных с загрязнением подземных вод радиоактивными элементами, является Хэнфордский комплекс, штат Вашингтон. С 1943 по 1989 годы на данном объекте производились исследования в области радиоактивности, разрабатывались методы преобразования урана в плутоний, возводились ядерные реакторы. В результате этого на территории образовались самые разные по составу и объему отходы, включая едкие щелочные и кислые жидкости и шламы, содержащие уран, алюминий и медь, которые сливались в технологические пруды во избежание загрязнения близлежащей реки Колумбия. Кроме того, за годы производства плутония на территории комплекса было размещено 177 подземных резервуаров для жидких РАО, срок службы которых давно истек. Нарушения в условиях эксплуатации, образование коррозий емкостей привело к утечке в окружающую среду около 4000 м<sup>3</sup> отходов, непреднамеренному выбросу урана в верхние водоносные горизонты, ремедиация которых продолжает представлять серьезную проблему [10], [11].

Производственное объединение "Маяк" расположено за городом Озёрск (до недавнего времени Челябинск-65) было первым заводом в бывшем Советском Союзе, созданным для производства ядерных оружейных материалов, его эксплуатация началась в 1948 году. Завод имел пять специальных ядерных реакторов для производства плутония-239 и установку для выделения плутония, как оружейного материала. В результате аварии на «Кыштыме» в 1957 г. взорвался резервуар для хранения высокорadioактивного материала, и на территории площадью 20 000 км<sup>2</sup> было загрязнено более 4000 Бк / ч (Восточно-Уральский радиоактивный след). Кроме того, на данной территории происходил прямой сброс большого количества жидких радиоактивных отходов (76 миллионов м<sup>3</sup>), образовавшихся в результате производства, непосредственно в близлежащую

реку Теча и озеро Карачай в течение 1948-56 годов. Под озером сформировалась линза загрязненных подземных вод объемом около 4 млн. м<sup>3</sup> и площадью 10 км<sup>2</sup>. Внешняя граница ореола загрязнения в подземных водах определяется по содержанию в водах нитрат-иона, равному или превышающему 0,045 г/л. В центральной части ореола, вблизи водоема, находятся субореолы урана и минорных актинидов. Некоторые из выброшенных радиоактивных веществ, особенно подвижные радионуклиды, впоследствии были перенесены с подземными водой более чем на 2000 километров ниже по течению от Течи через речную систему Исеть, Тобол, Иртыш и Обь в Карское море. Десять лет спустя в летнее время произошло высыхание озера Карачай после длительного периода засухи и произошел ветренный перенос до 20 ТБк радиоактивной пыли [12], [13]. В 2015 году была произведена полная консервация водоема с использованием саркофага из скального грунта и бетонных блоков. Однако, не смотря на предпринятые меры, проблема миграции радиоактивных загрязнителей с подземными водами в настоящий момент остается не решенной [14].

#### *Поведение урана в окружающей среде*

Уран обладает переменной валентностью с преимущественной степенью окисления +4 и +6. Данные свойства определяют его чувствительность к редокс условиям среды. В природных водах, имеющих нейтральную или слабокислую среду ( $\text{pH} = 6,5 \dots 7,0$ ), уран образует высокоподвижные соединения U (VI), преимущественно в виде уранил-иона ( $\text{UO}_2^{2+}$ ), а также гидроксильных комплексов при  $\text{pH}$  ниже  $\sim 6,5$ , или в виде комплексов уранилкарбоната при более высоком  $\text{pH}$ . В отсутствие карбоната ион уранила и его комплексы сорбируются на поверхности оксидов железа и органических веществ. Сорбция снижается в присутствии комплексообразующих лигандов, таких как гуминовые и фульвокислоты, и в присутствии конкурирующих катионов, таких как  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  [15], [16], [17].

В восстановительных условиях относительно нерастворимый и неподвижный U (IV) преобладает, как правило, в виде минерала уранинита. Уран (IV) является энергичным восстановителем, поэтому он легко окисляется кислородосодержащими кислотами и поливалентными металлами в высшей степени окисления до уранил-иона [18].

Таким образом, подвижность урана и его миграционная способность сильно зависят от физико-химических свойств среды. Существование той или иной формы нахождения урана в растворе определяется взаимным сочетанием значений pH и Eh. Эту зависимость отражает диаграмма Пурбе (рис 1), которая показывает наиболее химически стабильную в каждой конкретной точке форму элемента [19].

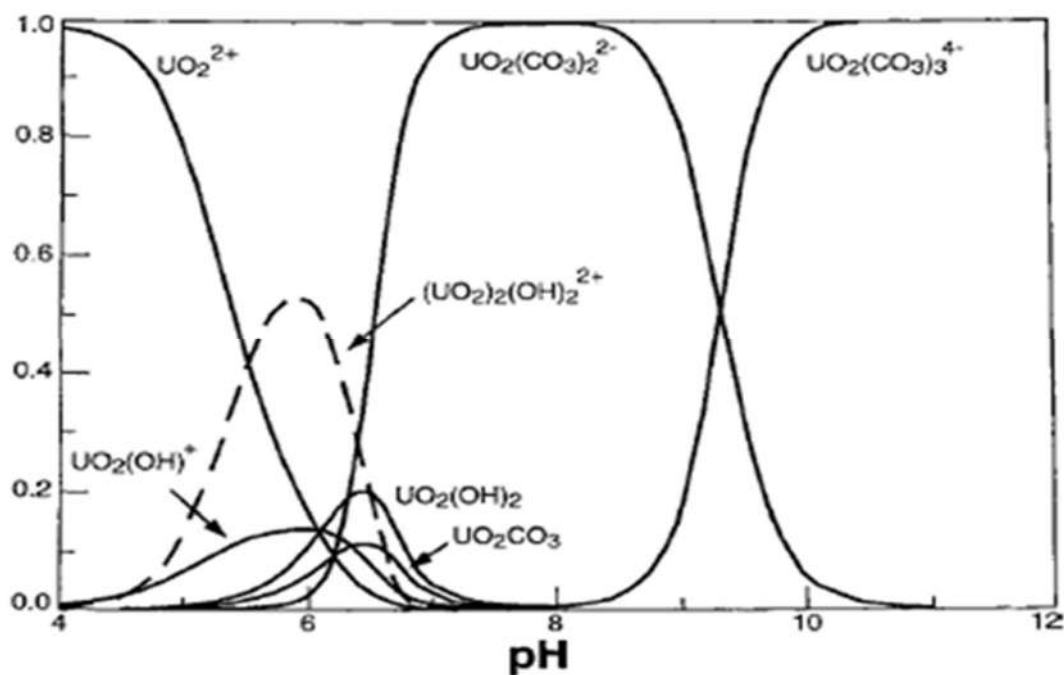


Рис.1. Диаграмма Пурбе для соединений урана

#### *Механизмы микробного превращения урана*

Предотвращение неконтролируемого рассеивания и переноса радионуклидов в грунтовых водах является главной целью реабилитации многих ядерных объектов. Стимулирование бактериальных взаимодействий для фиксации водного урана в нерастворимых минералах *in situ* может

обеспечить относительно недорогое и неинтрузивное решение для устранения радионуклидного загрязнения. На сегодняшний день установлены четыре основных механизма биоремедиации урана - биоредукция, биосорбция, биоминерализация и биоаккумуляция, из которых биоредукция и биоминерализация широко изучены [20], [21].

Механизмы взаимодействий микроорганизмов с ураном проиллюстрированы на рисунке 1.

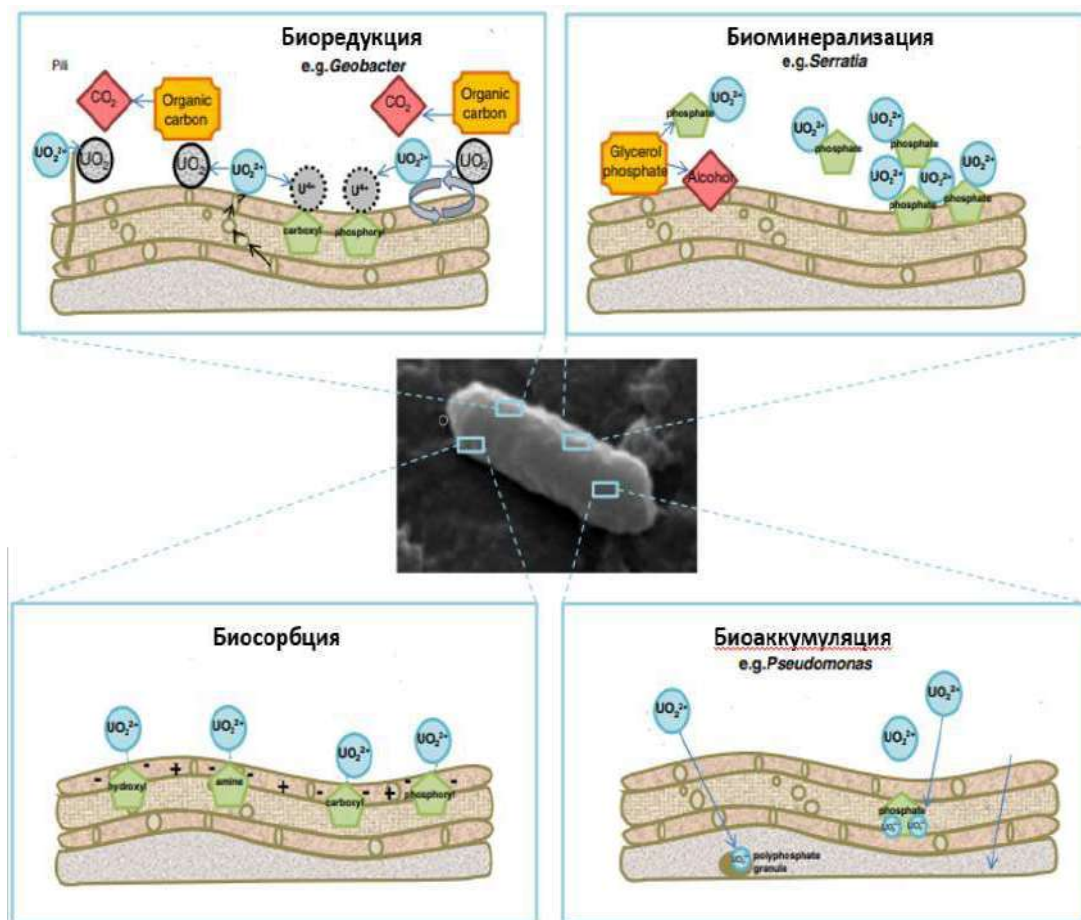


Рис. 2. Механизмы взаимодействия бактериальной клетки с ураном [22]

### Биоредукция

В отсутствие кислорода бактерии могут использовать различные акцепторы электронов, чтобы получить энергию для обмена веществ. По мере развития аноксии наиболее энергетически выгодные акцепторы электронов используются последовательно, начиная с восстановления нитрата, затем

переходя через Mn (IV), Fe (III) и сульфат, и, наконец, через восстановление диоксида углерода с образованием метана. Хотя эта последовательность в целом верна для естественной окружающей среды, следует отметить, что в определенных ситуациях, например, когда органическое вещество в изобилии, восстановление нитратов и металлов или восстановление металлов и сульфатов потенциально может происходить одновременно [23].

При околонеutralном pH термодинамически предпочтительная последовательность потребления акцепторов электронов будет следовать лестнице окислительно-восстановительного потенциала на рисунке 3. Если нет кинетических ограничений, более сильные окислители должны быть исчерпаны до того, как станут доступны более слабые окислители для восстановления. При циркумейтральном pH U (VI) имеет окислительно-восстановительную пару, аналогичную Fe (III), и бактерии, восстанавливающие Fe (III), способны использовать U (VI) в качестве альтернативного акцептора электронов, восстанавливая его до нерастворимого U (IV) [24].

Восстановители урана представляют собой разнообразную группу организмов, которые встречаются во всем мире и в широком диапазоне окислительно-восстановительных потенциалов в окружающей среде. Было показано, что относительно широкое разнообразие факультативных и облигатных анаэробов способно ферментативно иммобилизовать данный радионуклид. Помимо грамотрицательных видов *Geobacter* и *Shewanella*, диссимиляционное восстановление U (VI) было идентифицировано у сульфатредукторов *Desulfosporosinus*, у видов *Anaeromyxobacter*, *Paenibacillus*, *C. Ferrireducens*, у грамположительных видов *Clostridium*, *Cellulomonas* и др. При этом грамположительные и грамотрицательные бактерии будут иметь разные минеральные конечные точки. Исследования утверждают, что различные роды используют различные механизмы

восстановления урана, а потому они могут производить широкий спектр восстановленных урановых минералов [26].

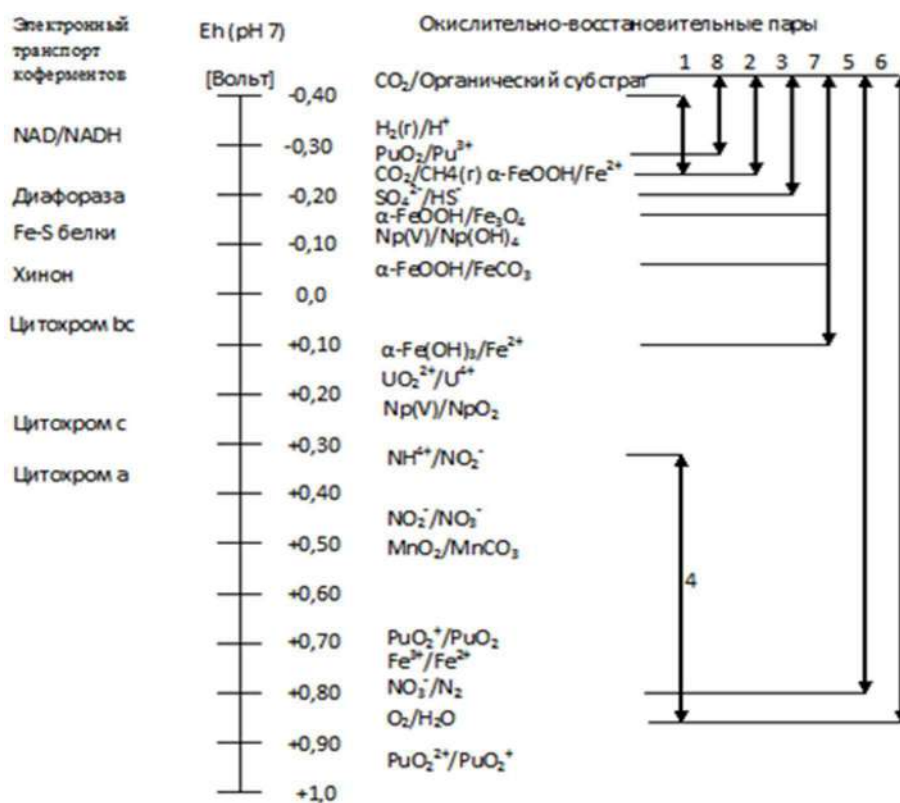


Рис.3. Окислительно-восстановительные пары [25]

Биовосстановление урана было предложено в качестве основного метода биоремедиации, стимулируемого добавлением донора электронов, чтобы способствовать ферментативному восстановлению водного U (VI) до нерастворимого U (IV). Потенциальные опасения связаны с тем, будет ли восстановленный U (IV) стабильным в течение длительных периодов времени, особенно при изменении условий окружающей среды на окислительные [27].

### Биоминерализация

Биоминерализация представляет собой процесс, при котором металлы осаждаются лигандами, синтезируемыми микроорганизмами, такими как сульфид или фосфат, или в виде карбонатов или гидроксидов. Так, при добавлении в среду глицеринфосфата на поверхности клетки образуются локализованные щелочные условия. В ответ на изменения условий среды клетка синтезирует в большом количестве ферменты, расщепляющие на



периплазме органический фосфат с высвобождением неорганического фосфата. При этом лиганды концентрируются около поверхности клетки, что обеспечивает очаги нуклеации для осаждения U (VI) в виде стабильных биогенных минералов внеклеточного гидроуранилфосфата  $[H_2UO_2PO_4]$  [28].

Механизм биоминерализации хорошо изучен для  $\gamma$ -протеобактерий *Serratia sp.* Специфический переплазматический фермент фосфатаза, который локализован во внешней мембране клетки, выводится во внеклеточный матрикс, высвобождает фосфат путем гидролиза растворимых фосфатных органических соединений или минералов. Поверхностно-комплексные уран, фосфат и часто кальций вступают в реакцию, образуя иммобилизованные минералы. Таким образом, в виде минеральных фаз уран задерживается на поверхности клетки или на внеклеточных полимерных веществах [29].

Основной перечень восстановленных минеральных комплексов урана представлен в таблице 1.

Таблица 1. Основные минералы урана [30]

Реакция водных форм уранила с образованием урановых минералов	Конечная точка/Название Минерала	Примечания
$UO_2^{2+} + 2e^- \rightarrow UO_2(s)$	Уранинит	$E_h \sim -200 \text{ mV}$
$(UO_2)_2CO_3(OH)^-_{3(aq)} \rightarrow UO_2CO_3(s)$	Резерфордин	Ионы кальция ограничивают растворимость уранильных комплексов
$UO_2^{2+} + 2Ca^{2+} + 3CO_3^{2-} + 10H_2O \rightarrow (Ca_2UO_2(CO_3)_3(H_2O)_{10})(s)$	Либихит	Растворимость зависит от pH
$2 UO_2^{2+} + Ca^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightarrow Ca(UO_2)_2(PO_4)_2(s)$	Отенит	U(VI) минерал
$2Fe(II) + UO_2^{2+} \rightarrow 2Fe(III) + UO_2(s)$	Уранинит	Восстановление урана за счет окисления железа



$UO_2^{2+} + (Fe_2O_3) \cdot H_2O_{(aq)} \rightarrow Fe_2O_3 \cdot UO_2(s)$	Гематит	U адсорбируется на железосодержащем минерале
$(OH)_{n(aq)}^{n-2} \rightarrow (UO_2)_8O_2(OH)_{12} \cdot 10H_2O(s)$	Метаскупит	Минерал в нанопроволоках бактерий <i>S. oneidensis</i> MR-1

### Биосорбция

Биосорбция описывает пассивное поглощение урана поверхностью живых или мертвых микробных клеток. Оболочки грамположительных и грамотрицательных бактериальных клеток обладают электроотрицательным зарядом, поэтому они способны притягивать катионы металлов, которые сорбируются на поверхности. Лиганды в клеточной стенке, такие как карбоксильные, аминные, гидроксильные, фосфатные и сульфгидрильные группы, связывают металлы посредством химической сорбции. Биосорбция лучше всего подходит для очистки сточных вод с низкими и средними концентрациями металлов, за счет высокой скорости связывания урана с клеточными стенками.

Успешность сорбции металла зависит от нескольких факторов, включая содержание фосфора в клетке, стадию клеточного цикла, pH, концентрацию урана. Некоторые клетки способны адсорбировать уран почти до половины своего клеточного веса. Высокая эффективность адсорбции описана для гриба *Talaromyces emersonii*. При pH 5 гриб обладал биосорбционной способностью 280 мг урана на грамм сухой клеточной массы. Актиномицетная бактерия *Streptomyces longwoodensis* также эффективно удаляет уран из жидких образцов. Максимальная биосорбция наблюдалась при pH 4,6 и составляла 0,44 г урана на грамм сухой клеточной массы. Изоляты бактерий рода *Bacillus* из Саксонии были способны эффективно поглощать уран в диапазоне 10-200 мМ. При этом было обнаружено, что металл адсорбируется на белках S - слоя клеточной мембраны [31], [32].

Несмотря на потенциальную способность бактерий сорбировать уран, маловероятно, что это будет полезно в контексте биоремедиации. Проблемы, связанные с биосорбцией, заключаются в том, что десорбция с поверхности клеток может быть такой же быстрой, как и сорбция, а другие катионы способны конкурировать за сайты связывания. Поверхности клеток также могут быстро насыщаться, предотвращая дальнейшую биосорбцию [33].

### *Биоаккумуляция*

Микробные клетки также способны накапливать широкий спектр ионов металлов посредством механизма биоаккумуляции. В отличие от биосорбции, это активный процесс: накопление элементов клеткой происходит по энергозатратному механизму активного транспорта. С некоторыми металлами может происходить случайное поглощение в связи с тем, что транспортируемые металлы подобны основным элементам, необходимым для функционирования метаболических путей клетки. Уран не имеет известной биологической функции, и было высказано предположение, что данный элемент может поглощаться клетками из-за повышенной проницаемости мембраны, вызванной, например, его токсичностью. Поглощенные радионуклиды удерживаются внутри клетки за счет образования комплексов с отрицательно заряженными внутриклеточными компонентами, осаждения или образования гранул, таких как уранилфосфат [34]. Несмотря на академический интерес, существует мало свидетельств того, что биоаккумуляция урана могла бы быть эффективным методом для биовосстановления загрязненных радиоактивными отходами земель или воды.

### *Загрязнение окружающей среды соединениями азота*

Азот является одним из самых распространенных элементов на Земле. Большая часть азота находится в природе в свободном состоянии, являясь главной составной частью воздуха, который содержит примерно 78% азота по объему. Общее содержание химического элемента в земной коре (включая гидросферу и атмосферу) составляет 0,04%. Масса растворённого в

гидросфере азота, учитывая, что одновременно происходят процессы растворения азота атмосферы в воде и выделения его в атмосферу, составляет около  $2 \cdot 10^{13}$  т, кроме того, примерно  $7 \cdot 10^{11}$  т азота содержатся в гидросфере в виде соединений. Почва содержит небольшое количество азота, преимущественно в виде солей азотной кислоты [35].

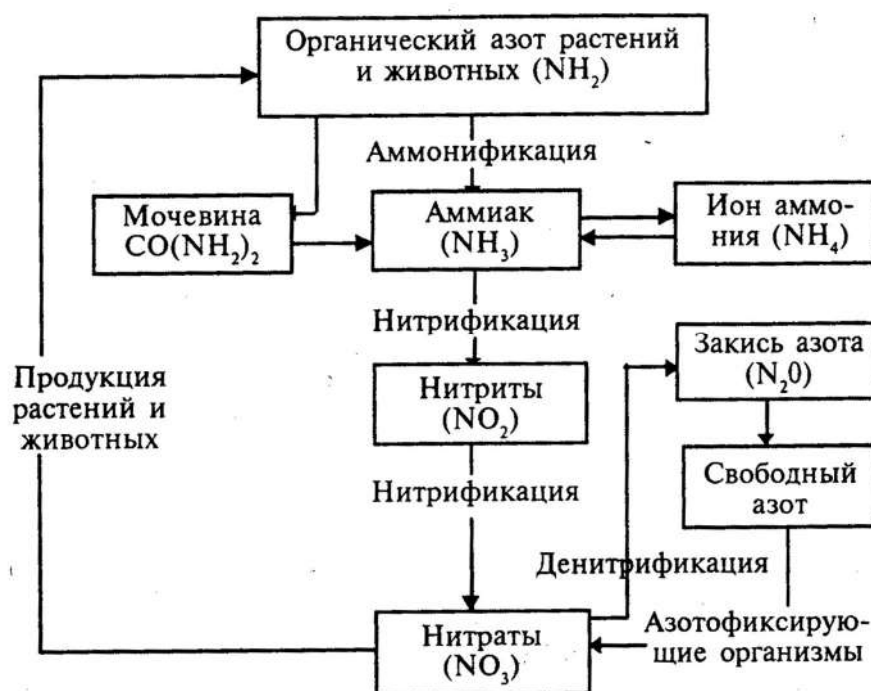


Рис. 4. Биогеохимический цикл азота

Являясь биологически значимым органогенным элементом, азот необходим живым организмам для обеспечения нормальной жизнедеятельности. Он входит в состав всех белков и нуклеиновых кислот, некоторых гормонов и медиаторов, нуклеопротеидов и хлорофилла. Существование азота в окружающей среде обусловлено тем, что он может принимать степень окисления от +5 до -3, однако большая его часть находится в нереакционноспособной форме и не может использоваться большинством организмов. Благодаря биологическим процессам, инертный N<sub>2</sub>, содержащийся в атмосфере, превращается в реактивные формы и, одновременно, вводится в биосферу, чтобы начать цикл, в конце которого он снова превращается в газообразный N<sub>2</sub>. Движение азота через этот цикл может

проявиться в различных химических формах, со своим собственными свойствами, поведением и последствиями для экосистемы [36], [37]. Его трансформация в различные соединения по всей биосфере схематически изображены на рисунке 4.

Активное внесение нитратных удобрений, выращивание и вырубка лесов значительно нарушает цикл азота в природной экосистеме. Азот из почв попадает в подземные воды и открытую гидросеть, где в больших концентрациях может привести к токсическим эффектам. Во многих странах установлены жесткие ограничения на содержание  $\text{NO}_3^-$  в воде. ПДК по азоту составляет 10 мг/л для общего количества нитратов и нитритов ( $45 \text{ мг NO}_3^- / \text{л}$ ) [38].

Одним из наиболее опасных источников попадания в подземные воды азотосодержащих загрязнителей является уранодобывающая и ураноперерабатывающая индустрия. Поступление азота в водные стоки может формироваться за счет смыва загрязняющих веществ с территории промышленной площадки с дождевым стоком и водами снеготаяния. Также при обогащении урановой руды образуются так называемые «хвосты» – отходы, в которых содержание ценного компонента ниже, чем в исходном сырье. Обычно хвосты складировуют в хвостохранилище - специальном гидротехническом сооружении для приема и длительного хранения твердых и жидких отходов обогащения полезных ископаемых. Объем жидких отходов, состоящих из воды и раствора, в 2-3 раза превышает объем твердых частиц. В хвостохранилище, помимо твердых отходов обогащения, содержится большой набор химических реагентов и их соединений, в том числе соли серной и азотной кислот. В результате накопления больших объемов радиоактивных отходов в открытых бассейнах-хранилищах, спроектированных без учета гидроизоляции и водонасыщения объектов подземными водами, происходят инфильтрационные потери жидкой фазы хвостов, формируется геологический ореол загрязнения. Нарушения в эксплуатации шламо- и хвостохранилищ,

неудовлетворительное состояние их намывных дамб приводит к попаданию анионов азотной кислоты, а также аммония в подземные воды и неуправляемой миграции [39].

Обычный физико-химический метод удаления нитратов из воды включает ионный обмен, обратный осмос и электродиализ. Но все эти процессы дороги, а концентрированные сточные воды требуют дальнейшей обработки или утилизации [40].

Попадание загрязнителей в грунтовые воды приводит к интенсификации микробных процессов. Одним из наиболее вероятных процессов является денитрификация – превращение нитрата в молекулярный азот через ряд промежуточных соединений. Этот процесс представляет собой один из вариантов дыхания микроорганизмов. В отсутствие свободного кислорода нитрат-ион является акцептором электронов и восстанавливается до молекулярного азота. Схема реакции биогенного восстановления нитратов в молекулярный азот и образующиеся при этом промежуточные продукты приведены на рисунке 5.

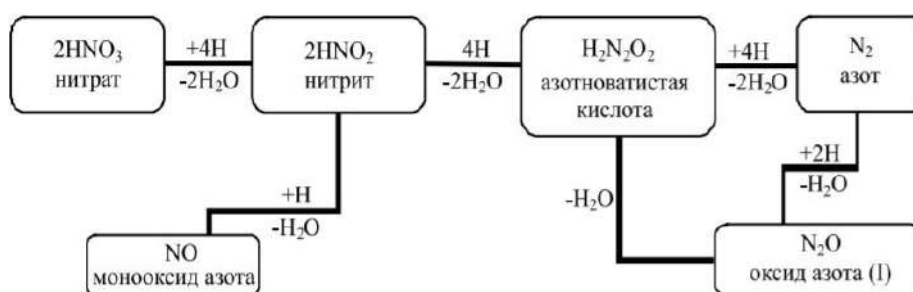


Рис. 5. Схема превращения нитратов в молекулярный азот в процессе денитрификации [41]

Денитрификация осуществляется представителями более чем 50 видов микроорганизмов, в том числе представителями родов *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Bacillus*, *Micrococcus* и др. Процесс является вариантом анаэробного дыхания, связан с получением микроорганизмами энергии и подавляется молекулярным кислородом при  $E_h$  более +300 мВ.

Денитрификация вносит существенный вклад в равновесие биогеохимического цикла. При отсутствии денитрификации земной запас азота, включая  $N_2$  атмосферы, в конце концов, сосредоточился бы в океанах, и жизнь стала бы невозможной на основной части суши, за исключением прибрежной полосы. Денитрификация делает пресную воду пригодной для питья, поскольку высокие концентрации ионов нитрата являются токсичными [42].

Использование биологической денитрификации для преобразования нитратов в газообразный азот и закись азота может предложить являться альтернативным процессом очистки грунтовых вод, загрязненных нитратами, благодаря высокой специфичности денитрифицирующих бактерий, низкой стоимости и высокой эффективности денитрификации.

Другим распространенным загрязнителем подземных вод является аммонийный азот в неионизированной ( $NH_3$ ) и ионизированной форме ( $NH_4^+$ ). Аммонийный азот попадает в грунтовые воды с фильтратами полигонов захоронения и свалок твердых бытовых отходов, с сточными водами предприятий и другими промышленными жидкостями, такие как охлаждающая вода на коксохимических и газовых заводах. Сельскохозяйственная деятельность, протечки в канализационных системах также могут привести к локально повышенным уровням концентрации аммония в воде [43].

Существенное повышение концентрации  $NH_4^+$  в водоносных горизонтах может вызывать ухудшение качества и пригодности грунтовых вод, оказывать влияние на взаимодействие воды и горной породы, являться существенным источником азота в поверхностных водах, получающих сброс подземных вод. Основными факторами ограничения выбросов  $NH_4^+$  в поверхностные воды являются его влияние на биоценозы водоемов и питьевое использование воды. Кроме того, аммонийный азот является наиболее доступной формой азота для

различных микроорганизмов, что приводит к эвтрофикации водоемов и массовой гибели рыб [44].

Кроме того, в окислительной среде высокое содержание  $\text{NH}_4^+$  может увеличить концентрацию  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$  вследствие жизнедеятельности нитрифицирующих бактерий. Нитрификация осуществляется двумя группами грамотрицательных бактерий. Нитрозные бактерии родов *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus* и *Nitrospira* окисляют аммиак до нитрит-аниона, тем самым поставляют субстрат для нитритных бактерий *Nitrospira*, *Nitrococcus*, *Nitrospina*, которые переводят нитрит-анион в нитрат-анион. По наличию различных форм азота в подземных водах можно судить о характере загрязнителей водоисточников. Повышенные концентрации  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_2^-$  являются признаками свежего загрязнения из постоянно действующего источника, а увеличение концентрации нитратов указывает на более давние сроки загрязнения [45].

#### *Роль анаммокс бактерий в круговороте азота*

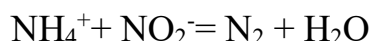
Одним из ключевых микробных процессов в биогеохимическом круговороте азота является анаммокс. В ходе данного явления нитрит-ион и ион аммония непосредственно превращаются в молекулярный азот. Наиболее масштабно анаммокс протекает в океанах (дает начало 30-50% свободного азота) и осуществляется бактериями типа планктомицеты [46].

На сегодняшний день анаммокс-бактерии являются одной из наиболее интенсивно исследуемых групп микроорганизмов. Большой интерес к ним связан, в первую очередь, с широкими возможностями практического применения. Культуры анаммокс-бактерий способны осуществлять превращения субстратов даже при низких концентрациях, а также являются строгими анаэробами. Процесс анаммокс ингибируется при очень низких концентрациях кислорода. Однако ингибирование бактерий кислородом обычно обратимо при создании анаэробии, в частности за счет его



использования аэробными бактериями-спутниками анаммокс-бактерий в биоплёнках. Это создаёт возможность сосуществования в одном реакторе анаэробов и аэробов [47].

Технология на основе автотрофного удаления азота представляет собой комбинацию двух процессов: частичной нитрификации, в ходе которой половина аммония окисляется до нитрита, и, собственно, аноксидного окисления аммония нитритом. Суммарное уравнение реакции окисления аммония нитритом выглядит следующим образом:



В природных экосистемах процесс анаммокс может функционировать параллельно с процессом денитрификации. Эти процессы могут взаимодействовать, и тот или другой может доминировать в зависимости от меняющихся условий внешней среды. Такое же сочетание этих процессов может происходить и при очистке воды. Превалирование того или иного процесса зависит от присутствия или отсутствия органических соединений и нитрита.

Фильтрационные воды полигонов твердых бытовых отходов, иловые воды метантенков, стоки животноводческих ферм, пищевых и других предприятий, как правило, богатых азотосодержащими загрязняющими веществами (главным образом, аммонием) и бедны органикой. Применение традиционных систем для очистки этих стоков экономически не выгодно. Кроме того, в традиционных схемах очистки стоков существует проблема образования избыточной микробной биомассы в реакторах, решение которой так же требует значительных финансовых и трудовых затрат [48].

Ряд физиологических и биохимических особенностей анаммокс-бактерий делают их подходящими микроорганизмами для биологической очистки стоков. Анаэробный автотрофный метаболизм позволяет избежать дополнительных затрат на аэрацию и внесение органики. Так же известно, что анаммокс-бактерии устойчивы к высоким концентрациям азотосодержащих

веществ. По литературным данным, предельный уровень нагрузки по азоту, достигнутый в промышленном аннаммокс-реакторе, равен 77,84 кг-N/м<sup>3</sup>/сут. Несмотря на относительно невысокую скорость роста аннаммокс-бактерий (время удвоения в оптимальных лабораторных условиях составляет 11 суток), анаэробное окисление аммония является наиболее перспективным, экономически выгодным и эффективным способом удаления аммония из сточных вод. Однореакторные аннаммокс-установки осуществляют обработку стоков, содержащих высокие концентрации аммония и низкие – органического вещества, очистку промстоков и стоков животноводства. В РФ процесс аннаммокс впервые в мире применен для очистки от азота низкоконцентрированных хозяйственно-бытовых сточных вод в разработанной специально для поселков строителей объектов зимней олимпиады Сочи-2014 технологии и станции комплексной очистки стоков (КОС – БХ-Ерш) [49].

*Биоремедиация подземных вод при урановых и азотных загрязнениях*

Комплексная очистка от урановых и нитратных загрязнений сильно осложнена высокой подвижностью урана в присутствии нитратов, определяющих окислительно-восстановительные свойства среды. К тому же нитрат служит конкурирующим и энергетически более выгодным акцептором электронов для металлоредуцирующих бактерий. Исследования показали, что восстановление соединений U (VI) не происходит до того, как нитраты будут удалены из подземных вод. Следовательно, эффективное удаление нитрата является первоочередной задачей [50].

Кроме того, существует проблема повторного окисления U (IV). Несмотря на то, что нитрат не вызывает окисления U(IV) непосредственно, нитратредуцирующие бактерии способны генерировать промежуточные продукты денитрификации, такие как нитрит, закись азота и оксид азота, и эти промежуточные продукты могут затем окислять U(IV). Предлагаемые механизмы повторного окисления урана включают: абиотическое окисление

промежуточными продуктами денитрификации; прямое окисление бактериями в сочетании с восстановлением нитратов; или окисление Fe (III), вызванное окислением промежуточными продуктами денитрификации или бактериями, связанными с восстановлением нитратов. Было обнаружено, что один нитрит является относительно плохим окислителем U (IV)), но в сочетании с Fe (III) приводит к полному повторному окислению U (IV), причем Fe (III) действует как окислитель, катализатор или электронный челнок между восстановлением нитрата и окислением U (IV) [51].

Структура микробного сообщества играет роль в реокислении урана. Так, бактерия *Anaeromyxobacter dehalogenans* продуцирует нитрит как промежуточный продукт при восстановлении нитрата до аммония и окисляет U (IV) до U (VI). Бактерия *Thiobacillus denitrificans*, может осуществлять денитрификационный процесс, связанный с окислением элементарной серы, H<sub>2</sub>S и Fe (II), а также метаболически окисляет U (IV). Таким образом, нитрат, первичный загрязнитель подземных вод, может быть фактором, приводящим к вторичному загрязнению ураном [52].

Нитрат зависящая солюбилизация урана наблюдалась в односкважинном полевом исследовании Senko et al. (2002). В данном опыте большая часть урана, который ранее был иммобилизован в водоносном горизонте, была повторно мобилизована в течение 1-2 недель после добавления нитрата в подземные воды. Лабораторные эксперименты с использованием суспензий отложений, инактивированных нагреванием, показали, что промежуточные продукты диссимиляционного восстановления нитрата (денитрификация или диссимиляционное восстановление нитрата до аммиака), нитрита, закиси азота и окиси азота способны окислять и мобилизовать U (IV). Однако, виды бактерий и биогеохимические вовлеченные механизмы, в данном исследовании не были выяснены в полной мере [51].

В колоночных экспериментах с пробами, полученными из отложений участка Оук-Ридж, штат Теннесси, добавление нитрата стимулировало повторное окисление и ремобилизацию урана в биоредуцированных отложениях, но повторного окисления не происходило, когда нитрат добавлялся к пробам, в которых преобладали сульфатредуцирующие бактерии рода *Desulfovibrio spp.* или к пробам, где преобладали *Clostridium spp.*, восстанавливающие Fe (III) при добавлении этанола. Предварительные оценки структуры микробного сообщества выявили присутствие *Geobacter*, *Anaeromyxobacter*, *Desulfovibrio* и *Thiobacillus*, видов, которые могут способствовать восстановлению U (VI) и окислению U (IV) [53].

Полевые испытания (1383 дня) также подтвердили, что содержание урана в растворимых формах увеличилось после того, как биологически восстановленные отложения подверглись повторному воздействию нитратов и кислорода в загрязненных грунтовых водах. Биостимулирование загрязненных отложений этанолом снизило растворимые формы урана с 0,37 до 0,023 мг/л. Результаты показали, что ремобилизация урана в водную фазу наблюдалась в течение первых 100 дней после введения в систему нитратов, затем уровень U (VI) несколько снижался, за счет оксидов Fe (III), которые имели более высокую удельную поверхность, чем исходный осадок, что позволяло увеличить адсорбцию U (VI) [54].

Серьезные попытки крупномасштабной очистки подземных вод начались в 1980-х годах, однако ранние результаты усилий по ремедиации редко приводили к ожидаемому снижению уровня загрязнений. Исследования Агентства по охране окружающей среды США показали, что широко используемые технологии насосной обработки (перекачка воды и ее очистка на поверхности) редко восстанавливают участки с загрязненными грунтовыми водами, до фоновых условий. Физико-химические методы очистки подземных вод, которые могут включать в себя хлорирование, отдувку воздухом,

обратный осмос, ионный обмен и электродиализ, являются дорогостоящими, требуют больших затрат энергии и образуют много побочных продуктов [55].

Для сорбции и деструкции азотных и урановых загрязнений также применяются технологии *ex situ* и *in situ* биоремедиации. *Ex situ* биоремедиация — это метод очистки от загрязняющих веществ вдали от того места, где они были обнаружены, с использованием метаболического потенциала биологических объектов. Загрязняющие вещества выкапываются или откачиваются с исходного участка и обрабатываются в контролируемой среде. *Ex situ* биоремедиацией можно управлять, создавая необходимые условия.

Биоремедиация *in situ*, происходит на месте загрязнения, не обеспечивает полный контроль процесса очистки и требует больше времени. Тем не менее, технология данного типа наиболее выгодна из экономических соображений, обусловленных относительно невысокой стоимостью используемой органики. При рассеянном загрязнении альтернативы биоремедиации *in situ* просто нет. Биоремедиацию проводят путем внесения в загрязненный поток органического вещества, стимулирующего местные анаэробные бактерии-редукторы, что приводит к созданию биологического барьера, который способен предотвращать миграцию загрязнителей [56].

Одной из современных технологий очистки подземных вод является создание проницаемого реактивного барьера (ПРБ). Реактивная среда, предназначенная для перехвата загрязненного шлейфа, размещается в недрах, для создания пути потока через реактивную среду и преобразования загрязнителя в экологически приемлемые менее токсичные или неподвижные формы. За счет высокой проницаемости барьера грунтовые воды легко проходят через него без значительного изменения гидрогеологических условий участка. Различают две основные конструкции проницаемых реактивных барьеров: непрерывная реактивная стена и «воронка и ворота». Конфигурация ПРБ непрерывного действия состоит из одной реактивной

зоны, установленной поперек потока грунтовых вод с загрязняющими веществами, в то время как воронко-решетчатая система состоит из проницаемого затвора (реакционная зона), помещенного между двумя непроницаемыми стенками, которые направляют загрязненный поток в реактивную зону. Выбор между двумя конфигурациями зависит как от гидрогеологических характеристик площадки, так и от стоимости реактивного материала. В случаях, когда используется дорогостоящий реактивный материал, предпочтительна конфигурация воронки и затвора, поскольку реакционная зона требует меньше материала [57].

В целом механизмы удаления загрязняющих веществ можно условно разделить на три категории: через химические или биологические реакции, которые приводят к разложению загрязняющих веществ на безвредные соединения; иммобилизация загрязняющих веществ в зоне реакции за счет образования нерастворимых соединений; иммобилизация загрязняющих веществ в зоне реакции путем адсорбции или комплексообразования [58].

Одним из наиболее распространённых реактивных материалов являются кристаллические частицы железа в низкой степени валентности. За счет интенсивной коррозии железа загрязнители способны восстанавливаться и оседать на барьере. ПРБ на основе нульвалентного железа используются для контроля хлорорганических соединений, нитратов, мышьяка, урана, технеция и других металлов. В Европе барьеры на основе частиц железа  $Fe^0$  успешно применяют главным образом в Чехии и Германии. Помимо материалов на основе железа используются материалы на органической основе (активированный уголь, лист, торф, ил сточных вод, опилки и т. д.), щелочные комплексообразователи (гашеная известь, сульфат железа), фосфатные минералы, такие как гидроксиапатит и биогенный апатит (например, рыбные кости), цеолиты, и оксиды металлов.

ПРБ может иммобилизовать загрязнители на месте без необходимости поднимать их на поверхность. Следовательно, нет необходимости в

дорогостоящих наземных сооружениях для хранения, обработки, транспортировки или захоронения отходов [59].

Одним из способов ремедиации подземных вод от редоксчувствительных поллютантов является создание редокс барьера, основные принципы которого представлены на рис. 6. Внесение легкодоступного органического субстрата стимулирует развитие аборигенной микрофлоры. Денитрифицирующие бактерии, будучи факультативными анаэробами, активно потребляют кислород в качестве акцептора электронов, что способствует снижению окислительно-восстановительного потенциала в системе. В результате процесса образуется последовательность побочных продуктов, состоящая из нитрит-ионов и газов оксида азота, закиси азота и, наконец, азота.

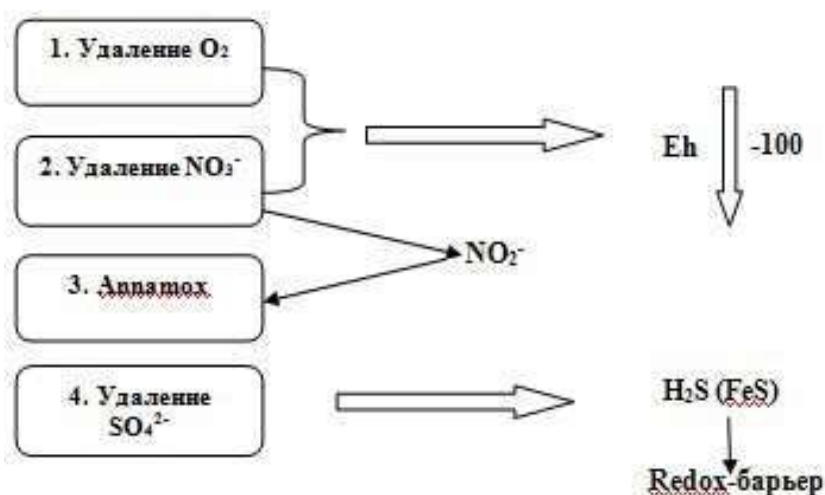


Рис. 6. Принципиальная схема редокс-барьера [60]

Аэробный процесс денитрификации приводит к удалению нитрат-ионов, восстановлению урана и образованию малорастворимых урановых фаз, а анаэробные процессы сульфат редукции и железо редукции приведут к образованию сульфида железа, играющего роль антиоксидантного буфера в случае кислородной миграции.

Возможность осуществления биоремедиации *in situ* во многом зависит от характеристик обрабатываемой области, таких как тип водоносного



горизонта и литология. В частности, величина гидравлической проводимости влияет на возможность доставки биостимулирующих веществ в подповерхностный слой, где они необходимы для поддержания оптимальных условий для целевых биологических процессов.

Анализ микробиологического состава подземных вод необходим для оценки того, присутствуют ли нужные микроорганизмы в нужном количестве и могут ли эти микроорганизмы стимулироваться. Некоторые молекулярно-биологические инструменты становятся все более доступными и экономически эффективными для определения свойств выбранных участков. Они включают, помимо прочего, флуоресцентную гибридизацию *in situ* (FISH) и количественную полимеразную цепную реакцию (КПЦР), которые позволяют определить наличие бактерий с необходимыми для биоремедиации генами. Если требуется или желательна биоаугментация, обрабатываемую область необходимо должным образом подготовить для поддержания роста микроорганизмов, высокоактивных по отношению к компоненту-загрязнителю [61].

Как правило, в составе естественной микрофлоры загрязненных подземных вод, обнаруживается спектр физиологических групп микроорганизмов, способных осуществить деградацию загрязнителя при низких температурах в аэробных и анаэробных условиях. При этом вклад анаэробных микроорганизмов в деградацию загрязнителей весьма значителен, что необходимо учитывать при планировании и проведении биоремедиационных мероприятий. Во многих случаях, когда загрязнение представлено природными соединениями и в составе естественной микрофлоры имеются деструкторы, стимулирование их активности без внесения микробных препаратов может быть достаточно эффективным. Это менее затратный, но более доступный и технологичный подход очистки подземных вод [62].

*Потребность денитрифицирующих бактерий в углероде*

Денитрифицирующие бактерии – гетеротрофные микроорганизмы, использующие в качестве источника углерода органические соединения. В зависимости от типа процесса удаления азотосодержащих поллютантов окислительными эквивалентами могут быть нитриты, нитраты и аммоний.

Эффективность денитрификации, помимо прочих факторов, таких как содержание нитратов, нитритов, концентрации кислорода, pH, окислительно-восстановительного потенциала, зависит от источника органического углерода и его концентрации, а также соотношения количества органического углерода и нитратов. Эти факторы неодинаково влияют на скорость отдельных восстановительных процессов, в результате чего промежуточные и конечные продукты денитрификации имеют различный состав [63].

При выборе источника углерода для проведения процесса денитрификации учитывается его стоимость, скорость денитрификации, содержание неблагоприятных токсичных соединений. Так же одним из ключевых факторов является биологическая доступность углерода. Денитрифицирующие бактерии не образуют протеолитических и целлюлолитических ферментов, поэтому они не расщепляют белки, целлюлозу и другие природные полимеры. Источником органического углерода при денитрификации могут быть любые легкоокисляемые органические соединения (углеводы, спирты, органические кислоты, продукты распада белков, активный ил, отходы производства гидролизного спирта и т. п.) [64].

В условиях нехватки доступного денитрификаторам органического углерода, углеродсодержащие вещества минерализуются до углекислого газа и воды, а доля невосстановленных нитратов и промежуточных продуктов их восстановления (в частности,  $N_2O$ ) возрастает. При избытке органических соединений в среде накапливаются продукты неполного окисления, и увеличивается остаточная концентрация органических загрязнений в сточной воде. Доступность органических субстратов для денитрификации можно

повысить, например, предварительной обработкой субстрата, ферментативным или химическим гидролизом. При очистке сточных вод источником углерода для денитрифицирующих микроорганизмов могут быть неочищенные сточные воды или прошедшие очистку в первичных отстойниках. Частичное сбраживание осадков в первичных отстойниках увеличивает количество легкоокисляемых органических веществ, используемых для денитрификации [65].

Органический потенциал продуктов, используемых в качестве дополнительных источников углерода при реализации процесса денитрификации, зависит от степени биоразлагаемости (биodeградации) данных веществ. Биоразлагаемость оценивается по количеству биоразлагаемой фракции ХПК рассматриваемого вещества. Для оценки возможности использования различных органических добавок в качестве питательного субстрата при денитрификации изучаются значения ХПК для каждого из веществ, определенные экспериментально или путем расчета. В условиях эксплуатации сооружений количество нитратов, которое может быть удалено из сточных вод без дополнительного дозирования углерода из внешнего источника, является функцией количества доступного углеродсодержащего органического вещества сточных вод, внешних факторов (температуры, кислородного режима, pH, наличия или отсутствия токсичных веществ и т. д.) и стехиометрического соотношения между донором электрона и акцептором, отношением значения ХПК (БПК) к N. Поэтому для сточных вод требуемое для успешной реализации процесса денитрификации с учетом перечисленных выше факторов значение ХПК/N находится в широком диапазоне — от 3,0 до 7,0 мг ХПК/мг N, где ХПК представляет собой суммарное значение только ХПК легко- и среднеокисляемых фракций растворенных органических веществ, содержащихся в сточных водах [66].

Использование органических субстратов для водоочистки азотосодержащих загрязнителей

В мировой практике существует ряд традиционных методов биологической очистки сточных вод. Они не требуют внесения агрессивных реагентов, сравнительно дешевы и просты в реализации. Биоремедиацию проводят путем внесения в загрязненный поток органического вещества, стимулирующего местные анаэробные бактерии-редукторы. Аналогичным образом проводится стимуляция представителей подземных экосистем способных к нитратному дыханию. Несмотря на это проблема азотного загрязнения не решена в полной мере. Исследование источников органического углерода в качестве метода интенсификации нитратредукции является актуальной научно-исследовательской задачей [67].

Поскольку наиболее распространенные акцепторы электронов, используемые для анаэробной окислительной биоремедиации, растворимы в воде, продукты обычно доставляются в недра в растворе через нагнетательные скважины или путем прямой закачки с использованием буровых установок. В таблице 2. перечислены некоторые распространенные продукты крупнотоннажных производств, наиболее часто используемые для стимулирования денитрификации. В некоторых случаях применяется комбинация данных субстратов.

Таблица 2. Субстраты, используемые для биоремедиации [68]

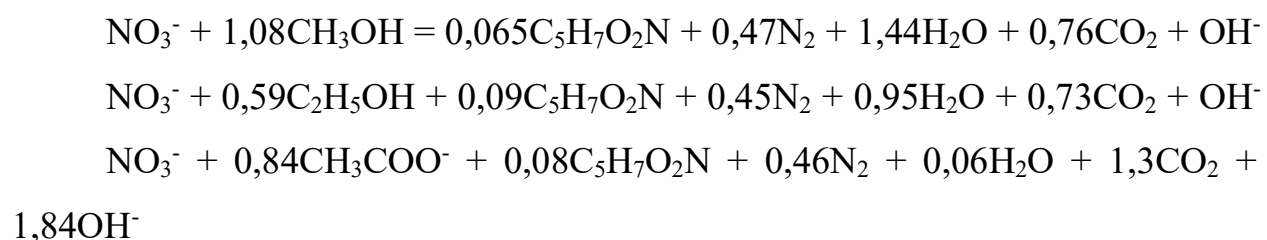
	Субстра т	Типичные методы доставки	Форма применения	Частота введения
Растворимые субстраты	Лактат, бутират	Нагнетательные скважины или циркуляционные системы	Разбавле нные кислоты или соли	От непрерывного до ежемесячного
	Метанол, этанол		Разбавленный водой	
	Бензоат натрия			

	Меласса, кукурузный сироп с высоким содержанием фруктозы	Нагнетательные скважины	Водный раствор	
Субстраты с медленным высвобождением	Молочная сыворожка	Нагнетательные скважины или непосредственно впрыскивание	Водный раствор или суспензия	Ежемесячно – ежегодно
	Растительные масла	Нагнетательные скважины или непосредственно впрыскивание	Прямое впрыскивание водных эмульсий с высоким содержанием масла (>20%)	Однократное введение
	Эмульсии растительных масел	Нагнетательные скважины или непосредственно впрыскивание	Водные микроэмульсии с низким содержанием масла (<10%)	Каждые 2-3 года
	HRC <sup>®*</sup>	Непосредственное впрыскивание		Ежегодно

HRC<sup>®</sup> - полимерное соединение высвобождающее водород (Hydrogen Release Compound), разработанное специально для усиленной анаэробной биоремедиации in situ хлорированных соединений в грунтовых водах или сильно насыщенных почвах.

В исследовательских работах в качестве потенциального биостимулятора среди простых органических соединений наиболее часто рассматриваются метанол, этанол и ацетат. Данные соединения легко усваиваются денитрифицирующими бактериями и имеют низкую стоимость. По результатам ряда лабораторных экспериментов был сделан вывод, что одним из наиболее эффективных источников углерода среди синтетических соединений является метанол. Данный субстрат являлся самым экономичным донором электронов, при котором достигалась высокая скорость денитрификации. Известно, что в случае комплексного загрязнения подземных вод урановыми и нитратными соединениями, к среде так добавляют этанол, который способствует росту нитрифицирующих бактерий [69],

Тем не менее, стехиометрические соотношения, описывающие денитрификацию, показывают более высокое производство гидроксил-иона, чем диоксид углерода, что вызовет увеличение pH в среде при использовании данных соединений. Помимо этого, применение метанола ограничивается небезопасностью процесса, при испарении соединение взрывоопасно, является сильнейшим ядом, действующий на нервную и сосудистую систему [70], [71]. Уравнения материального баланса при использовании метанола, этанола и ацетата в качестве единственного источника углерода в процессе денитрификации:



Исследована возможность введения в качестве внешнего источника углерода чистых углеводов. Эффективность нитратредукции простых сахаров оценивалась несколько ниже в сравнении с солями органических кислот. Стало известно, что денитрификационная способность на моль углерода

располагается в следующем порядке сахара: <глюкоза <ацетат <пропионат <бутират. В работе 2017 года изучалось влияние смеси простых сахаров (глюкозы и сахарозы) на процесс денитрификации сточных вод рыбохозяйственного хозяйства с высоким содержанием нитратного азота. Была успешно получена полиоминимальная модель удаления нитратов. Кроме того, было отмечено, что присутствие глюкозы оказывает более существенное влияние на процесс денитрификации, чем сахароза [72], [73].

Тем не менее, несмотря на эффективное снижение концентрации урана и азота в подземных водах, недостатками приведенных выше способов биоремедиации является высокая стоимость носителей и реагентов (в том числе продуктов органического синтеза).

С точки зрения подходов «зеленой химии» наиболее выгодным процессом является решение проблемы утилизации органических отходов пищевой или сельскохозяйственной промышленности для очистки подземных вод. Для пищевой промышленности, перерабатывающей разнообразное многокомпонентное сельскохозяйственное сырье растительного и животного происхождения, важна проблема комплексного использования сырья, так как при его переработке и получении готовой продукции оно целенаправленно используется только на 15-30%, а остальная часть переходит в отходы. Сточные воды пищевых предприятий относятся к категории высококонцентрированных и имеют нестабильные по качеству и количеству показатели. Такие стоки характеризуются высокими показателями ХПК и БПК, представляют собой сложные полидисперсные системы и содержат различные по своей природе загрязнения: жир, молоко, чешую, шерсть, кровь, минеральные нерастворимые примеси и др. [74].

Одной из отраслей пищевой промышленности, сточные воды которой представляют серьезную опасность загрязнения окружающей среды, является дрожжевая, пивоваренная и хлебопекарная промышленность. В настоящее время мощность дрожжевых заводов в РФ составляет 165 тыс. тонн дрожжей



в год, а хлебопекарной – 149 млн. тонн в год. В целом по отрасли количество сточных вод составляет около 55 млн. м<sup>3</sup> в год. Воды пивоваренных заводов могут быть использованы для очистки сточных вод с высоким содержанием тяжелых металлов. Установлено, что 15 г/л дрожжевых клеток могут удалить до 33% хрома, содержащегося в воде [75].

Известно, что преобладающая часть современных технологий производства этилового спирта до сегодняшнего дня являются незамкнутыми. При сбросе неочищенных сточных вод спиртзавода на городские очистные сооружения нагрузка на них по БПК возрастает от 1 до 3 тонн в сутки, в зависимости от производительности завода.

Жидкая спиртовая барда, которая является отходом спиртового производства, содержит большое количество органических кислот, аминокислот, витаминов и спиртов. Около 50% сухих веществ в барде находится в барде в растворенном состоянии, а вторая половина – в виде взвешенных веществ (дробина). Из-за высокого содержания органических веществ сброс данного отхода спиртового производства недопустим, так как может привести к эвтрофикации естественных водоемов и грозит серьезным экологическим ущербом. Технология сбраживания в термофильных условиях жидкой части барды с получением биогаза и кормового препарата витамина В<sub>12</sub> хорошо отработана в промышленных масштабах в Российской Федерации. Кроме того, доказано, что барда наиболее удачно подходит для стимулирования роста нефтеокисляющих организмов [76].

РФ является мировым лидером по производству свекловичной мелассы. В 2017 году объем рынка составлял около 1.5 млн. тонн. Особое внимание к мелассе с точки зрения микробиологии обусловлено содержанием в ней ценных макро- и микроэлементов, а также сахара. Являясь отходом сахарного производства, меласса может быть экономичным и эффективным источником органического углерода для процесса денитрификации. Результаты исследований показали, что удаление азота при использовании мелассы

составило  $91,6 \pm 1,6\%$ , что было выше, чем при использовании метанола ( $85,3 \pm 2,0\%$ ) [77], [78].

Новое применение биопленочных барьеров было разработано и успешно применено для очистки загрязненных нитратами грунтовых вод в районе Маунтин-Вью, Альбукерке, Нью-Мексико (США), пострадавшем от чрезмерного внесения удобрений в почву близлежащей овощной фермы. Барьер был создан путем стимулирования аборигенной микрофлоры инъекциями мелассы, дрожжевым экстрактом и треметафосфатом в качестве доноров углеродов. Добавление органических субстратов через нагнетательные скважины привело к активному росту бактерий в водоносном горизонте, которые прикреплялись к песчинкам, создавая реактивную полупроницаемую биопленку. Биобарьер уменьшил миграцию загрязняющих веществ и обеспечил активную зону для восстановления. Система проработала более года, и в течение этого периода барьер многократно восстанавливался путем повторного закачивания мелассы в скважины по периметру. Концентрация нитратов в очищенной воде снизилась с 275 мг/л (в пересчете на азот) до 1 мг/л [79].

Воды молокоперерабатывающих предприятий, которые сбрасываются в системы канализации и в водные объекты неочищенными, по загрязняющей способности превосходят сточные воды в 50-100 раз. Они содержат в большом количестве потенциальные субстраты для нитрифицирующих бактерий - молочную кислоту и молочную сыворотку. По данным Международной молочной федерации (ММФ), в настоящее время до 50 % сыворотки сливается в канализацию. Одна тонна сыворотки, слитая в сточные воды, загрязняет водоем так же, как 100 м<sup>3</sup> хозяйственно-бытовых вод [80].

Стоимость очистных сооружений и вред, наносимый сливом сыворотки в водоемы, делают актуальной проблему ее эффективной переработки. В данном продукте содержится тонкодиспергированный молочный жир,

растворимые азотистые соединения и минеральные соли, а также витамины, ферменты, органические кислоты, что позволяет считать молочную сыворотку потенциальным субстратом для интенсификации процесса денитрификации.

При изучении использования сточных вод завода по производству безалкогольных напитков, кондитерской и молочных фабрик, в качестве источников органического углерода, было установлено значительное снижение нитратов во всех случаях с оптимальным соотношением ХПК/Н 6,5, 5,5 и 4,5, соответственно. Согласно результатам лабораторного моделирования очистки пластовых вод путем добавления в пробы сахара и молочной сыворотки полное удаление нитрат-ионов (исходная концентрация 3 г/л) отмечали на 21-е сутки [81].

Особый интерес вызывает применение субстрата из анаэробных очистных сооружений. Биогаз, полученный путем брожения органических отходов в метантенках, не содержит токсичных веществ, которые угнетали бы процесс денитрификации, и имеет низкую стоимость (эксплуатационные затраты на ферментацию). Была исследована возможность удаления нитрата в биореакторе с использованием биогаза, содержащего  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{S}$  в качестве доноров электронов. Высокая скорость удаления нитратного азота ( $28 \text{ г NO}_3^- \text{ м}^{-3} \text{ ч}^{-1}$ ) подтверждает возможность использования биогаза в качестве недорогой альтернативы ацетату и метанолу [82].

#### *Опыт стимулирования иммобилизации урана органическим субстратом*

Многочисленные факторы определяют, будет ли биовосстановление урана успешным, от наличия подходящего донора электронов до влияния других процессов, таких как восстановление нитратов и сульфатов. Долговременная стабильность образующихся минеральных фаз имеет решающее значение для успеха биоремедиации *in situ*: чем более

нерастворимый минерал, тем меньше вероятность его повторной мобилизации. Также важно избегать засорения нагнетательной скважины и водоносного горизонта из-за роста биомассы или избыточного осаждения минералов.

Бактерии могут использовать широкий спектр источников органического углерода в качестве доноров электронов. Исследования, сравнивающие доноры электронов, показывают, что наиболее эффективный донор специфичен для отдельного загрязненного участка. При выборе источника углерода учитывается его стоимость, скорость диссимиляции, содержание токсичных соединений. Определение того, какой источник углерода будет наиболее эффективно способствовать восстановлению U (VI), является важным шагом в адаптации стратегий биоремедиации для разных объектов [83].

В некоторых случаях загрязненные ураном грунтовые воды могут иметь повышенную соленость в результате высоких концентраций кислот, которые используются при переработке урановых руд. Эта соленость может намного превышать благоприятную для микробных процессов. Таким образом, поднимается вопрос о том, является ли стимулирование диссимиляционного восстановления металлов подходящей стратегией для удаления U (VI) из сильно засоленных грунтовых вод, и какие организмы могут быть ответственны за восстановление U (VI) [84].

Чтобы оценить потенциал стимулирования диссимиляционного восстановления металлов в сильно засоленных подземных отложениях, были отобраны пробы из водоносного горизонта вблизи хвостохранилища урановых рудников в Шипрок, Северная Мексика. Анализ воды из скважины данного участка, свидетельствовал, что подземные воды содержали высокие концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  (296 мМ) и  $\text{NO}_3^-$  (28,7 мМ), 4,5 моль 0,5 Н. экстрагируемого HCl Fe (III) на 1 г осадка.

Лабораторные исследования показали, что эффективным способом стимулирования снижения уровня U (VI) являлось добавлении концентрированного бескислородного раствора ацетата в качестве донора электронов для стимуляции активности диссимиляционных металл-восстанавливающих микроорганизмов. Также данный субстрат стимулировал удаление нитратов из грунтовых вод с последующим одновременным накоплением Fe (II), что связано с увеличением количества бактерий семейства *Geobacteraceae* до 40% от общего состава аборигенного микробного сообщества [85].

Успешные примеры биовосстановления U (VI) *in situ* в полевых условиях в мировой практике встречаются применительно к водоёмам, загрязненным технологическими отходами предприятий ядерно-топливного цикла. Сравнительная экономическая оценка различных методов обезвреживания загрязненных сред (преимущественно почв) показывает, что затраты на их переработку по отношению к экстракционному методу составляют: при замене почвы – 10–60 %, промывке почвы – 10–35 %, термической десорбции – 5–20 %, биоремедиации – 4–15 % [86].

Одним из успешных примеров пилотных испытаний *in situ* метода удаления урана является объект Ок-Ридж, штат Теннесси, располагающийся вблизи хранилища с кислотными отходами. В районе хранилища концентрация урана в грунтовых водах достигала 210 мкмоль/л, концентрация нитрата - 160 мМ, pH находился в районе 3,4. После закачки этанола, глюкозы, метанола и метанола с гуминовыми кислотами было обнаружено снижение концентрации U(VI). Колоночное исследование отложений Ок-Ридж показало, что ацетат и лактат демонстрируют сходные тенденции в сокращении U (VI), причем сопоставимые количества удаляются примерно за один год. При этом установлено, что стимулирование естественного микробного сообщества этанолом приводило к более быстрому восстановлению не только

редоксчувствительных металлов до низковалентных малоподвижных форм, но и существенно снижало концентрацию нитрат ионов [87].

Однако высокая скорость диссимиляции данного донора электронов, не позволяла поддерживать долгосрочные восстановительные условия. Рост микробов происходил вблизи нагнетательной скважины, из-за чего во время полевых экспериментов скважину приходилось часто очищать для удаления биомассы. Кроме того, реакции биовосстановления прекращались, когда прекращалась подача этанола. Чтобы доставлять донор электронов более эффективно с более глубоким проникновением в водоносный горизонт и поддерживать долгосрочные восстановительные условия, предполагалось использовать источники доноров электронов с медленным высвобождением. Эмульгированное растительное масло (EVO), было предложено в качестве эффективного и экономичного источника донора электронов для объекта Ок-Ридж. Предлагалась доставка EVO путем закачки эмульсии «масло-в-воде» с последующей промывкой водой для распределения эмульсии по всей зоне обработки. В полевых экспериментальных тестах биостимуляция осуществлялась с 2-часовой закачкой EVO в водоносный горизонт с высокой проницаемостью. Наблюдения за геохимической и микробиологической эволюцией осуществлялись в течение более одного года. Было установлено, что закачка EVO поддерживала относительно долгосрочную (примерно один год) биоредукцию урана на протяженной территории (50 м) от нагнетательных скважин, что привело к значительному снижению концентрации U в грунтовых водах [88].

Сотрудниками Оук Ридж также разработан альтернативный способ очистки территорий от РАО. В естественную среду для редукции компонентов РАО вносился донор электрона (ацетат натрия, этанол и глюкоза). Для закрепления биопленок микробов также вносились твердые субстраты из стекловаты и бусинок фирмы «Био-Сеп», состоящих из 25% арамидного полимера и 75% порошка активированного угля. По данным авторов, на

глубине 3-5 метров происходила редукция нитрат-аниона в молекулярный азот, мобилизация урана, плутония, технеция за счет механизмов биосорбции и биовосстановления [89].

На участке в Рифле, штат Колорадо (США), который расположен недалеко от исторической ванадиево-урановой фабрики (1920 - 1960 г.), были проведены обширные исследования биовосстановления урана *in situ*, при этом полевые эксперименты неоднократно демонстрировали, что концентрации урана в подземных водах могут быть снижены до уровня ниже стандарта Агентства по охране окружающей среды США для питьевой воды, составляющего 0,126 мкМ, путем добавления ацетата в подповерхностный слой. Первоначальное снижение концентраций урана в водной среде происходило одновременно с восстановлением железа (III) и сульфата, что приводило к накоплению сульфидов железа. Длительное восстановление и связывание Fe (III) в сульфидах железа позволяло предотвратить абиотическое повторное окисление U (IV) фазами Fe (III), поддерживая при этом окислительно-восстановительные условия, при которых U (IV) стабилен. Как только подача ацетата была прекращена, концентрация подвижного U (VI) несколько повышалась, хотя его уровень оставались на 30–55% ниже уровня до закачки в течение более чем 210 дней [90].

#### *Заключение*

Комплексное загрязнение подземных вод урановыми и азотными загрязнениями является существенной проблемой в виду чувствительности урана к редокс-условиям среды, которые обуславливают его высокую подвижность в присутствии нитратов. Попадание данных соединений в подземные водоносные горизонты может приводит к миграции загрязнения на значительные расстояния.

Обзор научной литературы по современному состоянию вопроса показывает, что одной из перспективных технологий по очистке подземных вод от загрязнений является биоремедиация *in situ*. Суть метода



заключается в использовании метаболической возможности подземной микрофлоры восстанавливать окислители в процессах клеточного дыхания, при этом эффективным восстановителем будет является органический углерод из нагнетаемых в пласт соединений.

Исследования, сравнивающие доноры электронов, показывают, что наиболее эффективный донор специфичен для отдельного загрязненного участка. При выборе источника углерода учитывается его стоимость, скорость диссимилиации, содержание токсичных соединений. Определение того, какой источник углерода будет наиболее эффективно способствовать удалению загрязнителей, является важным шагом в адаптации стратегий биоремедиации для разных объектов.

Анализ статей показал, что полевые испытания технологии биоремедиации *in situ* уже более 30 лет успешно реализуются на территории США. В таблице 3. представлены наиболее часто упоминаемые в публикациях объекты биоремедиации подземных вод.

Тем не менее, подобные технологии на территории России практически не реализованы. Поиск эффективных, экологичных и экономичных способов очистки подземных вод от урановых и азотных соединений остается актуальным.

Таблица 3. Полевые испытания технологии биоремедиации *in situ*

Органический субстрат	Объект ремедиации	Загрязнитель	Ссылка
Ацетат	Завод по переработке урановой руды в г. Рифл, штат Колорадо (США)	U(VI) в подземных водах	[90]

	Территория вблизи хвостохранилищ урановых рудников Шипрок, Нью-Мексико (США)	U(VI), нитраты в подземных водах	[85]
Эмульгированное растительное масло	г. Ок-Ридж, штат Теннесси (США)	U(VI) в подземных водах	[88]
Этанол, глюкоза, метанол, метанол с гуминовыми кислотами	г. Ок-Ридж, штат Теннесси (США)	U(VI), нитраты в подземных водах	[87]
Меласса, дрожжевой экстракт	Район Маунтин-Вью, Альбукерке, Нью-Мексико (США)	Нитратное загрязнение подземных вод, вызванных чрезмерным удобрением близлежащей овощной фермы	[79]

### *Список используемой литературы*

1. Cumberland S. A. et al. Uranium mobility in organic matter-rich sediments: A review of geological and geochemical processes //Earth-Science Reviews. – 2016. – V. 159. – P. 160-185.
2. Кулагин В. А., Кулагина Т. А., Матюшенко А. И. Переработка отработавшего ядерного топлива и обращение с радиоактивными отходами //Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. – 2013. – Т. 6. – №. 2.

3. Андрющенко Н. Д. и др. Сорбционные характеристики материалов фильтрационного барьера в верхних водоносных горизонтах, загрязненных радионуклидами //Радиохимия. – 2017. – Т. 59. – №. 4. – С. 361-370.
4. Осталкевич С. С. и др. Микробиологическое удаление металлов и нитрат-ионов из низкоактивных ЖРО //Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность- 2017. – 2017. – С. 1012-1015.
5. Кулагин В. А., Кулагина Т. А., Матюшенко А. И. Переработка отработавшего ядерного топлива и обращение с радиоактивными отходами //Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. – 2013. – Т. 6. – №. 2.
6. Corlin L. et al. Health effects and environmental justice concerns of exposure to uranium in drinking water //Current environmental health reports. – 2016. – V. 3. – №. 4. – P. 434-442.
7. Ray D., Shukla A. D., Ray J. S. Higher concentration of heavy metals in surface water and fish near a municipal solid waste dump in Guwahati, Assam, India //Current Science. – 2017. – V. 113. – №. 9. – P. 1659.
8. Stalder E. et al. Occurrence of uranium in Swiss drinking water //Chemosphere. – 2012. – V. 86. – №. 6. – P. 672-679.
9. Мисатюк Е. В. Использование и обращение радиоактивных веществ: опыт регулирования в США //США и Канада: экономика, политика, культура. – 2010. – №. 7. – С. 110-126.
10. Gephart R. E. A short history of waste management at the Hanford Site //Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C. – 2010. – V. 35. – №. 6-8. – P. 298-306.
11. Brown C. F. et al. Mineralization of contaminant uranium and leach rates in sediments from Hanford, Washington //Applied geochemistry. – 2010. – V. 25. – №. 1. – P. 97-104.
12. Hu Q. H., Weng J. Q., Wang J. S. Sources of anthropogenic radionuclides in the environment: a review //Journal of environmental radioactivity. – 2010. – V. 101. – №. 6. – P. 426-437.
13. Щербакова А. С., Рушева И. А., Березюк М. В. Современное состояние гидрологической сети ФГУП ПО «Маяк» //Система управления экологической безопасностью. - Екатеринбург, 2015. – 2015. – С. 96-101.
14. Мокров Ю. Г., Алексахин А. И. Мониторинг-основа обеспечения безопасности при выполнении работ по консервации водоема Карачай //Радиоактивные отходы. – 2018. – №. 3. – С. 60-68.
15. Choppin G., Liljenzin J. O., Rydberg J. Radiochemistry and nuclear chemistry. – Butterworth-Heinemann, 2002.

16. Andersson P. S. et al. The importance of colloids for the behavior of uranium isotopes in the low-salinity zone of a stable estuary // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2001. – V. 65. – №. 1. – P. 13-25.
17. Selvakumar R. et al. Challenges and complexities in remediation of uranium contaminated soils: A review // *Journal of environmental radioactivity*. – 2018. – V. 192. – P. 592-603.
18. Дойникова О. А. Месторождения урана с новым типом черневой минерализации: фосфатным // *Геология рудных месторождений*. – 2016. – Т. 49. – №. 1. – С. 89-96.
19. Lloyd J. R., Gadd G. M. The geomicrobiology of radionuclides // *Geomicrobiology Journal*. – 2011. – V. 28. – №. 5-6. – P. 383-386.
20. Cho K. et al. Linking bacterial diversity and geochemistry of uranium-contaminated groundwater // *Environmental technology*. – 2012. – V. 33. – №. 14. – P. 1629-1640.
21. Newsome L., Morris K., Lloyd J. R. The biogeochemistry and bioremediation of uranium and other priority radionuclides // *Chemical Geology*. – 2014. – V. 363. – P. 164-184.
22. Prakash O. M. et al. *Geobacter daltonii* sp. nov., an Fe (III)-and uranium (VI)-reducing bacterium isolated from a shallow subsurface exposed to mixed heavy metal and hydrocarbon contamination // *International journal of systematic and evolutionary microbiology*. – 2010. – V. 60. – №. 3. – P. 546-553.
23. Finneran K. T. et al. Potential for bioremediation of uranium-contaminated aquifers with microbial U (VI) reduction // *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*. – 2002. – V. 11. – №. 3. – P. 339-357.
24. Sharp J. O. et al. Uranium speciation and stability after reductive immobilization in aquifer sediments // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2016. – V. 75. – №. 21. – P. 6497-6510.
25. Zhou C. et al. Uranium removal and microbial community in a H<sub>2</sub>-based membrane biofilm reactor // *water research*. – 2014. – V. 64. – P. 255-264.
26. Mondani L. et al. Influence of uranium on bacterial communities: a comparison of natural uranium-rich soils with controls // *PLoS One*. – 2011. – V. 6. – №. 10. – P. 255-771.
27. Kumar R. et al. Uranium (U)-tolerant bacterial diversity from U ore deposit of Domiasiat in North-East India and its prospective utilization in bioremediation // *Microbes and environments*. – 2013. – V. 28. – №. 1. – P. 33-41.
28. Majumder E. L. W. et al. Uranium bio-transformations: chemical or biological processes? // *Open Journal of Inorganic Chemistry*. – 2017. – V. 7. – №. 02. – P. 28.
29. Schleuter D. et al. Chitin-based renewable materials from marine sponges for uranium adsorption // *Carbohydrate polymers*. – 2013. – V. 92. – №. 1. – P. 712-718.

30. Rathoure A. K., Mishra S., Tripathi S. Biosorption of Uranium Heavy Metals: Technology and Methods //Biostimulation Remediation Technologies for Groundwater Contaminants. – IGI Global, 2018. – P. 80-91.
31. Schiewer S., Volesky B. Biosorption processes for heavy metal removal //Environmental microbe-metal interactions. – 2000. – P. 329-362.
32. Suzuki Y., Banfield J. F. 8. Geomicrobiology of Uranium //Uranium. – 2018. – P. 393-432.
33. Кнунянц И. Л. (гл. ред.). Химическая энциклопедия: в 5 т. — Москва: Советская энциклопедия, 1988. — Т. 1. — С. 58. — 623 с. — 100 000 экз.
34. Голубятников Л. Л., Мохов И. И., Елисеев А. В. Цикл азота в земной климатической системе и его моделирование //Известия Российской академии наук. Физика атмосферы и океана. – 2013. – Т. 49. – №. 3. – С. 255-255.
35. Коновалова Д. А., Рязанцев А. А. Очистка производственных сточных вод методом электрокоагуляции //Наука и молодежь СГУПС в третьем тысячелетии. – 2019. – С. 98-104.
36. Liu B. et al. Release behavior of uranium in uranium mill tailings under environmental conditions //Journal of environmental radioactivity. – 2017. – V. 171. – P. 160-168.
37. Sarina, J.E., David, E.R., 2004. Drinking water denitrification using a membrane bioreactor. Water Research 38, 3225–3232
38. Сафонов А. В. и др. Биологические противомиграционные барьеры в подземных водоносных горизонтах при консервации хранилищ жидких радиоактивных отходов //Вопросы радиационной безопасности. – 2015. – №. 3. – С. 99.
39. Боровых Е. П. Процесс денитрификации в биологической очистке сточных вод и методики расчета //Вода: химия и экология. – 2011. – №. 11. – С. 85-89.
40. Buss S. R. et al. A review of ammonium attenuation in soil and groundwater //Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology. – 2004. – V. 37. – №. 4. – P. 347-359.
41. Umezawa Y. et al. Sources of nitrate and ammonium contamination in groundwater under developing Asian megacities //Science of the Total Environment. – 2008. – V. 404. – №. 2-3. – P. 361-376.
42. Strandberg G. W., Wilson P. W. Formation of the nitrogen-fixing enzyme system in *Azotobacter vinelandii* //Canadian Journal of Microbiology. – 1968. – V. 14. – №. 1. – P. 25-31.
43. Ma B. et al. Biological nitrogen removal from sewage via anammox: recent advances //Bioresource technology. – 2016. – V. 200. – P. 981-990.

44. Ножевникова А.Н., Симанькова М.В., Литти Ю.В. Использование микробного процесса анаэробного окисления аммония (АНАММОКС) для биотехнологической очистки стоков // Биотехнология. - 2011.- №5. - С. 8-31.
45. Chen J., Zheng P., Tang Y.Yu,C., Mahmood Q. Promoting sludge quantity and activity results in high loading rates in Anammox UBF // Bioresource Technology. - 2010. - V. 101. - № 8. - P. 2700–2705.
46. Ножевникова А.Н., Литти Ю.В., Некрасова В.К., Куличевская И.С., Григорьева Н.В., Куликов Н.И., Зубов М.Г. Анаэробное окисление аммония (анаммокс) в биоплёнках иммобилизованного активного ила при очистке сточных вод с низкой концентрацией загрязнений // Микробиология. - 2012. - Т.81. - №1. - С. 28- 38.
47. Кулагин В. А., Кулагина Т. А., Матюшенко А. И. Переработка отработавшего ядерного топлива и обращение с радиоактивными отходами //Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. – 2013. – Т. 6. – №. 2.
48. Senko J. M. et al. In-situ evidence for uranium immobilization and remobilization //Environmental science & technology. – 2002. – V. 36. – №. 7. – P. 1491-1496.
49. Onley J. R. et al. Denitrification by Anaeromyxobacter dehalogenans, a common soil bacterium lacking the nitrite reductase genes nirS and nirK //Applied and environmental microbiology. – 2018. – V. 84. – №. 4. – P. e01985-17.
50. Wu W. M. et al. In situ биоредукция урана (VI) до субмикромольных уровней и реокисление растворенным кислородом //Наука и техника окружающей среды. – 2007. – V. 41. – №. 16. – P. 5716-5723.
51. Li P. S. et al. Uranium sequestration in sediment at an iron-rich contaminated site at Oak Ridge, Tennessee via. bioreduction followed by reoxidation //Journal of Environmental Sciences. – 2019. – V. 85. – P. 156-167.
52. Papaioannou A. et al. Application of multivariate statistical methods for groundwater physicochemical and biological quality assessment in the context of public health //Environmental monitoring and assessment. – 2010. – V. 170. – №. 1. – P. 87-97.
53. Francis A. J., Nanchaiah Y. V. In situ and ex situ bioremediation of radionuclide-contaminated soils at nuclear and norm sites //Environmental remediation and restoration of contaminated nuclear and norm sites. – Woodhead Publishing, 2015. – P. 185-236.
54. Накашина В. А. Проницаемые геохимические барьеры как способ защиты окружающей среды от загрязнений. Природные сорбенты для решения экологических задач. Математическое моделирование и расчет процессов. Обзор //Сорбционные и хроматографические процессы. – 2019. – Т. 19. – №. 3. – С. 289-304.

55. Amin M. T., Alazba A. A., Manzoor U. A review of removal of pollutants from water/wastewater using different types of nanomaterials //Advances in Materials Science and Engineering. – 2014. – P. 2014.
56. Phillips D. H. et al. Ten years performance evaluation of a field-scale zero-valent iron permeable reactive barrier installed to remediate trichloroethene contaminated groundwater //Environmental Science & Technology. – 2010. – V. 44. – №. 10. – P. 3861-3869.
57. Бабич Т. Л. и др. Проницаемый биохимический барьер в водоносных горизонтах для хранилищ радиоактивных отходов//Биотехнология: состояние и перспективы развития. – 2017. – С. 478-480.
58. Zhang M. et al. Operational optimization of a three-stage nitrification moving bed biofilm reactor (NMBBR) by obtaining enriched nitrifying bacteria: Nitrifying performance, microbial community, and kinetic parameters //Science of The Total Environment. – 2019. – V. 697. – P. 134101.
59. North N., Dollhopf S. L., Petrie L., Istok J. D., Balkwill D. L., Kostka J. E. Change in bacterial community structure during in situ biostimulation of subsurface sediment cocontaminated with uranium and nitrate. Appl. Environ. Microbiol., 2004, v. 70, pp. v4911—4920.
60. Strandberg G. W., Wilson P. W. Formation of the nitrogen-fixing enzyme system in *Azotobacter vinelandii* //Canadian Journal of Microbiology. – 1968. – V. 14. – №. 1. – P. 25-31.
61. Авдеенков П. П., Чистяков Н. Е. Механизм денитрификации //Наука, техника и образование. – 2019. – №. 4 (57).
62. Кузнецов А. Е., Градова Н. Б. Научные основы экобиотехнологии. – Москва: Мир, 2006
63. Du R. et al. Mechanisms and microbial structure of partial denitrification with high nitrite accumulation //Applied microbiology and biotechnology. – 2016. – V. 100. – №. 4. – P. 2011-2021.
64. Zhang B. et al. Enhancement of bacterial denitrification for nitrate removal in groundwater with electrical stimulation from microbial fuel cells //Journal of Power Sources. – 2014. – V. 268. – P. 423-429.
65. Shen Z., Zhou Y., Wang J. Comparison of denitrification performance and microbial diversity using starch/polylactic acid blends and ethanol as electron donor for nitrate removal //Bioresource technology. – 2013. – V. 131. – P. 33-39.
66. Claus G., Kutzner H. J. Denitrification of nitrate and nitric acid with methanol as carbon source //Applied microbiology and biotechnology. – 1985. – V. 22. – №. 5. – P. 378-381.



67. PENG Y., Yong M. A., WANG S. Denitrification potential enhancement by addition of external carbon sources in a pre-denitrification process //Journal of Environmental Sciences. – 2007. – V. 19. – №. 3. – P. 284-289.
68. Paul J. W., Beauchamp E. G., Trevors J. T. Acetate, propionate, butyrate, glucose, and sucrose as carbon sources for denitrifying bacteria in soil //Canadian journal of microbiology. – 2005. – V. 35. – №. 8. – P. 754-759.
69. Lim J. W. et al. Central Composite Design (CCD) applied for statistical optimization of glucose and sucrose binary carbon mixture in enhancing the denitrification process //Applied Water Science. – 2017. – V. 7. – №. 7. – P. 3719-3727.
70. Филонов А. В., Крампит М. А., Романенко В. О. Современное состояние и перспективные направления использования вторичных материальных ресурсов пищевой промышленности //Фундаментальные исследования. – 2017. – №. 5. – С. 215-219.
71. Istok J.D., Senko J.M., Krumholz L.R., Watson D., Bogle M.A., Peacock A., Chang Y.J., White D.C. In situ bioreduction of technetium and uranium in a nitrate contaminated aquifer // Environ. Sci. Technol. 2004 V. 38 P. 468–475.
72. Аронова Т.А. Биологическая очистка высококонцентрированных сточных вод спиртовых заводов. Автореферат Диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. – М., 2011. – 32 с. 2. Саинова
73. Quan Z. X. et al. Hydrolyzed molasses as an external carbon source in biological nitrogen removal //Bioresource Technology. – 2005. – V. 96. – №. 15. – P. 1690-1695.
74. Климова Е. В. 631. Российский рынок сахарной свеклы и мелассы: проблемы и пути решения. Текутьева ЛА, Сон ОМ, Подволоцкая АБ, Пагалина МВ, Ященко АС//Хранение и перераб. сельхозсырья. - 2015.-N 6.-С. 5-8.-Реф. англ.-Библиогр.: с. 7. Шифр ПЗ158 //Экономика сельского хозяйства. Реферативный журнал. – 2017. – №. 3. – С. 631-631.
75. Dutta L. et al. In situ biofilm barriers: Case study of a nitrate groundwater plume, Albuquerque, New Mexico //Remediation Journal: The Journal of Environmental Cleanup Costs, Technologies & Techniques. – 2005. – V. 15. – №. 4. – P. 101-111.
76. Павлова И. В. Разработка биотехнологии утилизации молочной сыворотки с целью получения спирта и последующей комплексной очистки образующихся стоков совместно со сточными водами молокозавода: дис. – спец. 05.18. 07 «Биотехнология пищевых продуктов (по отраслям)»/Павлова Инна Вячеславовна, 2003.

77. Fernández-Nava Y. et al. Denitrification of high nitrate concentration wastewater using alternative carbon sources //Journal of Hazardous Materials. – 2010. – V. 173. – №. 1-3. – P. 682-688.
78. López J. C. et al. Biogas-based denitrification in a biotrickling filter: Influence of nitrate concentration and hydrogen sulfide //Biotechnology and bioengineering. – 2017. – V. 114. – №. 3. – P. 665-673.
79. Long P. E. et al. Техническая основа оценки эффективности биоремедиации урана. – Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), Richland, WA, 2008. – №. NUREG/CR-6973; PNNL-17295.
80. Nevin K. P., Finneran K. T., Lovley D. R. Microorganisms associated with uranium bioremediation in a high-salinity subsurface sediment //Applied and environmental microbiology. – 2003. – V. 69. – №. 6. – P. 3672-3675.
81. Holmes D. E. et al. Enrichment of members of the family Geobacteraceae associated with stimulation of dissimilatory metal reduction in uranium-contaminated aquifer sediments //Applied and Environmental Microbiology. – 2002. – V. 68. – №. 5. – P. 2300.
82. Leahy M.C., Brown R.A. Bioremediation: Optimizing results // Chem. Engineering. – 1994. – N 5. – P. 108–112.
83. Madden A. S. et al. Donor-dependent extent of uranium reduction for bioremediation of contaminated sediment microcosms //Journal of environmental quality. – 2009. – V. 38. – №. 1. – P. 53-60.
84. Watson D. B. et al. In situ bioremediation of uranium with emulsified vegetable oil as the electron donor //Environmental science & technology. – 2013. –V. 47. – №. 12. – P. 6440-6448.
85. Peacock A. D. et al. Utilization of microbial biofilms as monitors of bioremediation //Microbial Ecology. – 2004. – V. 47. – №. 3. – P. 284-292.
86. Anderson R. T. et al. Stimulating the in situ activity of Geobacter species to remove uranium from the groundwater of a uranium-contaminated aquifer //Applied and environmental microbiology. – 2003. – V. 69. – №. 10. – P. 5884.

## **Методы экобиотехнологии и биозащиты для борьбы с биоповреждениями и микробной коррозией**

Абрамова Елена Сергеевна

### *Введение*

Биоповреждения наносят мировой экономике ущерб огромных размеров: повреждение и полное разрушение строительных конструкций, материалов и изделий техники, утрата памятников истории и архитектуры, произведений искусства. Согласно данным, сумма потерь соизмеряется с ежегодным приростом совокупного продукта. По данным лаборатории G2MT Labs, экономические потери в 2016 году в США от коррозии составили 1,1 трлн долларов. Подобные показатели были зарегистрированы в Великобритании и Германии. Специалисты приходят к выводу, что необходимо создать систему предупреждения негативных процессов. Наибольший вклад в биоповреждения вносят микроорганизмы, которые благодаря разнообразным метаболическим путям и их продуктам разрушают материалы.

В данном обзоре рассмотрены классификация биоповреждений, микробиологическая коррозия и организмы, вызывающие их, делается упор на рассмотрение методов защиты от биоповреждений.

### **Определение биоповреждений и их классификация**

Впервые термин «биоповреждение» употребил Хендрик Хек (Hendrick Huesk) в 1965 году [1]. В своей работе он охарактеризовал биоповреждение как нежелательное изменение материала живыми организмами. В более современной трактовке [2,3], биоповреждение – нарушение структурных и функциональных характеристик объекта антропогенного происхождения, т.е. материала или оборудования, которое возникает в результате деятельности живых организмов. Биологические повреждения выявлены в торговых,

жилых, медицинских, спортивных зданиях, сооружениях водоочистки и водоподготовки, предприятиях по производству целлюлозы и бумаги, в помещениях повышенной влажности (подвалы, санузлы, бассейнах и др.).

Отдельно стоит вынести понятия «коррозия», «биокоррозия» и «микробиологическая коррозия». **Коррозия** – самопроизвольный процесс разрушения материала, под воздействием физических, химических, электрохимических и биологических факторов. **Биокоррозия** – процессы разрушения материалов, вызываемое жизнедеятельностью организмов. **Микробиологическая коррозия** – разрушение материалов, вызываемое непосредственно или косвенно микроорганизмами (является частным видом биокоррозии).

Сейчас на долю биологической коррозии приходится более 50% всех коррозионных процессов. Биоповреждения наносят мировой экономике ущерб огромных размеров: повреждение и полное разрушение строительных конструкций, материалов и изделий техники, утрата памятников истории и архитектуры, произведений искусства. Согласно данным, сумма потерь соизмеряется с ежегодным приростом совокупного продукта. По данным лаборатории G2MT Labs [4], экономические потери в 2016 году в США от коррозии составили 1,1 трлн долларов. Подобные показатели были зарегистрированы в Великобритании и Германии.

Специалисты приходят к выводу, что необходимо создать систему предупреждения негативных процессов. Директор Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов (ВИАМ), академик РАН Евгений Каблов в интервью [5] отметил положительные результаты в Японии, где «благодаря целому комплексу эффективных профилактических мер, цифру потерь от разрушения материалов удалось сократить до 1,5% ВВП».

Среди биоповреждений выделяют:

Механические (чаще всего вызываются грызунами [6,7], насекомыми, растениями (возможны разрушения асфальтового покрытия, фундамента зданий и легких построек рейнутрией японской));

Химические:

Ассимиляционные (материал является источником питания и энергии для организма);

Диссимиляционные (разрушение под действием метаболитов живых организмов);

Обрастание материалов (ракушки [8], моллюски [9], грибы).

К биоповреждающим организмам относят: млекопитающие, рыбы, птицы, моллюски, высшие растения, водоросли, лишайники, грибы, бактерии [10]. Рассмотрим их, уделяя особое внимание микроорганизмам, так как на них приходится большая часть биоповреждений.

**Грызуны [11].** Повреждение строений, свинцовых водопроводных труб, изделий из алюминия, герметичные упаковки, провода и кабели. Грызуны являются виновниками биозасорения – загрязнения экскрементами, мочой и шерстью.

**Птицы [12].** Птицы нарушают линии электропередач, повреждают памятники, вызывают аварии самолётов. Последнему пункту уделяется сейчас особый контроль. Помимо этого, замечены случаи гнездования птиц в неподвижной технике, и вития гнезда из проволоки [13].

**Насекомые.** Биоповреждения наносят в основном личинки насекомых по ассимиляционному типу – «пищевые» повреждения, ограничены материалами растительного и животного происхождения: древесина, мех, кожа.

**Лишайники [14].** Лишайники в процессе своей жизнедеятельности вырабатывают достаточное количество кислот, особенно щавелевой, которая может приводить к растворению материалов, например, керамической черепицы.

**Микроорганизмы.** Биоповреждения вызываются бактериями, актиномицетами, цианобактериями, водорослями. Способность микроорганизмов селиться на любых поверхностях приводит к большим потерям материалов, таких как бетон, природный камень, металлы, природные и синтетические материалы [15]. Биоповреждения микробами наиболее часто встречается при эксплуатации покрытий и материалов в условиях повышенной влажности при температуре 25-40°C. В табл. 1 представлены наиболее активные микробиодеструкторы.

Таблица 1 – Активные микробиодеструкторы

<b>Материал</b>	<b>Мицелиальные грибы и дрожжи</b>	<b>Бактерии</b>
<b>Бумага</b>	<i>Aspergillus, Alternaria, Chaetomium, Cladosporium, Fusarium, Paecilomyces, Penicillium, Stachybotrys, Trichoderma</i>	<i>Cytophaga, Sporocytophaga, Sorangium, Zoogloea</i>
<b>Древесина</b>	<i>Trichoderma, Cladosporium, Penicillium, Aspergillus, Alternaria</i> [16]	
<b>Пластмассы</b>	<i>Alternaria, Aspergillus, Cladosporium, Penicillium, Trichoderma, Paecilomyces</i>	<i>Mycobacterium, Nocardia, Streptomyces, Pseudomonas</i>
<b>Нефтяные топлива</b>	<i>Cladosporium resinae</i> и дрожжи рода <i>Candida</i>	<i>Arthrobacter, Mycobacterium, Nocardia, Rhodococcus, Pseudomonas</i>

<b>Бетон, камень, мрамор</b>	<i>Aspergillus</i> , <i>Penicillium</i>	Нитрификаторы, цианобактерии, <i>Pseudomonas</i> , <i>Arthrobacter</i>
<b>Металлы и сплавы</b>	<i>Aspergillus</i> , <i>Penicillium</i> , <i>Trichoderma</i>	<i>Crenothrix</i> , <i>Gallionella</i> , <i>Zeptothrix</i> , <i>Thiobacillus</i> , <i>Sphaerotilis</i> , сульфатредуцирующие бактерии

### **Микробиологическая коррозия и повреждение материалов**

Как уже упоминалось выше, на долю микробиологической коррозии приходится свыше 50% всех коррозионных процессов.

В России уровень биокоррозии значительно превышает среднеевропейские и мировые нормы: многие строительные материалы (древесина, бетон, кирпич, штукатурка, сухие смеси, герметики и т.п.) способны даже в условиях средних широт, особенно при температуре выше 20°C и относительной влажности выше 70% подвергаться воздействию различных микроорганизмов, вызывающих серьезные биоповреждения строительных материалов [18].

Особенностью микробиологической коррозии является одновременное протекание электрохимического коррозионного процесса и биохимических процессов, обусловленных физиологией микроорганизмов [19].

Скорости микробиологической коррозии в несколько раз превышает скорость обычной. В одном из исследований [20] массовые потери от коррозии после испытания в течение 12 суток в присутствии *Aspergillus niger*





Рисунок 1 - Биоповреждение строительных материалов: 1, 2, 3, 4 – мицелиальными грибами; 5, 6 – водорослями; 7 – мхами; 8 – железо- и тионовыми бактериями [17]

достигли для алюминия 4, для меди – 18, для железа –  $33 \text{ г/м}^2$ , что в 4 раза превышает потери каждого металла от обычной коррозии.

Биокоррозии подвержены не только металлы, но и неорганические минералы, бетон и природный камень, природные и синтетические минералы [21].

Внешне биокоррозия ничем не отличается от обычной коррозии. Поэтому специалисты не редко обращаются к микробиологам для

установления повреждающего агента. Для этого делают отпечаток разрушения на липкую целлюлозную ленту и микроскопируют, или берут соскоб с поверхности образца и засевают на плотную или жидкую питательную среду.

Поскольку наиболее специфические возбудители повреждений многих материалов известны, для их выявления и выделения используют вполне определенные питательные среды: грибы – среда Чапека – Докса с сахарозой, бактерии – мясопептонный агар, нитрифицирующие бактерии – минеральные среды с аммонием, сульфатредуцирующие бактерии – специальные среды с сульфатами.

### **Пути микробной коррозии**

**Непосредственное воздействие продуктов метаболизма на металлические и неметаллические конструкции.** Продукты жизнедеятельности микроорганизмов:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , органические кислоты, создают агрессивную среду, в которой будут ускоряться коррозионные процессы.

**Образование биопленок,** под которыми возможно развитие питтинговой (язвенной) коррозии. Образуется разность электропотенциалов между различными участками поверхности металла и ассимиляции ионов металлов самими микроорганизмами.

**Метаболиты микробов могут выступать в роли деполяризаторов коррозионных реакций [22].** К этому типу относится механизм коррозии металлов под действием сульфатредуцирующих бактерий. На катоде идет восстановление водорода, водородная пленка мешает дальнейшей коррозии, но сульфатредукторы используют молекулярный водород в процессе метаболизма и тем самым осуществляют деполяризацию катода.

В природе микробы имеют тенденцию образовывать синергетические биопленки на широком диапазоне материалов с использованием

внеклеточных полимерных веществ для встраивания сидячих клеток. Проблемные биопленки создают условия [23], способствующие возникновению микробиологической коррозии во многих отраслях промышленности.

В работе [24] представлена информация о влиянии микроорганизмов на процессы коррозии металлических контейнеров. Описаны принципы развития биопленки на металлических поверхностях, микроорганизмы, участвующие в биокоррозии, и соответствующие условия взаимодействия «металл-микроорганизм» в хранилищах. Особое внимание уделяется сульфатредуцирующим бактериям, одним из наиболее важных микроорганизмов для микробной коррозии контейнеров для отходов, изготовленных из углеродистой стали, нержавеющей стали или меди. Представлены результаты долгосрочного исследования коррозии углеродистой стали в глубоких природных подземных водах, содержащих сульфатвосстанавливающие бактерии, чтобы проиллюстрировать влияние температуры на образование различных биопленок и поведение коррозии.

В зависимости от насыщенности среды кислородом и его доступа различают аэробную и анаэробную биокоррозию.

**Аэробная коррозия.** Преимущественно протекает при разрушающем действии метаболитов микроорганизмов, органических или минеральных кислот. Среди возбудителей особо можно выделить грибы, тионовые бактерии (*p. Thiobacillus*), нитрифицирующие бактерии (бактерии родов *Nitrisomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrosolobus*, *Nitrobacter*, *Nitrospira*, *Nitrovibrio*), а также железобактерии (*Gallionella ferruginea*, *Leptothrix ochracea*, *Crenothrix polyspora*, *Sideroccus*, *Siderocapsa* и др.).

В аэробных условиях более активны грибы, т.к. их метаболитами могут быть различные экзоферменты, относящиеся к классу гидролаз (например, каталазы, пероксидазы, лакказы и др.). Наиболее часто из поврежденных объектов выделяются грибы классов *Ascomycetes*, *Basidiomycetes*,

*Deuteromycetes* [25], *Zygomycetes*. К числу самых многочисленных групп грибов-биодеструкторов 13 относятся представители родов *Aspergillus* (*A. fumigatus*, *A. terreus*, *A. niger*, *A. flavus*, *A. luteus*), *Penicillium* (*P. glaucum*, *P. chrisogenum*, *P. purpurogenum*, *P. funiculosum*, *P. citronum*, *P. rugulosum*, *P. ochrochloron*), *Trichoderma* (*T. viride*, *T. sp.*), *Cladosporium* (*C. cladosporioides*, *C. sphaerospermum*), а также родов *Alternaria*, *Mucor*, *Scopulariopsis* [26].

**Анаэробная коррозия.** Вызывают сульфатредуцирующие бактерии [27], которые развиваются в интервале pH 6,8-8 при наличии в среде сульфатов. В результате их метаболизма выделяется в среду сероводород, который способен связываться с  $Fe^{2+}$  и восстанавливать гидроксид железа (III) с образованием плотного осадка сульфида железа [28]. Тем самым создается гальваническая пара железо (анод) – сульфид железа (катод) и протекает процесс коррозии.

Анаэробная коррозия на границе раздела «металл – бентонит» определяет эффективность барьеров на основе бентонитовых высокоактивных отходов [29].

### Методы защиты от биоповреждений

Рост производства, потребление искусственно созданных материалов и истощение природных ресурсов приводит к необходимости поиска всё более эффективных методов борьбы с биоповреждениями.

Классификация методов защиты от биоповреждений [30]:

Воздействие на материалы:

- Механическое удаление загрязнений
- Повышение общей коррозионной стойкости металлов и защитной способности покрытий
- Гидрофобизирование поверхности
- Повышение адгезии покрытий
- Фильтрация жидких материалов

- Физические методы: обезвоживание, облучение (УФ, гамма-лучи)
- Применение средств консервации: контактные ингибиторы коррозии, смазочные материалы, легкоснимаемые покрытия
- Применение биоцидных ингредиентов в лакокрасочных покрытиях
- Применение полимерных биоцидов
- Воздействие на среду и условия эксплуатации:
- Поддержание температурно-влажного режима ( $t \sim 20^{\circ}\text{C}$ , влажность менее 80%, воздухообмен)
- Предотвращение проникновения микроорганизмов (герметизация, очистка, осушка воздуха и т.п.)
- Электрохимические методы (катодная защита и т.п.)
- Химические методы (летучие ингибиторы коррозии и старения)
- Прямое воздействие на микроорганизмы:
- Химические методы (биоциды)
- Радиационная защита (радиоактивные вещества)
- Биологическая защита (антагонизм, конкуренция микроорганизмов)
- Экологическая защита (паразитизм неопасных микроорганизмов на опасных), а также подбор биоценозов в целях подавления процессов повреждения

Комбинированные методы:

- Комплекс воздействий на материал
- Комплекс воздействий на среду
- Комплекс воздействий на микроорганизмы

На данный момент рационально делить методы защиты от биоповреждений на две группы: физические и химические. На практике чаще используются комбинированные методы, сочетающие в себе эти группы.

**Физические методы защиты:** использование лазерных лучей, ультразвука, ультрафиолетового и ионизирующего излучений, катодная защита, мембранные технологии.

С помощью стерилизующих фильтров можно удалять микроорганизмы из топлива, смазочных материалов, технических растворов. Жидкости можно очистить от микробов с помощью ионообменной смолы, кристаллического фильтра, мембранного фильтра [31].

Для водных сред применимо использование озонирования и обработки УФ-лучами [32]. Существует ряд недостатков: бактерии цикла железа мало чувствительны к бактерицидному действию УФ-излучения, большая часть предприятий водопроводно-канализационного хозяйства (где применяются данные технологии) имеют тяжелое материальное положение. В добавок при УФ-излучении и непосредственном озонировании численность микробов уменьшается, но растворенный озон является сильным окислителем и сильным коррозионным агентом.

Приводятся данные об использовании контактной неравновесной низкотемпературной плазмы (КНП). КНП получается с помощью различных электрических разрядов, основная часть электроэнергии идет на производство энергетических электронов, взаимодействуя с рабочим газом и поверхностью электродов, приводит к получению возбужденных состояний атомов, молекул, ионов. Результаты исследований свидетельствуют о том, что плазмохимическая обработка воды ингибирует процесс активного развития внутри замкнутых и открытых объектов [33, 34].

Наибольшей популярностью пользуется применение защитных покрытий на основе меди, свинца, эпоксидных, эпоксидно-каменноугольных, лакокрасочных покрытий. Данные покрытия должны обладать основными свойствами: адгезией, физико-механическими (эластичность, твердость, стойкость при ударе и т.п.), защитные, функциональными (влагозащитные,

атмосферостойкие, термостойкие, эрозионностойкие, радиопрозрачные, антистатические и др. [35].

Среди смол рассматриваются: эпокси-кремнийорганические системы [36], карбамидные смолы [37]. В основе эпоксидная смола, к которой добавляется вещество, увеличивающее твердость, скорость засыхания. Примером служит эпоксидная смола, модифицированная эпоксикаучуком [38].

**Химические методы защиты.** Эффективным способом защиты от биоповреждений является использование биоцидных добавок. В зависимости от концентрации биоцидная добавка может оказывать разные эффекты – цидный или статический. При статическом действии наблюдается сдерживание роста и размножения микроорганизмов, при цидном – их гибель.

Биоцидное действие оказывают четвертичные аммониевые соединения, гетероциклы, элементоорганические, производные спиртов, фенолов, альдегидов, кетонов и органических кислот и др.

Во многих случаях применяемые на практике биоциды представляют собой смеси или технические продукты, реже индивидуальные вещества.

Биоцидные препараты обычно вводятся непосредственно в состав материала в процессе изготовления или же обрабатываются поверхности, которые подвержены микробному влиянию.

Биоцидные модификаторов известно большое количество и с каждым годом их число увеличивается. В настоящее время применяются: формалин, катапин-бактерицид, латексный биоцид (АБП-40), катамин, оловоорганический биоцид (ластанокс), соли высших жирных аминов (средство «Дон-5»), хлоргидраты аминопарафинов (средство АНП-2), алкитриметиламмонийхлорид (средства «Ниртан», «Роккал») и ряд других [39].

Исследованы добавки Ниртан и Дезан на основе акрилтриметиламмония хлорида для защиты металлического оборудования нефтяной



промышленности. Они обеспечивают полное подавление сульфатредуцирующих бактерий, но слабо снижают скорость коррозии.

В работе [40] исследовалось влияние 7 биоцидов. Исследования велись в цементных пробах приповерхностных хранилищ МосНПО «РАДОН». Наибольшая биоцидная активность наблюдалась у препарата на основе полигексаметилгуанидинов (ПГМГ). ПГМГ включен в состав цементных материалов «БИЗОН-БПл» [41] и «СПЦК» [42].

По результатам многолетних экспериментов [43] установлено, что введение биоцидной добавки в цементный компаунд предотвращает биоразрушение материалов продуктами жизнедеятельности микроорганизмов, в связи с этим повышается прочность и стойкость. Также снижается скорость выщелачивание радионуклидов.

Одно из решений [44] относится к области защиты металлов от коррозии, наводороживания и развития сульфатредуцирующих бактерий и может быть использовано в водно-солевых средах. Способ включает введение в коррозионную среду ингибитора-бактерицида, при этом в качестве ингибитора-бактерицида используют органическое соединение - координационно-насыщенный комплекс кобальта с двумя перпендикулярно расположенными тридентатными лигандами - основание Шиффа 5-Br-салицилового альдегида и (S)-аминокислоты: аспарагина, глицина, глутамина или лейцина в количестве 1, 2, 5, 10 ммоль/л. Технический результат: повышение коррозионной стойкости стали и расширение ассортимента ингибиторов-бактерицидов.

В нефтяной промышленности найден способ защиты стальных резервуаров [45]. Способ позволяет защитить внутреннюю поверхность днища от локальной микробиологической и сероводородной коррозии и заключается в нанесении на днище резервуара толстослойного покрытия на глинистой основе. В состав покрытия входят мас. %: бентонитовая глина 50,0 - 60,0; тампонажный цемент 8,0 - 10,0; ингибитор коррозии 2,0 - 5,0; бактерицид

водорастворимый 0,05 - 0,1 и вода остальное. Способ эффективен, прост и технологичен, позволяет увеличить межремонтный срок службы днищ резервуаров

В Америке предложены различные биоцидные добавки в качестве меры борьбы с микроорганизмами:

биоцидная композиция, содержащая синергическое соотношение 2,2-диброммалонамида и гидроксиметилзамещенного соединения фосфора [46];

биоцидная композиция, содержащая 2,2-дибром-3-нитрилопропионамид (ДБНПА), находящийся в форме стабильной водной суспензии [47];

смесь биоцидов на основе четвертичной аммониевой соли и бигуанида [48].

В каждом конкретном случае требуется свой индивидуальный подход.

Главным требованием, которое предъявляется к биоцидам, является их нетоксичность по отношению к человеку и окружающей среде. С этой точки зрения не рекомендуется использовать хроматы и оловоорганические соединения в качестве биоцидных добавок.

Таким образом, на сегодняшний день проблема биоповреждений, а в особенности микробиологической коррозии, является актуальной. Живые организмы, обитающие в зоне техногенной цивилизации, наносят разрушения материалам и оборудованию, созданному человеком.

В мире разработано множество способов предотвращения биоповреждений. Самыми эффективными считаются – нанесение защитных покрытий и добавление биоцидных добавок.

### **Список литературы**

1. Hueck, H.J. The Biodeterioration of Materials as a Part of Hylobiology // Material und Organismen. - 1. - 1965. - 5-34.

2. Semenov, S.A. Biodegradation and durability of materials under the action of microorganism // Utrecht: VSP International Science Publishers. - 2003. – 199 p
3. Rose, A.H. Microbial deterioration [Text] /A.H. Rose //London; New York: Academic Press. - 1981. – P.516.
4. G2MT Laboratories [URL]: <https://www.g2mtlabs.com> (дата обращения: 25.04.2021)
5. «Известия». «В США коррозия выедает 4% от ВВП» от 24.05.2019г. [URL] <https://iz.ru/878935/anna-urmantceva/v-ssha-korroziia-vyedaet-4-ot-vvp> (дата обращения: 25.04.2021)
6. Ларин Ю. Т. Испытание оптического кабеля на стойкость к воздействию грызунов //Фотон-экспресс. – №. 3. – 2008.– С. 10-16.
7. Maria Emanuela Mascaro, Giuseppe Pellegrino, Ida De Rose, Anna Maria Palermo Contribution to the Knowledge of Biodeteriogenic Flora on Three Historical Calabrian (Southern Italy) Churches // **Open Journal of Ecology**, Vol.11 No.3, March 22, 2021
8. Ладенко А. А. Проблемы обрастания морских буровых установок, эксплуатируемых на шельфе //Булатовские чтения. – 2020. – Т. 2. – С. 279-283.
9. Смирнова Л. Л., Кошкарров А. А. Обрастание антропогенных субстратов различного химического состава в Б. Южная //Системы контроля окружающей среды. – 2018. – С. 120-120а.
10. Jayakumar, S. Studies on the biodeterioration of concrete by marine algae. Shodhganga Repository of Indian Electronic Theses and Dissertations. INFLIBNET Pondicherry University School of Engineering. – 2012.
11. Пехташева Е. Л., Неверов А. Н., Заиков Г. Е., Стоянов О. В. Биодеструкция и биоповреждения материалов. Кто за это в ответе? // Вестник Казанского технологического университета. 2012. №8.
12. Силаева Ольга Леонидовна, Звонов Борис Михайлович Предупреждение биоповреждающей деятельности птиц в авиации и на ЛЭП // Рус. орнитол. журн.. 2017. №1451.
13. Якоби Владимир Эдуардович Поведение птиц и техника // Рус. орнитол. журн.. 2019. №1809.
14. Крамаренко А. В., Бузанова И. А. Анализ использования и эффективности некоторых кровельных покрытий //Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник). – 2018. – №. 1. – С. 222-224.

15. Gu, Ji-D. Biodeterioration: In The Prokaryotes //Applied Bacteriology and Biotechnology. Eds.: Eugene Rosenberg, Edward F. DeLong, Stephen Lory, Erko Stackebrandt, Fabiano Thompson. Springer: Berlin Heidelberg – 2013. – P. 309-341.
16. Пехташева Е. Л., Неверов А. Н., Заиков Г. Е., Шевцова С. А., Темникова Н. Е. Биоповреждения и защита древесины и бумаги // Вестник Казанского технологического университета. 2012. №8.
17. Токач Ю. Е. и др. К решению вопроса о создании строительных композиционных материалов с высокой активной защитой от микробиологического воздействия //SWorld: науч. междунар. период. журн. Симпозиум. – 2015. – Т. 115. – С. 18.
18. Карпенко Н.И., Ерофеев В.Г., Смирнов В.Ф., Морозов Е.А., Богатов А.Д. Проблема биоповреждений и биозащиты строительных материалов, изделий и сооружений // Материалы международной научно-технической конференции «Биоповреждения и биокоррозия в строительстве». – Саранск: Изд-во Мордовского университета. – 2004. – с.6-11
19. Соколова Т.С., Коновалова В.Д. Влияние тионовых бактерий на коррозию стали // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. - №2. – 2017. – с.7-19
20. Пехташева Е. Л., Неверов А. Н., Заиков Г. Е., Софьина С. Ю., Дебердеев Р. Я., Стоянов О. В. Микробиологическая коррозия металлов и защита от нее // Вестник Казанского технологического университета. 2012. №5.
21. Cyrill Grengg, Neven Ukrainczyk, Günther Koraimann, Bernhard Mueller, Martin Dietzel, Florian Mittermayr Long-term in situ performance of geopolymer, calcium aluminate and Portland cement-based materials exposed to microbially induced acid corrosion// Cement and Concrete Research, Volume 131, 2020, 106034
22. Волошин В. Ф., Скопенко В. С., Волошина В. В. Ингибиторы коррозии для защиты магистральных нефтепроводов в сероводородсодержащих электролитах //Строительство. Материаловедение. Машиностроение. Серия: Энергетика, экология, компьютерные технологии в строительстве. – 2014. – №. 76. – С. 80-85.
23. Ru Jia, Tuba Unsal, Dake Xu, Yassir Lekbach, Tingyue Gu Microbiologically influenced corrosion and current mitigation strategies: A state of the art review // International Biodeterioration & Biodegradation. - V.137. - 2019. - p.42-58
24. Tomáš Černoušek, Alena Ševců, Rojina Shrestha, Jana Steinová, Jakub Kokinda, Kateřina Vizelková Chapter 6 - Microbially influenced corrosion of container material // The Microbiology of Nuclear Waste Disposal, Elsevier. – 2021. – p.119-136

25. Теплякова К.В. Дейтеромицеты – источники биоповреждения // Синергия наук. 49. – 2020. – с. 300-309
26. Role of fungi in biodeterioration process of stone in historic buildings [Text] / M.V Grbić, J.B. Vukojević// Zbornik Matice srpske za prirodne nauke. Proc. Nat. Sci, Matica Srpska Novi Sad. – 2009. – V. 116. – P. 245-251.
27. Hongwei Liu, Y. Frank Cheng Microbial corrosion of initial perforation on abandoned pipelines in wet soil containing sulfate-reducing bacteria// Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, Volume 190, 2020, 110899
28. K.A. Natarajan, Chapter 12 - Biofouling and Microbially Influenced Corrosion // Biotechnology of Metals, Elsevier, 2018, p. 355-393
29. Stephan Kaufhold, Stephen Klimke, Stefan Schloemer, et al. About the corrosion mechanism of metal iron in contact with bentonite // ACS Earth and Space Chemistry. – V.4. – I.5. – 2020. – p. 711-721
30. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник: В 2 т. Т.1. / Под ред. А.А. Герасименко. – М.: Машиностроение, 1987. – 688 с.
31. Василенок М.И. Биоразрушение поверхностей городских зданий и сооружений // Энергосбережение и экология в жилищно-коммунальном хозяйстве и строительстве городов. – 2012. – с.284
32. Бронский В. А. Железобактерии-источник биоповреждения //проблемы современных интеграционных процессов и пути. – 2019. – С. 99.
33. Тищенко А.П., Пивоваров А.А., Кременчуцкий ГН Антибактериальные свойства активированных под действием контактной неравновесной плазмы водных растворов // Вопросы химии и химической технологии. – №2. – 2007. – с.61-68
34. Кременчуцкий Г.Н., Л.Г.Юргель, А.А. Пивоваров, А.П. Тищенко и др. Исследование дезинфицирующих свойств жидких сред, обработанных контактной неравновесной плазмой // Вестник Винницкого национального университета. – 2004. – №8.– с. 428-430.
35. Кондрашов Э.К., Семенова Л.В., Кузнецова В.А., Малова Н.Е., Лебедева Т.А. Развитие лакокрасочных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. №5. – 2012. – с.49-54
36. Аршинов А. А. и др. Эпокси-кремнийорганическая система антикоррозионной защиты бетона //Климат-2018: Вопросы прогнозирования коррозии, старения и биоповреждения материалов. – 2018. – С. 22-29.

37. Ерофеев В. Т. и др. Биологическая и климатическая стойкость полимерных композитов // Academia. Архитектура и строительство. – 2017. – №. 1.
38. Кондратенко, Ю. А. *Защитные покрытия на основе циклоалифатической эпоксидной смолы* / Ю. А. Кондратенко, Н. К. Голубева, Г. С. Буслаев // XVII Молодежная научная конференция, школа молодых ученых: сборник тезисов докладов конференции, Санкт-Петербург, 05–06 декабря 2019 года. – Санкт-Петербург: ООО "Издательство "ЛЕМА", 2019. – С. 67-69.
39. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. 2-ое издание, перераб. и доп. – М, 1998. – 768с.
40. Горбунова О.А., Баринев А.С. Микробиологическая оценка состояния цементных компаундов с радио активными отходами после длительного хранения в приповерхностных хранилищах // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 2. С. 182–187.
41. ТУ 5743-159-46854090-2003. Комплексная добавка проникающего и защитного действия «БИЗОН». Технические требования.
42. ТУ 5734-001-56873527-2006. Специальный портландцемент с композиционной добавкой «СПЦК». Технические требования
43. Сафонов А.В., Горбунова О.А., Косарева И.М. и др. Влияние денитрифицирующих микроорганизмов на безопасность длительного хранения радиоактивных отходов // Вопросы радиационной безопасности. 2011. № 3. С. 3–12.
44. Патент №2630149 Российская Федерация, МПК C23F 11/14 (2006.01). Способ защиты стали от коррозии и наводороживания органическими соединениями в средах, содержащих сульфатредуцирующие бактерии: №2016119874 : заявл. 23.05.2016 : опубл. 05.09.2017 / Белоглазов С.М., Зеленцова В.А.
45. Патент №2167957 Российская Федерация, МПК C23F 15/00 (2000.01), C23F 11/08 (2000.01). Способ защиты внутренней поверхности днища резервуара: №99105509/02 : заявл.11.03.1999 : опубл. 27.05.2001 / Сафонов Е.Н., Гоник А.А., Алмаев Р.Х., Сабирова А.Х.
46. Pat. №20160295861 USA, A01N037/18, C09D005/14, C02F001/50, A01N057/20. Compositions of dibromomalonamide and their use as biocides : №15/037553 : appl. 24.11.2014 : publ. 13.10.2016 / Yin Bei, et al.
47. Pat. №20130303608 USA, A01N037/34, A01N025/04. Stable aqueous suspensions of DBNPA, their preparation and uses thereof as biocides : №13/884726 : appl. 15.11.2011 : publ. 14.11/2013 / Shapiro Evgeny, et al.

48. Pat. №2020305435 USA, A01N33/12, A01N47/40. Synergetic combination of biocides :  
№201716310871 : appl. 19.06.2017 : publ. 01.10.2020 / McGeechan Paula et al.



## ГИПЕРЭВТРОФИКАЦИЯ ВОДОЕМОВ-ХРАНИЛИЩ РАО КАК СПОСОБ ИХ БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНСЕРВАЦИИ

Д.Зеленина, Д.Соболев, А.Сафонов

### Загрязнение водоемов радионуклидами

Деятельность уранодобывающих, ураноперерабатывающих предприятий, а также комбинатов по переработке облученного ядерного топлива приводит к загрязнению почв, поверхностных и подземных водоемов радиоактивными элементами. Особенно остро эта проблема стояла в середине XX века на этапах активного развития советской атомной промышленности в период гонки вооружений. На том этапе единственным способом обращения с радиоактивными отходами был слив в естественные или искусственные водоемы – хранилища. Примером такого хранилища является водоем В9 ПО «Маяк» известный как озеро Карачай. Если на этапе изготовления ядерного топлива или ядерного оружейного арсенала основным загрязняющим радионуклидом является уран, то на этапе переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ) опасность представляют продукты деления урана, обладающие гораздо большей радиоактивностью. Среди продуктов деления урана более 50 различных изотопов встречаются в отходах ОЯТ. Их поведение в окружающей среде крайне разнообразно и значительно зависит от химических свойств их соединений. Большая часть изотопов при попадании в окружающую среду способно к накоплению в тканях растений и животных и вызвать серьезную угрозу для здоровья. Каждый радионуклид отличается энергией и типом излучения, а также временем жизни, которое характеризуется периодом полураспада – временем, необходимым для распада половины имеющихся радиоактивных атомов. В радиозологии безопасным для радионуклида считается время равное 10 периодам полураспада. Для цезия и стронция – доминирующих продуктов деления оно достигается около 300 лет, для

актинилов (уран, плутоний, нептуний и др.) сотнями тысяч и миллионами лет.

На этой основе существует классификация радионуклидов по группам токсичности. Среди загрязнителей водоемов встречаются и естественные радионуклиды к ним относятся изотопы трех радиоактивных рядов: уран, торий и актиний, и включают встречающиеся в природе элементы радий, уран и радиоактивный газ радон. Некоторые районы подвержены загрязнению природными радионуклидами из-за богатых фосфатами почв и горных пород.

Большинство естественных радионуклидов содержится в очень низких концентрациях и не считается проблемой для здоровья населения. Однако есть территории с достаточно высоким фоном, обусловленным естественными радионуклидами, такие как почвы района Посус-ди-Калдас штата Минас-Жерайс в Бразилии, почвы острова Ньюе, почвы региона Овернь во Франции, а также почвы из южно- китайской провинции Гуандун.

Наибольшую опасность вызывает загрязнение техногенными радионуклидами которое происходит в результате аварий на АЭС, ядерных взрывов, добычи и обогащения топлива, обращении с радиоактивными отходами.

### **Ядерные аварии на атомных электростанциях**

Атомные энергетические реакторы работают в 31 стране мира <sup>4</sup> и считаются достаточно надежным и безопасным способом получения энергии. Однако за более 50 лет произошло несколько серьезных аварий. Среди них: ядерная катастрофа на Фукусима-дайити (2011 г.)<sup>5</sup> (общая S зоны эвакуации, составила около 1150 км<sup>2</sup>), Чернобыльская катастрофа (1986 г.)<sup>6</sup> и авария на

---

<sup>4</sup> Долчинков, Н.Т. Модернизация систем наблюдения и уведомления населения в случае радиоактивного загрязнения окружающей среды в болгарии // Глобальная ядерная безопасность. 2017. Т.3. №24. С. 9

<sup>5</sup> Мухамеджанова Е.Р., Акатьев В.А. Анализ крупнейших аварий на радиационных объектах и их влияние на темпы развития атомной энергетики в мире. // Глобальная ядерная безопасность. 2017 Т.3. №24. С.110-114

<sup>6</sup> Там же. С. 111

Три-Майл-Айленде <sup>7</sup> (1979 г.) в результате этих инцидентов произошло значительное загрязнение почв и водоемов в пределах 16-километровой зоны вокруг АЭС. При аварии на Чернобыльской АЭС пострадали Брянская, Калужская, Орловская и Тульская область. На данный момент в открытых наземных водоемах данных областей фиксируется радиоактивное излучение в пределах нормы.

### **Использование ядерного оружия как оружия массового уничтожения (ОМУ)**

Помимо всем известных трагедий в Хиросиме и Нагасаки, которые привели к окончанию войны в 1945 году, на 5 известных ядерных полигонах (Невада – США и Великобритания, Новая земля – ныне Россия, Семипалатинск – Казахстан, Муруроа – Франция и Лобнор – Китай)<sup>8</sup> было проведено от 400 до 2000<sup>9</sup> ядерных взрывов. Большая часть этих территорий до сих пор не пригодна для использования человеком.

Невадский испытательный полигон – введенный в эксплуатацию в 1951 году полигон, практически полностью повторяющий городской округ, площадью 3500 км<sup>2</sup>. На нем было воспроизведено 98 ядерных испытательных взрывов. Надземные взрывы проводили вплоть до июля 1962 года, а подземные до сентября 1992 года.<sup>10</sup>

Полигон «Новая Земля» начал свою работу в 1954 году. За время его существования до конца 1962 года на нем было произведено 88 воздушных ядерных взрывов, что привело к поражению поверхности ледников

---

<sup>7</sup> Глущенко, А.И. Из истории ядерных катастроф (Три Майл Айленд-1979, Чернобыль-1986, Фукусима – 2011). // Институт Истории Естествознания И Техники Им. С.И. Вавилова. Годичная научная конференция. 2012. Т.2 С. 576-579

<sup>8</sup> Логачев, В. А., Логачева Л. А., Радиологические последствия проведения ядерных испытаний на полигонах мира // Геофизика и проблемы нераспространения. Радиоэкология. Охрана окружающей среды. Вестник НЯЦ РК. 2003. № 3. С. 7-17

<sup>9</sup> Отчет SIPRI (Стокгольмский институт исследования проблем мира) от 10.02.1997 [Электронный ресурс] – Режим доступа: [http://catalogue.sipri.org/cgi-bin/koha/opacdetail.pl?biblionumber=&query\\_desc=](http://catalogue.sipri.org/cgi-bin/koha/opacdetail.pl?biblionumber=&query_desc=)

<sup>10</sup> Ахонина, В.С. Невада // США и Канада: экономика, политика, культура. 2014. Т.11 №539 С. 117-125

архипелага, площадь которых составляет около 20 тыс. км<sup>2</sup>. Часть радиоактивности была депонирована в массу ледника<sup>11</sup>.

Семипалатинский испытательный ядерный полигон, работавший с 1949 по 1989 года, расположен на площади 18500 км<sup>2</sup> (три области: Восточно-Казахстанская, Павлодарская и Карагандинская). На полигоне было проведено 456 ядерных испытаний: в воздухе, на поверхности земли и под землей<sup>12</sup>.

Самая крупная база испытаний ядерного оружия (100000 км<sup>2</sup>) – Лобнор находится в Китае, в Малане, в Синьцзянской автономной области. Она действовала с 1964 по 1996 годы. За все это время было проведено 22 атмосферных и поверхностных испытания<sup>13</sup>.

### Горное дело

Горнодобывающая промышленность в основном включает в себя выемку минеральных руд, которые затем дробятся и растворяются в кислотах, откуда происходит извлечение урана. После извлечения оставшаяся пульпа отправляется на хранение в отвалы, где, промываясь дождевой водой является источником загрязнения остаточными количествами урана, тория радия. Другим способом является добыча путем подземного выщелачивания, когда в шахту заливаются кислые растворы, обеспечивающие растворение урановых руд, а затем растворы выкачиваются и из них выделяется уран. В таком случае не происходит накопления отвалов, однако загрязняются подземные воды.

---

<sup>11</sup> Мирошников, А. Ю. Покровный ледник Северного острова (архипелаг Новая Земля) - новый источник радиоактивности в Арктике. // Итоги экспедиционных исследований в 2018 году в Мировом океане, внутренних водах и на архипелаге Шпицберген: Материалы конференции: электронный ресурс, Москва, 18–19 февраля 2019 года. – Москва: Институт морских биологических исследований им. А.О. Ковалевского РАН, 2019. С. 111

<sup>12</sup> Пошивайло, Я. Г. Вопросы межевания земель Семипалатинского испытательного полигона // Интерэкспо ГЕО-Сибирь. 2013. Т. 1. № 1. С. 29-33

<sup>13</sup> Жумадилов К. Ш., Иванников А. И., Степаненко В. Ф., Хоши М. Оценка степени воздействия испытаний на полигоне Лобнор (Китай) на население Республики Казахстан методом эпр дозиметрии // Вестник национального ядерного центра Республики Казахстан. 2018. № 1. С. 53-57

Ярким примером может стать Каджи-Сайское хвостохранилище на южном берегу озера Иссык-Куль – курортной зоны не только местных жителей, но и излюбленным местом отдыха россиян еще со времен СССР. На территории Каджи-Сая производилась разработка ураносодержащих руд одновременно с добычей лигнита до 1968 года, что послужило причиной создания в прибрежной зоне озера Иссык-Куль хранилища промышленных отходов, окруженных дамбой. В случае размыва дамбы рассолы, содержащие радионуклиды, тяжелые металлы и соли азотной и серной кислот могут попасть в озеро, расстояние до которого составляет всего 1,5 км<sup>14</sup>. По данным 2011 года загрязнение наблюдается в нескольких участках прибрежной зоны озера<sup>15</sup>.

### **Обращение с ядерными отходами и их захоронение**

Радиоактивные отходы при утилизации ядерного оружия, переработки облученного ядерного топлива, при чистке оборудования с атомных станций, военных объектов. На основании удельной активности они делятся на три категории. ВАО, САО и НАО. НАО самая большая группа отходов, по причине колоссального объема вызывает большие проблемы при дальнейшем обращении.

В соответствии с требованиями МАГАТЭ, которые соблюдает РФ ВАО и САО могут храниться только в твердом виде (стеклянная цементная матрица), в геологических хранилищах с многобарьерной системой защиты. Обращение с НАО требует многократного концентрирования и также перевода в твердую форму. В некоторых странах, например Англии и Франции

---

<sup>14</sup> Аманов К.А., Касиев А.К., Кожобаев К.А., Молдогазиева Г.Т., Рыскулов У.Д. Состояние и пути решения проблем радиоактивных отходов севера кыргызской республики // Сергеевские чтения. Геоэкологическая безопасность разработки месторождений полезных ископаемых. 2017. С. 243

<sup>15</sup> Аманов К.А., Касиев А.К., Кожобаев К.А., Молдогазиева Г.Т., Усубалиева Ж.Ж. о радиоэкологическом состоянии района бывшего «8-го комбината» и южного побережья озера Иссык-Куль // Современные проблемы механики сплошных сред. Выпуск четырнадцатый. Комитет по теоретической и прикладной механике Кыргызстана и Институт геомеханики и освоения недр НАН КР. 2011. С. 127

официально разрешено сливать НАО в океан, где происходит их многократное разбавление.

На ранних стадиях развития атомной отрасли во всех странах не использовались соответствующие меры для изоляции отходов, и они сливались в реки, озера или океан. Присутствие большого количества продуктов деления и продуктов активации с длительным периодом полураспада таких как: нептуний ( $^{237}\text{Np}$ ), плутоний ( $^{239}\text{Pu}$ ), америций ( $^{241/243}\text{Am}$ ) и уран, а также цезий ( $^{137}\text{Cs}$ ) и стронций ( $^{90}\text{Sr}$ ) в водоемах-хранилищах создают значительную угрозу из-за рисков поверхностного выноса, переливов, фильтрации в подземные воды. Накопленные с того времени отходы в водоемах на данный момент подлежат консервации путем создания многочисленных слоев различных видов инженерных барьеров.

Особенную роль в загрязнении окружающей среды играют аварии на радиохимических заводах. Примеры масштабного радиоактивного загрязнения в результате аварий можно найти в США (Хэнфорд, Саванна-ривер), в Англии (Селлафилд), в России (ПО Маяк и др. предприятия).

На территории России наибольшее количество радиационных аварий происходило на комбинате «Маяк» в челябинской области. В 1957 году из-за выхода из строя системы охлаждения произошёл взрыв ёмкости с радиоактивными отходами объёмом  $300\text{ м}^3$ , содержащие стронций-90, цезий-137, церий-144, цирконий-95, ниобий-95, рутений-106). В атмосферу было выброшено около 20 млн кюри радиоактивных веществ, содержавшихся в разрушенной ёмкости в виде аэрозолей, газов и механических взвесей, которые в течение 10-12 выпали на протяжении 300-350 км в северо-восточном направлении от места взрыва (по направлению ветра). Территория, которая подверглась радиоактивному загрязнению в результате взрыва на химкомбинате, получила впоследствии название Восточно-Уральский радиоактивный след (ВУРС).

Основное загрязнение реки Течи произошло в результате санкционированного и аварийного сброса жидких радиоактивных отходов ПО «Маяк» в открытую гидрографическую сеть. Были загрязнены вода, донные отложения и прибрежные участки реки. Мощность экспозиционной дозы по  $\gamma$ -излучению в прибрежной зоне составляла в 1952 году от 28 мкР/с в Теча-Броде до 0,018 мкР/с в Затеченском, в мае 1957 году от 1,2 мкР/с в Теча-Броде до 0,003 мкР/с (10,8 мкР/час) в Затеченском. Несмотря на уменьшение сброса радиоактивных отходов непосредственно в реку в 1951 году, концентрация радионуклидов в ней продолжала оставаться на высоком уровне, в частности из-за их вымывания из заболоченных участков поймы, вследствие чего было принято решение о перекрытии глухими (непроточными) плотинами заболоченных участков поймы реки в её верховье. В 1951 году был образован водоём «В-3» на месте Кокшаровского пруда между плотинами «П-2» (перегораживает водоём «В-2», озеро Кызылташ) и «П-4». Было частично отселено село Метлино, в дальнейшем с созданием на его месте водоёма (Метлинский пруд) с полным переселением жителей в посёлок Метлино. Официально запрещено водопользование и ловля рыбы в реках Теча и Исеть (ниже устья Течи)<sup>16</sup>

Озеро Карачай расположено на промплощадке ПО «МАЯК» с октября 1951 года было использовано как хранилище жидких радиоактивных отходов, что позволило прекратить их сброс в реку Теча. Период времени 1962-1966 гг. был маловодным. Уровень воды озера Карачай сильно понизился, при этом оголилось 2,3 га прибрежной полосы и 2-3 га дна озера. В результате ветрового подъема донных отложений с оголившихся участков дна водоема весной 1967 г. было вынесено около 600 Ки активности. Озеро продолжало оставаться источником загрязнения атмосферного воздуха и близлежащих территорий

---

<sup>16</sup> Теча // Википедия URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B5%D1%87%D0%B0> (дата обращения: 04.06.19).



вследствие ветрового уноса с водной поверхности мельчайших капель воды и аэрозолей, загрязненных радиоактивными веществами.

В настоящее время в озере содержится около 120 млн Ки радиоактивности. Карачай является источником загрязнения воздуха, грунтов и подземных вод. Было решено засыпать озеро. В результате к 2015 г поверхность водоёма засыпана и превращена в «зелёную лужайку» для того, чтобы полностью исключить радиоактивное загрязнение воздуха и подземных вод.

Так же фоновое излучение было обнаружено в природных водах из района ураново-ванадиевого месторождения Республика Карелии<sup>17</sup>, в донных отложениях непроточных водоемов юга Томской области<sup>18</sup> и так далее. Ежегодные исследования подтверждают наличие радионуклидов в большинстве водоемов, и природа без внешнего вмешательства сохраняет баланс за счет самоочистке методом биоремедиации.

### **Основные аспекты поведения радионуклидов в водных объектах**

Формы нахождения радионуклидов в водоемах приведены на схеме (рис.1).



<sup>17</sup> Лукин А.А. Радионуклиды и микроэлементы в природных водах из района ураново-ванадиевого месторождения (Республика Карелия)/А.А. Лукин, Н.А. Мельник // Водные ресурсы. -М., 2006. т. Т. 33,N № 1.

<sup>18</sup> Иванов А. Ю. Уран и торий в донных отложениях непроточных водоемов юга Томской области // Известия Томского политехнического университета [Известия ТПУ]. 2011. Т. 318, № 1.



## Рисунок 1 - Схема форм нахождения радионуклидов в водоемах

В условиях пресноводных водоемов поведение радионуклидов достаточно разнообразно и их мобильность, а следовательно, и опасность, значительно зависит от физико-химических параметров среды. Некоторые радионуклиды склонны к сорбции на твердых частицах, клетках, а также на органических и минеральных фазах донных отложений (Co, Am и другие актиниды<sup>19</sup>), другие склонны к процессам коллоидообразования (например, Pu<sup>20</sup>) и тем самым стабилизируются в водной фазе, третьи, обладающие физиологической ролью активно иммобилизуются клетками планктона (<sup>3</sup>H, <sup>14</sup>C, <sup>137</sup>Cs и ряд актинидов<sup>21</sup>). Ряд радионуклидов может сорбироваться на взвешенных илистых, железистых или глинистых частицах, образуя т.н. псевдоколлоиды<sup>22</sup>.

Опасность радионуклида определяется также и его периодом полураспада, короткоживущие радионуклиды опасны лишь короткое время после радиационного загрязнения, долгоживущие - тысячи и сотни тысяч лет. На основании ряда факторов, включающих также радиотоксичность изотопа на основании данных УВ (по НРБ-2009), мы предложили провести оценку токсичности основных радионуклидов актуальных для пресноводных водоемов.

---

<sup>19</sup> Novikov, A. P.; Kalmykov, S. N.; Utsunomiya, S.; Ewing, R. C.; Horreard, F.; Merkulov, A.; Clark, S. B.; Tkachev, W.; Myasoedov, B. F. Colloid transport of plutonium in the far-field of the Mayak Production Association // Science 2006. Vol. 314. № 5799. P.638-641

<sup>20</sup> Дрожко Е.Г., Стукалов П.М., Алексахин А.И., Иванов И.А., Симкина Н.А. Изучение техногенных илов водоема Карачай - хранилища радиоактивных отходов ПО "Маяк" // Вопросы радиационной безопасности. 2006. № 4. С. 22-32

<sup>21</sup> Zinicoscaia I., Safonov A., Zelenina D., Ershova Y., Boldyrev K. Evaluation of biosorption and bioaccumulation capacity of cyanobacteria *Arthrospira (Spirulina) platensis* towards radionuclides. //Algal Research. 2020 Vol. 51. P. 102075

<sup>22</sup> Traexler K.A., Utsunomiy S., Kersting A.B., Ewing R.C. Colloid Transport of Radionuclides: Yucca Mountain Performance Assessment // MRS Online Proceeding Library Archive. 2003. №807. P. 206-211

Учитывая распространенность радионуклида в окружающей среде, наиболее долгоживущим и широко распространённым, (а поэтому наиболее опасным) является уран, который находится в природных водах либо в виде катиона уранила, либо в виде комплекса с карбонатом. Для уранила оптимальный pH для комплексообразования составляет от 2,6 до 5. В анионной форме (в основном в высококарбонатных пресных водах и океане) уранил-ионы лишь частично образуют комплекс с клетками фитопланктона. В пресных водах уранил способен образовывать комплексы с клетками фитопланктона и полисахаридами микроорганизмов<sup>23,24</sup>. В осадках и придонной анаэробной зоне на фоне восстановленной серы и железа, уранил ионы могут быть восстановлены до четырехвалентного  $UO_2$  и иммобилизованы в виде твердых фаз. Загрязнением урана подвержены водоемы, находящиеся вблизи предприятий по добыче урановой руды, ее первичной переработки, обоганительных предприятий, а также заводов переработки ОЯТ. Значительную роль в загрязнении ураном природных вод играют хвосто-, шламохранилища и хранилища РАО открытого типа<sup>25</sup>.

Подвижность элементов с уменьшением ионного радиуса и заряда иона снижается, что объясняется большим поляризующим действием, а, следовательно, и большей склонностью к комплексообразованию, процессам полимеризации, образованию минеральных фаз - табл.4.<sup>26</sup>. Кроме того, на подвижность безусловно влияет растворимость доминирующей формы

---

<sup>23</sup> Zinicovscaia I., Safonov A., Zelenina D., Ershova Y., Boldyrev K. Evaluation of biosorption and bioaccumulation capacity of cyanobacteria *Arthrospira (Spirulina) platensis* towards radionuclides. // *Algal Research*. 2020 Vol. 51. P. 102075

<sup>24</sup> Safonov A. V., Perepelov A. V., Babich T.L., Popova N.M., Grouzdev D.S., Filatov A. V., Shashkov A.S., Demina L.I., Nazina T.N. Structure and gene cluster of the O-polysaccharide from *Pseudomonas veronii* A-6-5 and its uranium bonding // *International Journal of Biological Macromolecules* Vol. 165. P. 2197-2204

<sup>25</sup> Boguslavsky A.E., Gaskova O.L., Naymushina O.S., Popova N.M., Safonov A. V. Environmental monitoring of low-level radioactive waste disposal in electrochemical plant facilities in Zelenogorsk // *Applied Geochemistry* 2020. Vol. 119

<sup>26</sup> Wood B.J., Blundy J.D. Trace Element Partitioning: The Influences of Ionic Radius, Cation Charge, Pressure, and Temperature. // *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. 2014. Vol. 3. P. 421-448

радионуклида в окислительных или восстановительных условиях. Значимым фактором, определяющим подвижность радионуклида, являются значения pH среды. Величина pH в пресных водах нестабильна даже в одном и том же водоеме в течение года и происходящие изменения этого показателя могут оказывать сильное влияние на биологические процессы. Летом, в дневные часы, когда фотосинтез достигает максимума, концентрация водородных ионов в воде снижается в десятки и сотни раз. Поступление в водоем солей аммония из илового осадка, может послужить причиной замора поскольку ионы аммония при значениях pH выше 8,5 переходят в более токсичную форму ( $\text{NH}_3$ ). Зимой, когда преобладают процессы разложения органического вещества с образованием углекислого газа и органических кислот, наблюдается снижение уровня pH воды. В крупных водоемах колебания значений pH находятся в пределах 6.5-8.5. Небольшие по размеру водоемы могут проявлять значительную вариабельность этого показателя. Наиболее сильные изменения уровней pH наблюдаются в слабо минерализованных водоемах, расположенных на скальных породах, верховых болотах, сильно выветренных геологических структурах осадочного происхождения<sup>27</sup>.

В независимости от физико-химических условий наибольшая подвижность наблюдается у изотопов H, Cl, I, Tc, C, Se, в кислых и карбонатных аэробных условиях у U.

### **Фитопланктон в водоемах с радиационным загрязнением и его роль в процессах самоочистки**

Большим интересом для радиоэкологов является изучение водных биогеоценозов, длительное время подвергавшихся радиоактивному загрязнению. Исследование днепровских водохранилищ, пострадавших после аварийного выброса на Чернобыльской АЭС, показало значительную роль микроводорослей в накоплении Sr и Cs. Максимальное потребление этих

---

<sup>27</sup> Rameshkumar, S., Radhakrishnan, K., Aanand, S., Rajaram R. Influence of physicochemical water quality on aquatic macrophyte diversity in seasonal wetlands. // Appl Water Science 2019. Vol. 9, P. 12

элементов происходило в процессе активного размножения фитопланктона в летний период <sup>28</sup> . В послеаварийный период обнаружены изменения в структуре популяции *Microcystis aeruginosa* Kütz, emend Elenk. – основного возбудителя «цветения» воды. В первую очередь было отмечено увеличение размеров колоний <sup>29</sup> . В период проведения исследований в структуре фитопланктона днепровских водохранилищ ведущую роль играли диатомовые (Diatomeae), сине-зелёные (Cyanophyta) и зеленые водоросли (Chlorophyta).

Изучение сезонной динамики развития одноклеточных водорослей, при попадании стоков с Белоярской АЭС в Белоярское вдхр. показало, что в летне-весенний сезон происходит пятикратное возрастание их численности что приводит к двукратному уменьшению фона <sup>30</sup> .В водоёме доминировали 8 видов: *A. flos-aquae*, *M. aeruginosa*, *C. microporum*, *O. submarina*, *P. duplex*, *C. hirundinella*, *C. marssonii*, *Stephanodiscus sp*<sup>31</sup>.

В техногенных водоёмах-хранилищах радиоактивных отходов ПО Маяк <sup>32</sup> , <sup>33</sup> зафиксированы доминирующие виды сине-зеленых водорослей, вносящих значительный вклад в осаждение загрязнений в донные отложения.

При изучении особенностей видового состава планктона о. Карачай установлено, что высокие значения радиоактивного и химического загрязнения приводят к обеднению сообществ фито- и зоопланктона до

---

<sup>28</sup> Rameshkumar, S., Radhakrishnan, K., Aanand, S., Rajaram R. Influence of physicochemical water quality on aquatic macrophyte diversity in seasonal wetlands // Appl Water Science 2019. Vol. 9, P. 12

<sup>29</sup> Евтушенко Н.Ю., Кузьменко М.И., Сиренко Л.А. Гидроэкологические последствия аварии на Чернобыльской АЭС // Наукова думка. 1992. С.67

<sup>30</sup> Ярушина М.И., Гусева В.П., Чеботина М.Я. Видовой состав и экологическая характеристика водорослей водоема-охладителя белоярской аэс// Экология. 2003. №1. С. 23-29

<sup>31</sup> Гусева В.П. Планктон и его роль в миграции радионуклидов в водоеме-охладителе Белоярской АЭС/Авто-реф. дис канд. биол. наук. Екатеринбург, 2000. С. 16

<sup>32</sup> Духовная, Н.И. Осипов, Д.И. Тряпицына Г.А. Пряхин Е.А. Современное состояние экосистем водоемов В-11, В-10, В-4, В-17 И В-9 ПО "МАЯК" // Вопросы радиационной безопасности. 2011. № 4. С. 24-36

<sup>33</sup> Пряхин, Е.А. Тряпицына, Г.А. Атаманюк Н.И. Фито-и зоопланктон специального промышленного водоема В-9 (озеро Карачай)// Радиационная биология. Радиоэкология. 2012. Т. 52, № 4. С. 419-427

монокультур <sup>34</sup> [0], что приводит к деградации биоценозов водоёма и снижению его способности к самоочистке. Фитопланктон о. Карачай имел крайне низкое видовое разнообразие. Исследователями обнаружено всего четыре вида водорослей: в первую очередь цианобактерии *Aulacoseira ambigua* (Grun.), диатомеи, *Scenedesmus quadricauda* (Turp.), а также зеленые водоросли *Pleurochloris imitans*. В виде спор обнаружены *Aulacoseira ambigua* (Grun.) (диатомовые водоросли) и *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) (зеленые водоросли). При этом, в количественном плане развитие фитопланктона было довольно высоким – 1,17-32,8 10<sup>10</sup> кл/л в зависимости от сезона.

При исследовании водоёма охладителя В2 о. Кызыл-Таш (ПО Маяк) установлено, что численность зеленых водорослей в апреле 1953 г. достигала 140 млн. кл/л. По мере увеличения техногенной нагрузки доминирующими становятся сине-зеленые водоросли.

В период максимальной нагрузки биомасса сине-зелёных водорослей была невелика и в 2-3 раза уступала диатомовым, масса клеток которых в 10–15 раз выше, чем у сине-зеленых. Суммарная продуктивность о. Кызыл-Таш по оценкам на 1982-1986 гг. составляла около 5 тыс. т/год. В конце 1990-х гг. после снижения техногенной нагрузки биомасса зеленых водорослей в В-2 возросла в 3-7 раз, а сине-зелёных снизилась в 1,5-2 раза. Эти процессы свидетельствуют об улучшении экологического состояния гидроценоза. В период максимального загрязнения в водоёме обнаружены морфометрические изменения отдельных видов водорослей, в частности, увеличился объем и масса клеток водорослей рода *Microcystis*. В расчетных экспериментах проведена оценка баланса органики в воде и удельной активности радионуклидов в микроводорослях. Установлено, что максимальная стадия

---

<sup>34</sup> Пряхин Е.А., Тряпицына Г.А., Осипов Д.И., Атаманюк Н.И., Шапошникова И.А., Егорейченков Е.А., Стяжкина Е.В., Могильникова Н.И., Андреев С.С., Шишкина Е.А., Перетыкин А.А., Алдибекова А.Е., Тюхай М.В., Трапезников А.В., Иванов И.А., Тарасов О.В., Мокров Ю.Г., Аксеев А.В. Биоценозы водоёмов теченского каскада. // Вопросы радиационной безопасности 2018. № 4 С. 71-79

самоочищения водоёма происходит при формировании ила, где происходит накопление радионуклидов в минеральных фазах<sup>35</sup>.

Для водоёмов ТКВ в летний период наблюдалось массовое развитие фитопланктона. Наибольшим видовым разнообразием отличались зеленые водоросли. Изученные альгоценозы технических водоёмов В-11, В-10, В-4 и В-3, а также водоёма сравнения сопоставимы с незагрязненными по общему уровню видового разнообразия. Для водоёмов Теченского каскада и Шершнёвского вдхр. уровень биомассы фитопланктона достигал максимальных величин в конце августа (60-70 г/м<sup>3</sup>), причем если в начале лета основную часть биомассы фитопланктона определяли зеленые и диатомовые водоросли, то в июле и августе, как правило, возрастала доля цианобактерий. Для водоёмов В-11 и В-10 во второй половине лета обычно формировалась монодоминантная структура фитопланктона с преобладанием вида цианобактерий *Planktothrix agardhii* (Gom.) Anagn. et Kom. (60-70 % общей биомассы фитопланктона). Доминирование этого вида в планктоне является показателем высокой степени эвтрофирования в результате обогащения фосфором и азотом. Для водоёмов В-4 и В-3 обычно отмечалось несколько видов-кодоминантов: виды рода *Microcystis* и *Anabaena* (цианобактерии), рода *Scenedesmus* (зеленые водоросли) и др. В водоёмах сравнения доминантами являлись также цианобактерии, в разные периоды доминировали *Planktothrix agardhii*, виды рода *Aphanizomenon* или *Microcystis*.

В Красноярском крае источником радиоактивного загрязнения окружающей среды долгое время являлся ФГУП «Горно-химический комбинат» (ГХК), на правом берегу р. Енисей. В результате более чем пятидесятилетней деятельности комбината в пойме р. Енисей находят

---

<sup>35</sup> Смагин А.И. Экология водоемов зоны техногенной радиационной аномалии на Южном Урале: Автореф. дис. докт. биол. наук. Пермь, 2008. С. 50

загрязнение  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $\text{Pu}$  и др.<sup>36,37</sup>. При изучении уровня накопления радионуклидов компонентами пресноводной экосистемы, было выяснено, что лучшими аккумуляторами радионуклидов являются диатомовые микроводоросли, которые включают одноклеточные одиночные или колониальные организмы, почти всегда микроскопической величины или достигающие в диаметре 2-3 мм<sup>38, 39, 40</sup>. К наиболее распространенным диатомовым водорослям р. Енисей относятся *Coscinodiscales*, *Biddulphiales*, а также диатомеи, относящиеся к *Pennatophyceae* и др.

Отличительным свойством диатомовых водорослей является высокая скорость размножения при благоприятных условиях и их закрепление на всех доступных поверхностях, в том числе и на поверхностях водных растений (рис. 1). Так, проведенные исследования по оценке уровня связывания радионуклидов со структурными частями погруженного макрофита *Elodea canadensis*, показали, что большая часть таких радионуклидов как  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{239+240}\text{Pu}$  находится на поверхности водных растений. При этом, доля радионуклидов коррелирует с уровнем диатомовых водорослей, находящихся на поверхности<sup>41</sup>.

---

<sup>36</sup> Бондарева Л. Миграция техногенных радионуклидов в водном потоке р. Енисей // Радиохимия. 2012. № 1. С. 91-96

<sup>37</sup> Ракитский В.Н., Бондарева Л.Г., Федорова Н.Е. Научное обоснование закономерностей и механизмов антропогенного воздействия на биоценоз пресноводной экосистемы. 2020. С. 236

<sup>38</sup> Zotina T, Koster O, Juttner F. Photoheterotrophy and light-dependent uptake of organic and inorganic nitrogenous compounds by *Planktothrix rubescens* under low irradiance. // Freshwater Biology. 2003. Vol. 48 №10.

<sup>39</sup> Zotina, T.A., Bolsunovsky, A.Y., Bondareva, L.G. Accumulation of  $^{241}\text{Am}$  by suspended matter, diatoms and aquatic weeds of the Yenisei River // Journal of Environmental Radioactivity 2009. Vol.101 №2. P. 148-152

<sup>40</sup> Zotina T., Dementyev D., Alexandrova Y. Long-term trends and speciation of artificial radionuclides in two submerged macrophytes of the Yenisei River: A comparative study of *Potamogeton lucens* and *Fontinalis antipyretica* // Journal of Environmental. 2021. Vol. 227

<sup>41</sup> Zotina T., Kalacheva G., Bolsunovsky A. Biochemical fractionation and cellular distribution of americium and plutonium in the biomass of freshwater macrophytes // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. [2011](#). Vol. 290 №2 P. 447-451



Таким образом, на развитие фитопланктона в загрязненных радионуклидами водоемах значительное воздействие оказывает не только уровень радиационный, но и химической нагрузки. При этом, попадание макрокомпонентов отходов, источников азота, серы и фосфора приводит к эвтрофикации водоема, что увеличивает интенсивность его самоочистки. Чрезмерно высокий уровень химической нагрузки снижает видовое разнообразие фитопланктона, что уменьшает формирование илистых донных отложений и может существенно снизить эффективность самоочистки.

### **Сорбция радионуклидов**

Поглощение металлов клетками происходит благодаря комплексу биологических и физико-химических механизмов. В работе «Накопление урана нитчатými зелеными водорослями в естественных условиях окружающей среды»<sup>42</sup> на примере зелёных водорослей рассмотрен процесс накопления U. Определено несколько различных этапов процесса: быстрая фиксация в течение первых минут, более медленная до нескольких суток эксперимента и третья самая медленная до нескольких недель <sup>43</sup>. Во всех случаях взаимодействие происходит на поверхности клетки, либо на самой клеточной стенке, состоящей из гликопротеинов и полисахаридов, таких как, например, каррагинан и агар, либо на липополисахаридных или белковых участках, богатых различными функциональными группами. Некоторые водоросли накапливают на клеточной стенке кремнезем или карбонат кальция. В работе «Влияние химии липополисахаридов с боковой цепью O на связывание металлов»<sup>44</sup> описана роль карбоксил-ионов в связывании катионов

---

<sup>42</sup> Aleissa, K.A., Shabana, ES.I. & Al-Masoud., F.I. Accumulation of uranium by filamentous green algae under natural environmental conditions. // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 2004. Vol. 260, P.683-687

<sup>43</sup> Jha V.N., Tripathi R.M., Sethy N.K., Sahoo S.K. Uptake of uranium by aquatic plants growing in freshwater ecosystem around uranium mill tailings pond at Jaduguda, India //Science of The Total Environment. 2016. Vol. 539. P. 175-184.

<sup>44</sup> Langley, S., Beveridge, T.J. Effect of O-side-chain-lipopolysaccharide chemistry on metal binding. // *Applied and Environmental Microbiology*. 1999 Vol. 65: №2. P. 489-498

металлов с О-боковыми цепями липополисахарида (ЛПС) поверхности клетки был сделан вывод, что металлы связываются с фосфорильными группами. В «Микробиологической и геохимической неоднородности на площадке месторождения биоремедиации урана *in situ*»<sup>45</sup> описано эффективное поглощение U(VI) бурой морской водорослью *Cystoseira indica* и обнаружено формирование соединений, подобных уранатам кальция. Важно отметить, что клеточные стенки водорослей могут связывать радионуклиды независимо от того, живы водоросли или мертвы, поскольку структуры клеточных стенок остаются относительно стабильными в донных отложениях.

### **Аккумуляция радионуклидов**

В некоторых случаях взаимодействие радионуклидов с клетками микроорганизмов происходит не только на их поверхности, но и внутри. Аккумуляция в цитоплазме различными группами водорослей неоднородна и зависит как от наличия внешнего минерального скелета, как у диатомовых водорослей, так и от физиологической активности организма. Наилучший результат аккумуляции радионуклидов отмечен для представителей отдела зелёные водоросли (*Chlorophyta*)<sup>46</sup>, что связано с высокой интенсивностью обмена веществ, размером клетки и площадью поверхности биомассы.

В лабораторных экспериментах определены коэффициенты накопления ряда радионуклидов для планктона в целом и отдельных его представителей (*Scenedesmus quadricauda*, *Chlorella vulgaris*, *Microcystis* sp., *Oscillatoria* sp.). Они варьировали в расчете на сухую массу в пределах 25-100 (<sup>90</sup>Sr), 20-70 (<sup>137</sup>Cs), 460-3400 (<sup>144</sup>Ce), 70-550 (<sup>106</sup>Ru), 3300-16000 (<sup>234</sup>Th) и были соизмеримы с коэффициентами накопления для харовых водорослей, высших водных

---

<sup>45</sup> Vronis H., Anderson R., Ortiz-Bernad I., O'Neill K., Resch C., Peacock A., Dayvault R. White D. Long P. and Lovley D. Microbiological and Geochemical Heterogeneity in an In Situ Uranium Bioremediation Field Site. //Applied and Environmental Microbiology. 2005. Vol. 71. P. 6308-6318

<sup>46</sup> Vronis H.A., Anderson R.T., Ortiz-Bernad I., O'Neill K.R., Resch C.T., Peacock A.D., Dayvault R., White D.C., Long P.E., Lovley D.R. Microbiological and geochemical heterogeneity in an in-situ uranium bioremediation field site // Applied and Environmental Microbiology. 2005 Vol. 71 №10

растений и донных отложений<sup>47</sup>. Представители фитопланктона пресных вод проявляли лучшую способность к накоплению радионуклидов в сравнении с морскими штаммами. Это связывается с присутствием конкурентных элементов в морской воде, таких как калий, кальций и йод, возможно снижающие эффективность накопления<sup>48</sup>. Существует предположение о прямой взаимосвязи плотности клеточной стенки микроводорослей с накоплением радионуклидов<sup>49</sup>. В качестве примера можно назвать охрофитовые водоросли, которые, имея мощную клеточную стенку, проявляли низкую способность к удалению радиоизотопов, в сравнении с представителями других отделов<sup>35,36</sup>. Микроводоросли с достаточно тонкой клеточной стенкой с чаще всего активно взаимодействовали с поллютантами<sup>35</sup>.

Одним из важных факторов накопления биомассой радионуклидов является ее радиорезистентность, которая не только на уровне видов, но и штаммов<sup>50</sup>. Наиболее радиостойчивыми являются виды из отделов: сине-зелёные, зелёные реже красные, охрофитовые и диатомовые<sup>36</sup>. Высокая устойчивость микроводорослей обусловлена специальной защитой от окислительного стресса, за счет высокой эффективности репарации

---

<sup>47</sup> Марчюленене Е. Д. Взаимодействие радионуклидов с гидрофитами в пресноводных экосистемах: Автореф. дис. док. биол. наук. 1994. С. 113

<sup>48</sup> Kim, I., Yang, H. M., Park, C. W., Yoon, I. H., Seo, B. K., Kim, E. K., & Ryu, B. G. Removal of radioactive cesium from an aqueous solution via bioaccumulation by microalgae and magnetic separation. //Scientific Reports. 2019 Vol. 9 №1.

<sup>49</sup> Fukuda SY, Iwamoto K, Atsumi M, Yokoyama A., Nakayama T., Ishida K., Inouye I. and Shiraiwa Y. Global searches for microalgae and aquatic plants that can eliminate radioactive cesium, iodine and strontium from the radio-polluted aquatic environment: a bioremediation strategy. // Journal of Plant Research. 2014; Vol. 127 №1 P. 79-89

<sup>50</sup> Rivasseau C., Farhi E., Gromova M., Ollivier J. and Bligny R. Resistance to irradiation of micro-algae growing in the storage pools of a nuclear reactor investigated by NMR and neutron spectroscopies Spectroscopy // Spectroscopy 2010. Vol.24. P. 381-385

поврежденной ДНК<sup>51, 52, 53</sup>. Микроводоросли могут выдерживать стресс облучения до 20000 Гр.

Механизм аккумуляции радионуклида клеткой сильно зависит от размера и заряда иона. Cs, как одновалентный катион, клетки микроводорослей могут активно переносить внутрь из-за его сходства с калием K<sup>+</sup> через соответствующие транспортные каналы<sup>54</sup>. Также сообщалось о представителях альгофлоры, продуцирующих астаксантин этот пигмент играл роль фиксатора Cs благодаря своим гидроксильным и карбонильным функциональным группам<sup>55</sup>. Некоторые Cs-связывающие домены в цитоплазме или вакуолях могут служить местом хранения радионуклида в клетке<sup>56</sup>.

Sr, аккумулятируемый зеленой микроводорослью, был обнаружен в цитоплазме клетки, в виде минеральных отложений карбоната вида стронцианита (SrCO<sub>3</sub>), а также в вакуолях<sup>57</sup>. Процесс биокристаллизации <sup>90</sup>Sr, который в результате биоминерализации становится структурно более

---

<sup>51</sup> Rivasseau C., Farhi E., Compagnon E., Saint Cyr D.G., Van Lis R., Falconet D., Kuntz M., Atteia A., Couté A. *Coccomyxa actinabiotis* sp. no Vol. (Trebouxiophyceae, Chlorophyta), a new green microalga living in the spent fuel cooling pool of a nuclear reactor// *Journal of Phycology* 2016 Vol. 52. №5, P. 689-703

<sup>52</sup> Rivasseau C., Farhi E., Atteia A., Couté A., Gromova M., Saint Cyr D.G., Boisson A.-M., Féret A.-S., Compagnon E. and Bligny R. An extremely radioresistant green eukaryote for radionuclide bio-decontamination in the nuclear industry// *Energy & Environmental Science* 2013. №6. P. 1230-1239

<sup>53</sup> Park, E., Choi, J. Resistance and Proteomic Response of Microalgae to Ionizing Irradiation // *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 2018 Vol. 23. P. 704-709

<sup>54</sup> Shin R., Adams E. Cesium Uptake in Plants: Mechanism, Regulation and Application for Phytoremediation. // *Impact of Cesium on Plants and the Environment*. 2017. P. 101-124

<sup>55</sup> Hussein G, Sankawa U, Goto H, Matsumoto K, Watanabe H Astaxanthin, a carotenoid with potential in human health and nutrition // *Journal of Natural Products* Vol.69 №3 P.443-449

<sup>56</sup> Lee K.Y., Lee S.H., Lee J.E., Lee S.Y. Biosorption of radioactive cesium from contaminated water by microalgae *Haematococcus pluvialis* and *Chlorella vulgaris* // *Journal of Environmental Management*. 2019. Vol. 233. P. 83-88

<sup>57</sup> Krejci M.R., Finney L., Vogt S., Joester D. Selective Sequestration of Strontium in Desmid Green Algae by Biogenic Co-precipitation with Barite // *Chem Sus Chem* Vol.4. №4. P. 470-473

плотным в клетках фитопланктона, может препятствовать его перерастворению<sup>58</sup>.

Механизм накопление радионуклидов диатомеями связан с особым клеточным панцирем, который состоит из аморфного кремнезема. Изнутри и снаружи он покрыт тонким органическим слоем, состоящим из пектиновых веществ. После смерти водоросли кремнеземистый остов оболочки остается без изменений в иле, за счет чего наблюдается активное накопление радионуклидов, в том числе и тритий – коэффициент накопления составляет 250 л/кг, тогда как для других видов водных растений ~ 1 л/кг<sup>59</sup>.

### **Биоминерализация радионуклидов**

Пожалуй, наиболее надежным механизмом иммобилизации радионуклидов является – биологическое осаждение, также известное как биокристаллизация или биоинерализация, представляющее из себя процесс, с помощью которого металлы и радионуклиды могут быть осаждены с помощью микробных лигандов, таких как фосфат ( $\text{PO}_4^{4-}$ ), сульфид ( $\text{S}^{2-}$ ), оксалат ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) или карбонат ( $\text{CO}_3^{2-}$ )<sup>60</sup>. В этих процессах бактерии сильно взаимодействуют с металлами и радионуклидами, в конечном итоге осаждавая их в виде карбонатов и гидроксидных минералов на поверхности клетки<sup>61</sup>.

Такие условия могут формироваться в массиве донных отложений за счет развития анаэробной микрофлоры, восстанавливающей сульфат-ионы и

---

<sup>58</sup> Lee S.Y., Jung K.H., Lee J.E., Lee K.A., Lee S.H., Lee J.Y., Lee J. K., Jeong J.T., Lee S.Y. Photosynthetic biomineralization of radioactive Sr via microalgal  $\text{CO}_2$  absorption // Bioresource Technology, 2014. Vol. 172, P. 449-452

<sup>59</sup> Bondareva L. Natural Occurrence of Tritium in the Ecosystem of the Yenisei River, Fusion Science and Technology// Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60. № 4. P. 1304-1307

<sup>60</sup> Macaskie, L.E., Empson, R.M., Cheetham, A.K., Grey, C.P., Skarnulis, A.J., Uranium accumulation by a *Citrobacter* sp. As a result of enzyme mediated growth of polycrystalline  $\text{HUO}_2\text{PO}_4$ . //Science. 1992.№ 257. P 782-784

<sup>61</sup> Van Roy, S., Peys, K., Dresselaers, T., Diels, L., The use of an *Alcaligenes eutrophus* biofilm in a membrane bioreactor for heavy metals recovery. Research in Microbiology. 1997. Vol.148 P. 526-528

трехвалентное железо до малорастворимых осадков типа пирротина, троиллита, гидрокситроиллита, ферригидрита, гетита и др.<sup>62</sup>.

Известна особенность некоторых бактерий образовывать фосфатные минералы урана внутри клетки после его аккумуляции. Важную роль играют микробные биопленки, формирующие минеральные отложения Са, Fe, в виде карбонатных, фосфатных или сульфидных минералов. Актиниды в первую очередь при взаимодействии с органическим веществом биопленки и накапливаясь в нем постепенно включаются в различные малорастворимые минеральные осадки.

### **Радионуклиды в донных отложениях**

Физиологическое и таксономическое разнообразие сообществ фитопланктона пресноводных водоёмов, включающее зеленых одноклеточных водорослей, цианобактерий, нитчатых водорослей и др. представителей позволит осуществляется комплексным биогеохимическим процессам, приводящим к самоочищению водоёма в летний период. В зависимости от конкретных физико-химических условий и климатических особенностей каждого вегетационного периода интенсивность данного процесса не постоянна.

Стоит добавить, что при естественном процессе самоочищения водоёма может происходить выход ряда радионуклидов за счет взмучивания илистых частиц или, в случае небольшой глубины, окисления илистых осадков. За счет использования ряда факторов, таких как: создание оптимальных концентраций биогенных элементов (P/N), микроэлементов, и механизмов увеличения интенсивности седиментации клеток можно заметно увеличить скорость биоочистки водоёма и увеличить эффективность иммобилизации радионуклидов. При этом радионуклиды в донных отложениях перейдут в минерализованные немобильные формы в окружении восстановленных форм

---

<sup>62</sup> Berg J.S., Jézéquel D., Duverger A., Lamy D., Laberty-Robert C., Miot J. Microbial diversity involved in iron and cryptic sulfur cycling in the ferruginous, low-sulfate waters of Lake Pavin// PLoS ONE Vol.14 №2.

минералов, образующих анаэробную зону. Это позволит избежать вертикальной миграции радионуклидов, как в случае выхода в водную фазу, так и попадание в нижележащие водоносные горизонты.

### **Биогеохимические процессы и их роль в поведении радионуклидов в донных отложениях (цикл серы и железа)**

Круговорот серы в первую очередь обусловлен диссимиляционным восстановлением сульфата (DSR) до сульфида анаэробными микроорганизмами<sup>63</sup>. Этот процесс связывает сложную пищевую сеть разложения органического вещества с окончательным окислением органического углерода до  $\text{CO}_2$ . Большая часть сульфида в конечном итоге повторно окисляется до сульфата через различные промежуточные соединения серы в результате геохимических или микробных реакций, в которых участвуют кислород, нитрат, марганец  $[\text{Mn (IV)}]$ , железо  $[\text{Fe (III)}]$  и другие потенциальные окислители<sup>64</sup>. Часть сульфидов осаждается вместе с железом и другими металлами или вступает в реакцию с органическими веществами и попадает глубоко в отложения.

На рис. 3 представлен цикл серы в морских отложениях. Эти процессы включают химические реакции, пути, катализируемые микробами, и их комбинацию. Восстановление сульфата ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) до сульфида ( $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{2-}$ ) происходит за счет окисления захороненного органического углерода ( $\text{C}_{\text{org}}$ ), дополненного анаэробным окислением метана ( $\text{CH}_4$ ) в подповерхностном слое. сульфатно-метановый переход (СМП). Восстановление марганца и железа сосредоточено в направлении поверхностных отложений, но  $\text{Fe (III)}$  также погребен и действует как окислитель сульфида в более глубоких слоях отложений, где он частично связывает образовавшийся сульфид в виде сульфида железа ( $\text{FeS}$ ) и пирита ( $\text{FeS}_2$ ). Пирит является конечным продуктом

---

<sup>63</sup> Jørgensen, B. B., and Kasten, S. Sulfur Cycling and Methane Oxidation // Marine Geochemistry. 2006. P.271-309

<sup>64</sup> Rickard, D. Sulfidic Sediments and Sedimentary Rocks. //Developments in Sedimentology. 2012.



образования минералов сульфида железа и обеспечивает глубокий сток серы. Сульфидизация захороненного органического вещества обеспечивает дополнительный глубокий сток серы. Промежуточные формы серы, такие как элементарная сера ( $S^0$ ), тиосульфат ( $S_2O_3^{2-}$ ), тетратионат ( $S_4O_6^{2-}$ ) и сульфит ( $SO_3^{2-}$ ), образуются при окислении сульфида, например, захороненным Fe (III). Эти промежуточные продукты могут быть восстановлены до сульфида, окислены до сульфата или диспропорционированы с образованием как сульфида, так и сульфата. Часть сульфидов диффундирует вверх к поверхностным осадкам, где они могут быть окислены кабельными бактериями, крупными серными бактериями, такими как *Beggiatoa* spp., Или другими, менее заметными окислителями сульфидов. Различные пути окисления сульфидов в конечном итоге зависят от кислорода (и в меньшей степени от нитрата) как основного окислителя и, таким образом, потребляют значительную часть общего поглощения кислорода морским дном<sup>65</sup>.

---

<sup>65</sup> Jorgensen, B. B. Mineralization of organic matter in the seabed - the role of sulfate reduction. // Nature. 1982. №296, P. 643-645

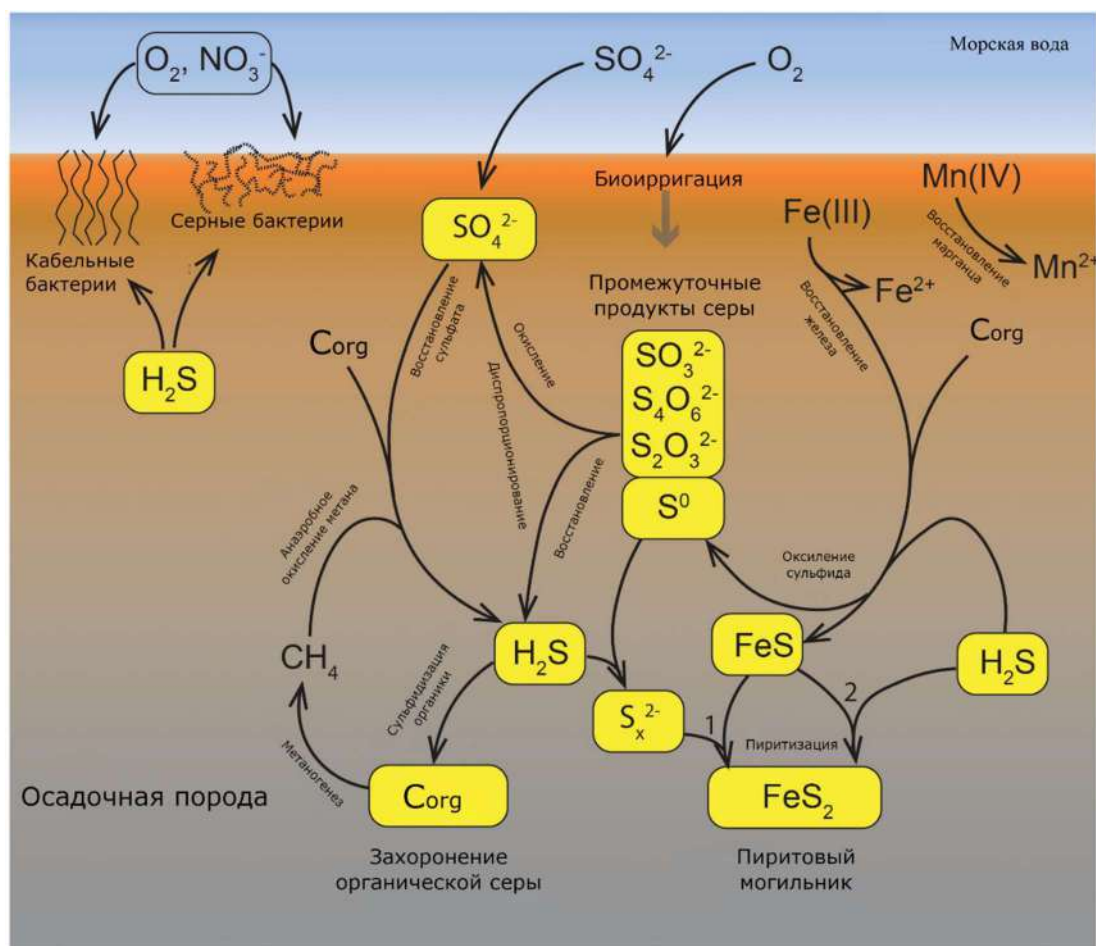


Рис.3 Биогеохимический цикл серы в морских отложениях.

### Использование подходов биоремедиаций в очистке водоемов

Биоремедиация – процесс, при котором (в основном) органические отходы могут биологически разлагаться в контролируемых условиях до безвредного состояния или до уровней ниже соответствующих пределов концентрации, установленных контролирующими органами. Другими словами, биоремедиация использует живые организмы, в первую очередь микроорганизмы, для разложения загрязняющих веществ и преобразования их в менее токсичную или нетоксичную форму. Подходящими организмами могут быть бактерии, грибы или растения, которые обладают физиологическими способностями к деградации, детоксикация или обезвреживание загрязняющих веществ.

### Фиторемедиация

Процесс использует растения и связанные с ними микробы для эффективной дезактивации низко и умеренно загрязненных участков. Многие виды растений успешно используются для восстановления загрязненных почв и водных систем.<sup>66</sup> Механизмы фиторемедиации включают фитодеградацию, фитостимуляцию, ризофильтрацию<sup>67</sup>.

С использованием фиторемедиации могут быть очищены загрязнения нефтяными углеводородами, агрохимикатами, взрывчатые вещества, хлорированные растворители и побочные продукты промышленного производства,<sup>68</sup> . Механизмы фиторемедиации широко используются в окружающей среде, загрязненной принципами биоаккумуляции, которые часто встречаются в почве, однако не ограничиваются только этим местом из-за разнообразия видов флоры, таких как извлечение загрязняющих веществ из водной среды водными макрофитами, которые в соответствии с определением фитомедативных способностей, обладающие большей устойчивостью к токсичности окружающей среды, способны больше генерировать биомассу за более короткий промежуток времени, становясь отличными вариантами для постепенной дезактивации окружающей среды, оказывая существенное действие в случае стоков, содержащих металлы<sup>69</sup>.

Поглощение металлов живыми микроводорослями происходит в два этапа: один происходит быстро и практически не зависит от клеточного метаболизма – «адсорбция» на клеточную поверхность. Другой – длительный и опирается на клеточный метаболизм – «поглощение» или “внутриклеточное

---

<sup>66</sup> Khaled Al-Akeel. The Pollution of Water by Trace Elements Research Trends. // *Advances in Bioremediation and Phytoremediation*. 2017.

<sup>67</sup> Arias ARL, Santos VG. Metalotioneína. Processos celulares e moleculares. Fiocruz. // *Cadernos Saúde Coletiva*. 2008. Vol.16 №4. P.701-716

<sup>68</sup> Pires F.R., Souza C.M., Silva A.A., Procópio S.O., Ferreira L.R. Fitorremediação de soloscontaminados com herbicidas. // *Planta Daninha*. 2003.Vol.2. № 2. P335-341

<sup>69</sup> Rizzo P.F., Bres P.A., Arreghini S., Crespo D.E., Serafini R.J.M., Fabrizio delorio RA Remediation of feedlot effluents using aquatic plants. // *Revista de la Facultad de Ciencias Agrarias*. 2012. Vol. 44 №2. P.47-64

поглощение". «Мертвые» клетки также успешно используются при удалении металлов с загрязненных участков<sup>70</sup>.

Таким образом, эффективность фиторемедиации обеспечивается высокой скоростью роста растений, высокую скорость выработки биомассы, энергии и устойчивость к токсичности. При этом фиторемедиационный процесс, менее финансово затратен, по сравнению с другими способами очистки<sup>71</sup>.

### ***In-situ* биоремедиация с использованием микробных процессов**

В целом метод биоремедиации зависит от наличия правильных микроорганизмов в нужном месте в подходящих условиях окружающей среды, чтобы процесс деградации происходил успешно. Биологические процессы, участвующие в технологии биоремедиации, могут быть усилены и сосредоточены на удалении конкретных опасных загрязняющих веществ из почвы, воды или атмосферы. Биоремедиацию можно проводить на месте, тем самым снижая связанные с этим транспортные расходы и обязательства, а также потенциальные угрозы здоровью человека и окружающей среде из-за транспортировки опасных материалов.

Технологии *in situ* включают обработку загрязненного материала на месте, например, путем биовентиляции или биостимуляции. Большинство систем биоремедиации работают в аэробных условиях, однако анаэробные условия также применимы, поэтому включение деградации непокорных молекул с помощью специфических микроорганизмов.

Перспектива использования фитопланктона в очистке окружающей среды

В то время как фитобиоремедиация (в основном почв) высшими растениями используется достаточно давно и в ряде случаев весьма

---

<sup>70</sup> Dwivedi S. Bioremediation of Heavy Metal by Algae: Current and Future Perspective // Journal of Advanced Laboratory Research in Biology. 2012. P. 195

<sup>71</sup> Rizzo P.F., Bres P.A., Arreghini S., Crespo D.E., Serafini R.J.M., Fabrizio delorio RA Remediation of feedlot effluents using aquatic plants. //Revista de la Facultad de Ciencias Agrarias. 2012. Vol. 44 №2. P.47-64

эффективно<sup>72, 73, 74</sup>, работы по использованию фитопланктона для очистки водоёмов в современной литературе отсутствуют. Водоросли и микроводоросли фитопланктона представляют значительный интерес для инженеров-экологов, из-за их способности связывать радионуклиды в том числе и в экстремальных условиях от крайне щелочных значений среды до сильно кислых вод<sup>75, 76, 77</sup>. Благодаря быстрому развитию (7-14 суток), относительно низкими требованиями к росту высокой плотности биомассы использование фитопланктона в очистке водоёма может иметь высокую перспективность. Так в одной из модельных работ установлено, что динамика поглощения радионуклидов фитопланктоном, в первую очередь микроводорослями, достигала постоянного высокого уровня через 2-7 суток в период активного накопления биомассы<sup>78</sup>.

При биоремедиации водоемов можно использовать два разных подхода. Во всех случаях можно увеличить продуктивность образования фитопланктона путем стимулирования вносимыми источниками фосфора, серы и азота. В первом случае фитопланктон верхнего слоя воды можно собирать мелкочаистыми сетями раз в 10-12 дней и затем утилизировать подобно биомассе растений при фиторемедиации, например, сжиганием после предварительной сушки. Во втором случае после накопления биомассы в

---

<sup>72</sup> Dushenkov, S. Trends in phytoremediation of radionuclides// Plant and Soil. 2003. Vol. 249, P. 167-175

<sup>73</sup> Lasat M.M., Fuhrmann M., Ebbs S.D., Cornish J.E. and Kochian L.V. Phytoremediation of a radiocesium-contaminated soil: Evaluation of cesium-137 bioaccumulation in the shoots of three plant species // Journal of Environmental Quality. 1998. Vol.27. № 1. P. 165-169

<sup>74</sup> Yan L., Van Le Q., Sonne C., Yang Y., Yang H, Gu H., Ma N.L., Lam S.S., Peng W. Phytoremediation of radionuclides in soil, sediments and water//Journal of Hazardous Materials. 2021. Vol. 407.

<sup>75</sup> Kalin M., Wheeler W. N., Meinrath G. The removal of uranium from mining wastewater using algal/microbial biomass. //Journal of environmental radioactivity. 2005. Vol. 78. №. 2. P. 151-177

<sup>76</sup> Iwamoto K., Minoda A. Bioremediation of biophilic radionuclides by algae// Algae, Intech Open. 2018.

<sup>77</sup> Yamamoto T., Goto I., Kawaguchi O., Minagawa K., Ariyoshi E., Matsuda O. Phytoremediation of shallow organically enriched marine sediments using benthic microalgae// Marine Pollution Bulletin. 2008. Vol. 57 P. 108-115

<sup>78</sup> Zalewska T, Saniewski M. Bioaccumulation of gamma emitting radionuclides in red algae from the Baltic Sea under laboratory conditions// Oceanologia. 2011. Vol. 53 № 2. P. 631-650

водной толще можно увеличить ее седиментацию в илистые отложения путем добавления флокулирующих агентов (анионные полимеры, хлористый кальций, сульфат алюминия и др.). В качестве альтернативы можно использовать минеральное сырье, например, глинистые смеси (каолинит, бентонит). В этом случае поступление органического вещества вместе с источниками серы, фосфора и азота в донные отложения может привести формированию анаэробной зоны, оптимальной для бактериальных процессов биоминерализации

### **Консервация водоемов-хранилищ РАО**

Из-за высоких экологических опасностей водоемы хранилища жидких РАО подлежат обязательной консервации. Примеров консервации может служить один из водоемов ПО «Маяк» – В-9. Для закрытия были применены специальные полые блоки ПБ-1 и скальные грунты. Начиная с 1993 года водоем засыпался твердыми отходами (в 4 этапа), после чего сооружали защитные слои грунта (каменистым и суглинистым) толщиной от 0,5 до 1 м на первом этапе закрытия и слоем толщиной 1 м – на втором, с прослойками из щебня толщиной от 0,2 до 0,3 м<sup>79</sup>.

Бассейн Б-2 Сибирского химического комбината функционировал 18 лет с 1964 года по 1982 год. Он был предназначен для приема и временного хранения жидких технологических отходов с радионуклидами среднего и высокого уровня активности. Позже он был выведен из эксплуатации в связи с большой потенциальной опасностью для окружающей среды, позже законсервирован на длительный срок. Бассейн – гидротехническое сооружение из котлована на дне и откосов, покрытых защитным слоем земли и глиняным экраном. Основное количество радионуклидов содержалось в донных отложениях в виде гидроокисных осадков многовалентных металлов.

---

<sup>79</sup> Ведерникова М. В., Иванов А. Ю., Линге И. И., Самойлов А. А. Оптимизация обращения с загрязненными материалами и РАО в пределах промышленных площадок // Радиоактивные отходы. 2019. Т 2 №7. С. 6-17

Консервация водоема состояло из нескольких этапов: на первых двух произвели отсыпку разделительных дамб по акватории бассейна с невысоким уровнем пульпы, затем выполнена засыпка остальной части акватории с высоким уровнем пульпы. На последующих этапах было постепенное засыпание слоями щебня и местного грунта с установлением газоотводных скважин-отдушин. Последним слоем выполнена засыпка глиняного экрана с последующим покрытием местным грунтом. На данный момент акватория бассейна Б-2 представляет собой поле с растительностью, которое ограничено насыпями для предотвращения распространения растительности за пределы территории<sup>80</sup>.

---

<sup>80</sup> Польшикова, а. Е. Консервация поверхностных хранилищ жидких радиоактивных отходов на примере АО "СХК" // Проблемы геологии и освоения недр : Труды XXII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 155-летию со дня рождения академика В.А. Обручева, 135-летию со дня рождения академика М.А. Усова, основателей Сибирской горно-геологической школы, и 110-летию первого выпуска горных инженеров в Сибири, 2018, 2-8 апреля 2018. — Томск: Национальный Исследовательский Томский политехнический университет, 2018. С. 521-523



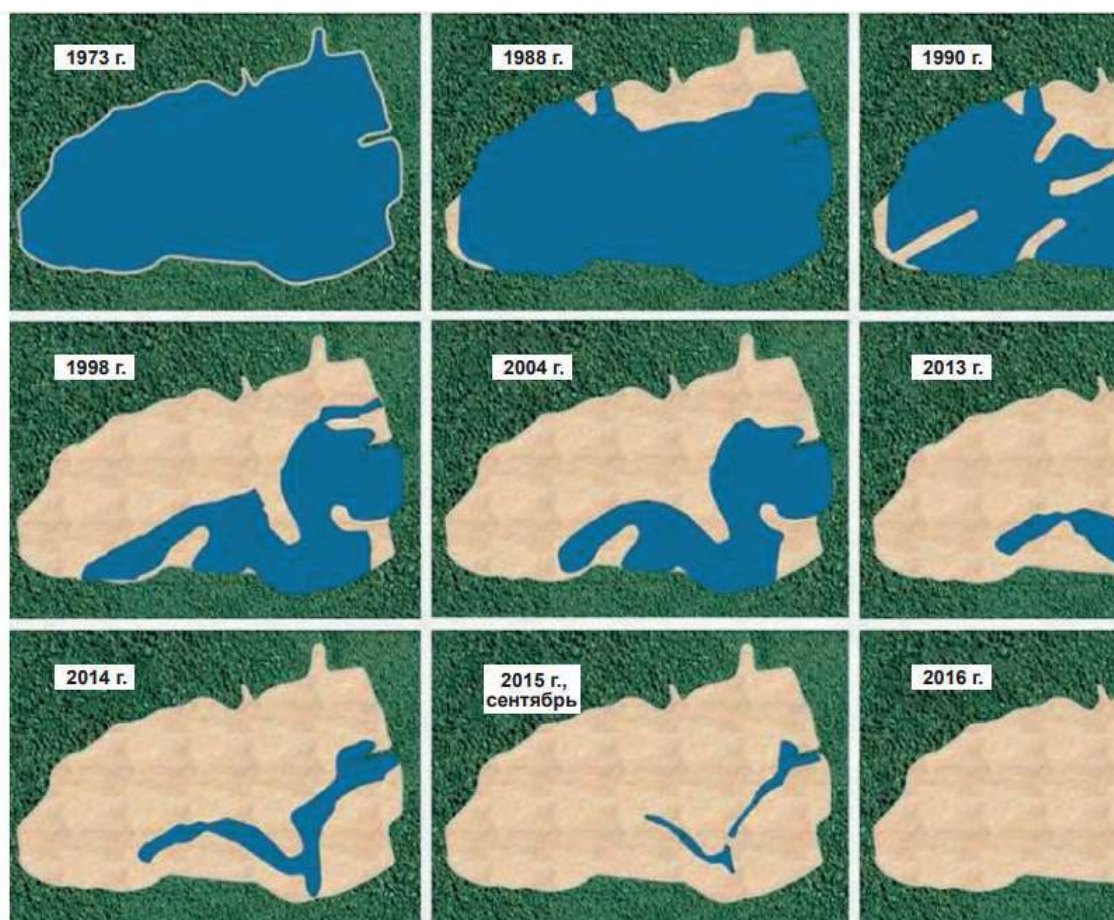


Рисунок 4. Этапы закрытия акватории водоема В-9 (озеро Карачай)<sup>81</sup>

<sup>81</sup> Абрамов А.А., Крюков О.В., Иванов А.Ю., Линге И.И. Ликвидация ядерного наследия в континентальной части России как условие радиационного благополучия Арктики // Арктика: экология и экономика. 2017. №4. С. 49-58

## **ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ТЕХНЕЦИЯ В ЦЕМЕНТНЫХ МАТРИЦАХ**

Красницкайте К.К., Макаров А.В., Сафонов А.В.

Дальнейшее развитие ядерной энергетики возможно только при решении проблем, связанных с захоронением радиоактивных отходов (РАО), в первую очередь, содержащих долгоживущие изотопы. Согласно современным требованиям международного агентства атомной энергетики (МАГАТЭ), РАО должны быть захоронены в глубинных геологических формациях с соблюдением условий многокомпонентной барьерной защитной системы. Такая система, состоящая из матричного материала, включающего отвержденные РАО, и дополнительных инженерных барьеров безопасности, в первую очередь созданных на основе глинистых материалов, должна обеспечивать иммобилизацию долгоживущих радионуклидов на протяжении сотен тысяч лет. Одним из проблемных радионуклидов в РАО является  $^{99}\text{Tc}$ , что связано с его длительным периодом полураспада ( $211\,500 \pm 11\,000$  лет), относительно высоким выходом в реакциях ядерного деления (в районе 6% при делении U-235), высокой растворимостью и мобильностью в окружающей среде в виде пертехнетат-аниона [1]. Технеций один из немногих элементов, который ненадежно удерживается современными материалами матриц и инженерных барьеров безопасности, поэтому поиск условий для его иммобилизации является важной и актуальной задачей.

Практически во всех условиях окружающей среды технеций существует в хорошо растворимой форме пертехнетата и обладает низкой сорбционной активностью. Только в восстановительных условиях он может выпадать в осадок и сорбироваться на минеральных фазах в виде Tc (IV). Но даже в анаэробных условиях существует опасность его повторного окисления, например нитратами, сульфатами или окисленным железом, и повышения его растворимости [2]. По этой причине в мире проводятся многочисленные

работы по поиску и разработке матриц, способных надёжно изолировать технеций в течение как минимум 100000 лет – времени, требуемого для снижения его активности до приемлемого уровня.

Боросиликатное стекло и другие виды стекол, наиболее широко используемый вид матриц для радиоактивных отходов, однако высокая летучесть частиц технеция при температурах стеклования (от 1373 К) затрудняет этот процесс [2]. Несомненным преимуществом перед стеклом обладают кристаллические матрицы на основе искусственных минералов, природные аналоги которых просуществовали в изменяющихся природных условиях в течение длительных периодов (до 4 миллиардов лет), доказав тем самым свою долговременную геологическую стабильность.

Ряд недавних исследований показал, что  $^{99}\text{Tc}$  активно накапливается железосодержащими минералами по разным механизмам, в первую очередь связанных с его восстановлением. При этом оптимальным является включение

технеция в структуру минерала, с этой точки зрения железосодержащие матрицы являются весьма перспективными, поскольку Тс (IV) и Fe (III) имеют близкий ионный радиус и Тс (IV) может заменять Fe (III) в оксидах железа [3].

Наиболее недорогими и технологичными в изготовлении при захоронении радиоактивных отходов низкого и среднего уровня активности являются цементные материалы. Это обусловлено их широкой доступностью и дешевизной, а также относительной простотой технологических процессов. Но по причине высокой растворимости технеция цементные матрицы не обеспечивают необходимую степень иммобилизации пертехнетат-иона.

#### Общая характеристика технеция

Открытие 43 элемента, Тс, ранее известного как мазурий, было официально подтверждено Карло Перье и Эмилио Сегре в Италии в 1937 году [4]. Технеций – переходный металл, входящий в группу VIIA периодической таблицы, в металлической форме имеет глянцевый серебристый цвет. Степени окисления Тс варьируются от -1 до 7, наиболее распространенными

валентностями являются Тс (VII) и Тс (IV). Плотность металла 11,5 г/см<sup>3</sup>, температура плавления: 2473 К [4]. Металлический технеций растворяется в кислых растворах, таких как азотная кислота, царская водка и серная кислота, но не растворяется в соляной кислоте, фтористоводородной кислоте или аммиачной перекиси водорода [4]. Технеций имеет два стабильных оксида: Тс<sub>2</sub>О<sub>7</sub> и ТсО<sub>2</sub>.

Все изотопы технеция нестабильны с периодом полураспада от нескольких часов до 4,2 миллиона лет. Из примерно 45 существующих изотопов тремя долгоживущими являются <sup>99</sup>Тс, <sup>97</sup>Тс и <sup>98</sup>Тс с соответствующими периодами полураспада 2,11\*10<sup>5</sup> лет, 2,6\*10<sup>6</sup> лет и 4,2\*10<sup>6</sup> лет. Изотоп <sup>99m</sup>Тс, используемый в радиофармацевтической промышленности, живет всего несколько суток. Для долгоживущих изотопов технеция распад происходит за счет β-эмиссии [4]. <sup>99</sup>Тс – радиоизотоп с относительно низкой удельной активностью 629 МБк/г и слабым β-излучением 0,29 МэВ [5].

Ион пертехнетата растворим при концентрации примерно 11 моль/л и стабилен в аэробных условиях в широком диапазоне pH [6]. Растворимость Тс (IV) составляет приблизительно 3,08\*10<sup>-9</sup> моль/л (~190 Бк/л), что значительно меньше, чем у Тс (VII), но все же выше допустимой концентрации в питьевой воде 5,3\*10<sup>-10</sup> моль/л (~33 Бк/л) [6,7].

У людей <sup>99</sup>Тс в основном локализуется в щитовидной железе (75%), желудочно-кишечном тракте (20%) и печени (5%). Когда доза превышает 0,04 мЗв в год, это может вызвать рак и другие проблемы со здоровьем [8].

#### Источники технеция

На рисунке 1 показаны природные и антропогенные источники технеция.

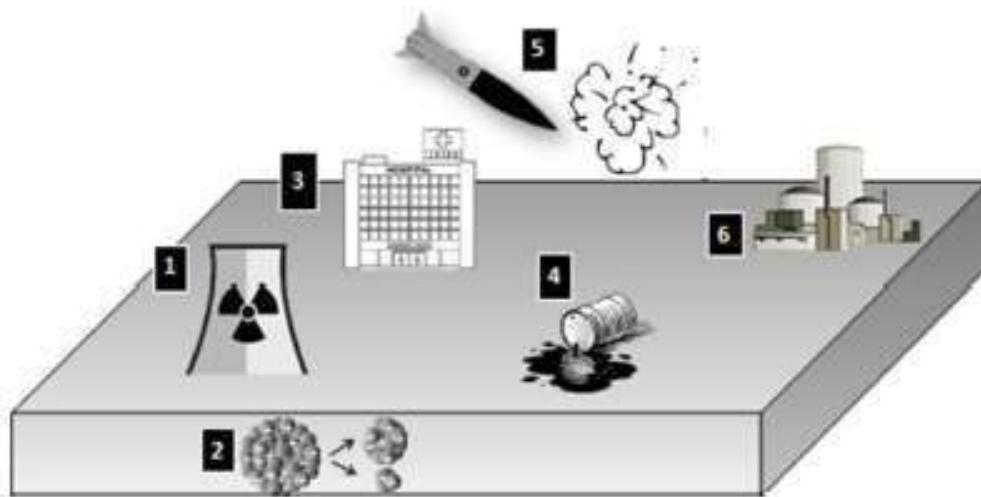


Рис. 1. Источники технеция [4]

0,01 ТБк от работы атомных электростанций;  
природные источники;  
0,02 ТБк в результате использования в медицине;  
1 ТБк в результате аварий;  
140 ТБк в результате испытаний ядерного оружия;  
более 2000 ТБк в результате переработки отработавшего ядерного топлива [4].

Первородного технеция не существует на Земле, потому что все изотопы технеция радиоактивны, а период полураспада самого долгоживущего изотопа очень короткий по сравнению с возрастом Солнечной системы. Встречающийся в природе  $^{99}\text{Tc}$  был впервые выделен из урановой руды настуран, который содержит 0,25-0,31 нг технеция на кг руды [9]. В природе технеций может образовываться из-за спонтанного деления  $^{238}\text{U}$ , нейтронно-индуцированного деления  $^{235}\text{U}$  или реакций Mo, Ru и Nb в земной коре, эти процессы могли произвести около 60 ПБк технеция, но на поверхности Земли его ничтожно малое количество [10]. Несколько тысячелетий назад природный реактор Окло в Габоне, Африка, являлся природным источником технеция, мог произвести около 73 кг Tc, который к настоящему времени почти полностью распался до  $^{99}\text{Ru}$  [6].

На атомных электростанциях технеций образуется при делении  $^{235}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$  с выходом 6%, что приводит к образованию 1 кг Тс на тонну израсходованного обогащенного уранового топлива [5]. Самая последняя оценка в 2010 году показала, что доля от атомных электростанций составляет 305 тонн Тс [10].

Наибольший выброс технеция в окружающую среду происходит на предприятиях по переработке ядерных материалов. Перерабатывающие заводы Селлафилда (Великобритания) и Ла-Хаг (Франция) являются основными источниками, выбрасывая в окружающую среду примерно 1874 ТБк технеция в течение 2009 года, тогда как выбросы медицинских служб во всем мире оцениваются менее чем в 0,02 ТБк до 2010 года [10]. В медицинских целях используется  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , период полураспада, которого составляет 6 часов, при этом образуется незначительное количество  $^{99}\text{Tc}$  [4].

#### Технеций в окружающей среде

Формы существования технеция в многокомпонентной системе геологической среды зависят в основном от следующих факторов: окислительно-восстановительного потенциала (Eh) и pH системы, взаимодействия с неорганическими соединениями, влияния органических комплексообразующих агентов, а также воздействия микроорганизмов [11].



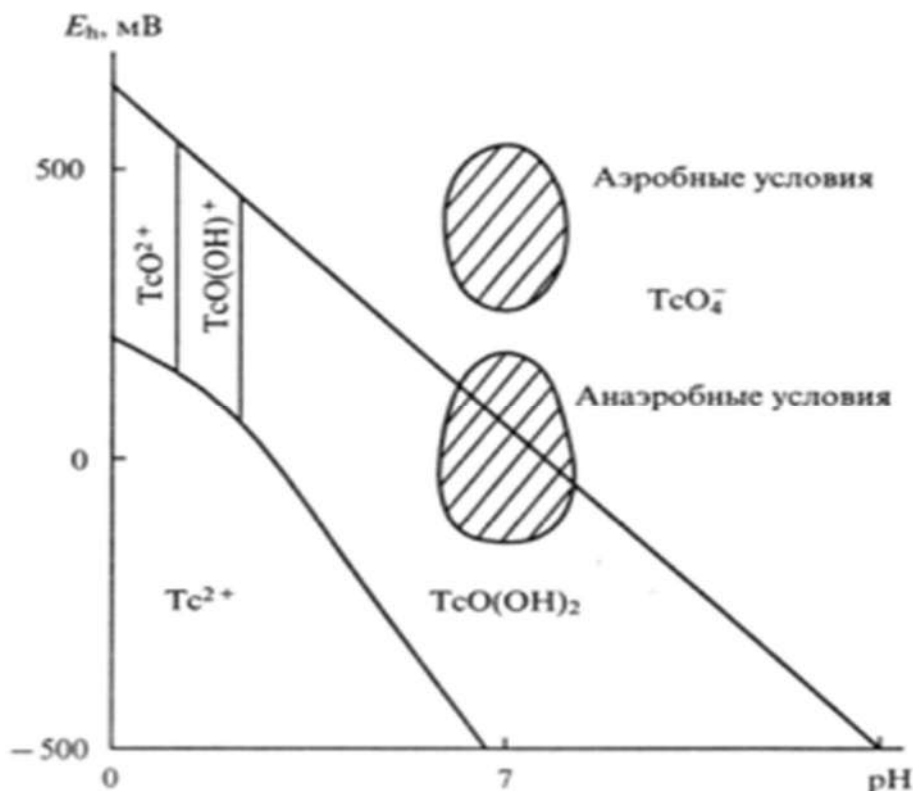


Рис. 2. Формы существования технеция в водном растворе в зависимости от Eh и pH [11]

Ион пертехнетата ( $\text{TcO}_4^-$ ) является наиболее стабильной формой технеция в водных средах в широком диапазоне значений pH и Eh, плохо сорбируется взвешенными неорганическими частицами, но может сорбироваться органическими частицами [9].

В реальных геологических условиях технеций стабилизируется в грунтовых водах в четырехвалентном состоянии и сорбируется на различных гранитах и базальтах. Напротив, в глинистых сланцах или глинах технеций находится в виде пертехнетат-ионов и не сорбируется грунтами [11]. Полагают, что основной формой существования технеция, находящегося в глубинных горизонтах грунтовых вод, являются его комплексы с гуминовыми кислотами ( $\text{Tc-НА}$ ). Состав комплексов зависит от pH, содержания гуминовых кислот, солевого фона и наличия восстановителей [11].



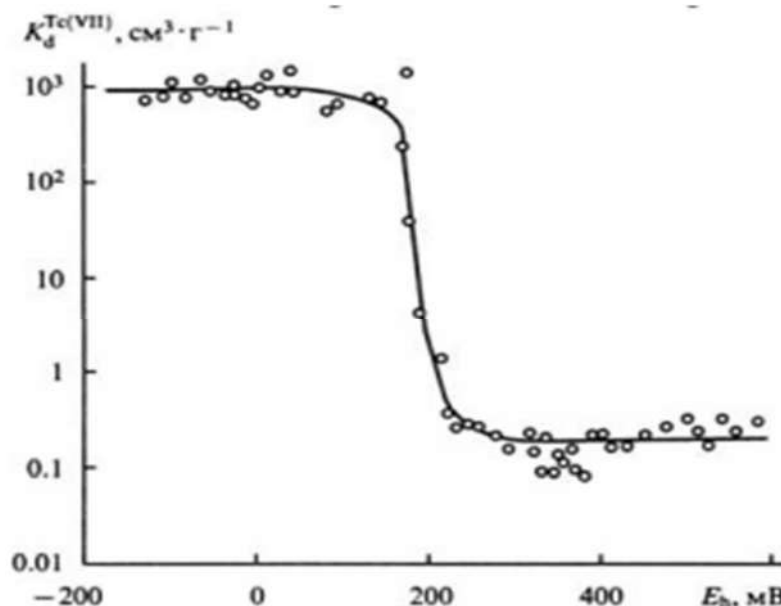


Рис. 3. Зависимость коэффициента сорбции технеция на образцах минералов из грунтовой воды (pH 5.8 - 7.4) от величин  $E_h$  [11]

Максимальный уровень загрязнения воды (ПДК) Тс составляет 33,3 мБк/м<sup>3</sup> [4]. Результаты исследований показали увеличение уровней <sup>99</sup>Тс в Хиллесой, Норвегия, где концентрации активности увеличились с исходного уровня 0,2-0,4 Бк/м<sup>3</sup> до максимального значения 1,6 Бк/м<sup>3</sup>, а уровни технеция в Баренцевом море варьировались от 0,2 до 1 Бк/м<sup>3</sup> [12]. Средняя океаническая активность Тс в окрестностях Японии составляет 1 мБк/м<sup>3</sup>, а активность 3,03 мБк/м<sup>3</sup> была обнаружена на Большом Барьерном рифе Австралии [13]. Содержание технеция в воде Ирландского и Северного морей превышает средний уровень в результате их загрязнения производственными стоками завода переработке ОЯТ в Селлафилде [11].

Морские водоросли и омары имеют тенденцию к накоплению <sup>99</sup>Тс [10]. А пресноводные моллюски и макрофиты имеют самые высокие коэффициенты биоаккумуляции в пресных водах. Удаление технеция из морских организмов происходит довольно быстро, независимо от того, поступает ли технеций из воды или пищи. В большинстве случаев более 60%, а иногда и 80-90% Тс выводится в течение нескольких дней или недель. Только

у ракообразных биологический период полураспада Tc составляет почти 1 год [9].

Время пребывания технеция в атмосфере составляет 1,62 года, и были зарегистрированы уровни загрязнения до 0,1 мБк/л [10].

Растворимость и подвижность технеция в почвах будет определяться его степенью окисления, концентрацией органического вещества в почве и биологическими процессами. В хорошо дренированных поверхностных почвах пертехнетат будет преобладающей формой  $^{99}\text{Tc}$ . Технеций может иммобилизоваться в почве за счет восстановления до малорастворимых форм и комплексообразования с гуминовой кислотой [9].

В поверхностных почвах с широким диапазоном физико-химических свойств иммобилизация Tc варьировалась от <1 до 31%, что можно объяснить различиями в концентрациях органических веществ, оксидов железа, оксидов алюминия и глин в почвах, при этом пески практически не удерживали технеций [9].

В японских почвах содержание Tc было зарегистрировано на уровне 4-88 мБк/кг, а в почвах, расположенных вблизи завода по переработке ядерных материалов Селлафилда на уровне 14 900 мБк/кг [4].

При попадании в окружающую среду технеций может подвергаться воздействию микроорганизмов. Сульфатредуцирующие бактерии способны участвовать в восстановлении Tc (VII), было обнаружено, что *Geobacter surreducens* и *Desulfovibrio desulfiricans* ферментативно восстанавливают Tc (VII) до  $\text{TcO}_2$  и  $\text{TcO}(\text{OH})_2$ , но исключительно в присутствии водорода [4]. Сульфатредуцирующие бактерии эффективно удаляли технеций из раствора и способствовали его ассоциации с органическими веществами, до 70% Tc биоаккумулировалось и осаждалось, а оставшийся Tc в растворимой форме был полностью связан с органическими веществами [14]. Прямое восстановление Tc (VII) также может осуществляться Fe-восстанавливающими бактериями, такими как *Geobacter Metallireducens* и

*Shewanella putrefaciens*. Другая категория бактерий, *Escherichia coli*, ферментативно снижает Тс (VII) с помощью компонента гидрогеназы, участвующего в восстановлении формиата или водорода [4].

Сульфатредуцирующие бактерии *G. Surreducens* могут опосредованно восстанавливать Тс (VII) за счет восстановления водного цитрата Fe (III) до Fe (II), но реакция имеет более низкую скорость по сравнению с ферментативным путем [4]. Другой способ опосредованного восстановления обусловлен действием других элементов, которые восстанавливают микроорганизмы. Исследование воздействия биологически восстановленного Fe (III) на  $\text{TcO}_4^-$  в природных осадках показало высокий уровень восстановления технеция [15]. Бактерии, такие как *D. desulfiricans*, могут осаждать Тс (VII) в виде  $\text{Tc}_2\text{S}_7$  в присутствии  $\text{H}_2\text{S}$  [4]. После восстановления технеций сорбируется почвенными отложениями, что может предотвратить его ремобилизацию. Но стоит отметить, что бактерии, выращенные в аэробных условиях, не оказали заметного воздействия на  $\text{TcO}_4^-$ , они не накапливали технеций и не изменяли его химическую форму, а бактерии, выращенные в анаэробных условиях, обладают высоким бионакоплением [14].

#### *Биоаккумуляция технеция*

Результаты лабораторных и полевых исследований показывают, что растения могут играть важную роль в биогеохимическом круговороте технеция [9]. Растворимый пертехнетат легко переходит из почв (или водных акваторий) в растения, скорость поглощения технеция увеличивается с увеличением его концентрации и по мере роста растения [9]. Ткани корня и стебля не обладают способностью удерживать технеций, он переносится к листьям и там накапливается по мере испарения воды. Перенос технеция с продуктами фотосинтеза, например, углеводами, от листьев к клубням, плодам и стручкам, значителен.  $^{99}\text{Tc}$  аккумулируется растениями благодаря вхождению его в растворимые макромолекулы растения или в комплексы с метаболитами растений [11]. Высокие концентрации технеция могут вызывать

токсикоз растений, эффект может значительно варьироваться в зависимости от природы растений и их метаболической активности [9].

Перенос технеция в наземных пищевых цепях во многом определяется физико-химическими формами Тс в растениях и их биодоступностью для животных [9]. Попадание технеция в организм человека по пищевой цепи связано преимущественно с потреблением растительной пищи и яиц домашней птицы. Примерно 70% Тс в организме накапливается в пищеварительной системе, в печени и кишечнике. Небольшое количество Тс передается из пищеварительной системы в мышцы или другие ткани с низким метаболизмом, которые могут удерживать радиоизотоп более длительное время [9].

#### *Цементные формы отходов, содержащие технеций*

Цементный материал доступен по низкой цене, устойчив и долговечен в низкотемпературной геохимической среде. Процесс формирования цементных матриц происходит при низких температурах, что позволяет избежать образования летучего соединения  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  [4]. Одним из основных недостатков цементных матриц является их пористость, что может способствовать проникновению воздуха и насыщенных кислородом вод, что, в свою очередь, может способствовать окислению и последующей ремобилизации технеция.

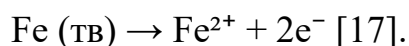
Цемент содержит оксиды, среди которых преобладают:  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Известно, что содержание  $\text{CaO}$  обеспечивает превосходную буферную способность для поддержания щелочной среды, pH 12. В портландцементе не рекомендуется иметь высокую концентрацию органического материала, поскольку он предотвращает важную реакцию восстановления Тс (VII). Другой важной характеристикой портландцемента является окислительно-восстановительный потенциал  $E_h$ . Поровая жидкость в типичном портландцементе имеет  $E_h$  82 мВ, это значение можно немного снизить добавлением Fe (II) и значительно снизить с помощью  $\text{S}^{2-}$  [4]. Доменный шлак

часто используется для снижения Тс, поскольку он дает двухвалентное железо, восстановленные соединения серы, такие как  $S^{2-}$  и  $Mn(II)$  [4]. Более эффективным методом снижения и удержания Тс в цементной матрице является добавление  $FeS$ , так как Тс (VII) восстанавливается до Тс (IV), образуя  $TcS_2$ . Исследование рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS) показало, что Тс сначала восстанавливается до Тс (IV), а затем окисляется до Тс (VII) в типичных цементных смесях [16].

#### *Геохимия железа*

Железо один из самых распространенных элементов на Земле, присутствует в атмосфере, биосфере, литосфере и гидросфере, и составляет более 30% массы Земли [17]. Является одним из важнейших элементов биосферы, участвует в процессах метаболизма у живых организмов. В природе существует только в двухвалентном и трехвалентном состоянии, как в виде растворимых ионов  $Fe^{2+}$ , так и нерастворимых  $Fe^{3+}$ , которые могут образовывать растворимые комплексы [18], а также в разнообразных минеральных фазах.

Железо в аэробных условиях при контакте с водой быстро окисляется до  $Fe^{2+}$  посредством реакции:



Затем гидроксид-ионы в воде реагируют с ионами  $Fe^{2+}$  с образованием  $Fe(III)$  в результате реакции:



На Земле существует множество железосодержащих минералов и самыми распространенными являются гематит  $Fe_2O_3$  и гетит  $FeO(OH)$  [17]. Железо присутствует в ряде минеральных фаз, включая оксиды, карбонаты, силикаты и сульфиды. Полосчатые железорудные формации являются крупнейшими скоплениями железа в литосфере, содержащие около 28% (по весу) железа [20].

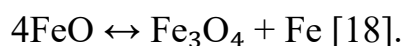
#### *Таблица 1*

### Типы железосодержащих минералов [1]

Оксиды		Оксогидроксиды		Гидроксиды	
Гематит	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Акаганеит	$\beta\text{-FeOOH}$	Берналит	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
Маггемит	$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Фероксихит	$\delta'\text{-FeOOH}$		$\text{Fe}(\text{OH})_2$
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Ферригидрит	$\text{Fe}_5\text{OH}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Green rust – смешанные гидроксиды Fe (II) / Fe (III) со слоистой структурой, содержащей межслойные анионы: $\text{CO}_3^{2-}$ ; $\text{Cl}^-$ ; $\text{SO}_4^{2-}$	
	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Гетит	$\alpha\text{-FeOOH}$		
Магнетит	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Лепидокрокит	$\gamma\text{-FeOOH}$		
Вюстит	$\text{FeO}$	Швертманнит	$\delta\text{-FeOOH}$		

Минералы железа (III) характеризуются низкой растворимостью в нейтральной среде, а минералы железа (II) легко растворяются, высвобождая ионы  $\text{Fe}^{2+}$  в окружающую среду, стабильны в бескислородной нейтральной и щелочной среде [17]. Термодинамические условия, в первую очередь температура, являются основными динамическими факторами в процессе превращения двухвалентного железа в трехвалентное железо. Стабильность  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  зависит от температуры, давления, условий окисления и наличия таких элементов, как Mg, Ca и Al [18]. Трехвалентное железо стабильно при низкой температуре, низком давлении и высоких условиях окисления, а двухвалентное железо стабильно при высоком давлении, высокой температуре и низких условиях окисления [18].

Оксиды железа Fe (II) и Fe (III) стабильны при различных Р-Т условиях и есть определенные условия для перехода Fe (II) в Fe (III) и обратно, 843 К принятое значение температуры реакции:



Температура преобразования двухвалентного железа в трехвалентное значительно снижается с увеличением давления, даже небольшое повышение давления до 10 МПа может снизить температуру до 723 К [18]. Трехвалентное железо превращается в двухвалентное железо на воздухе при температуре

выше 1663 К [18]. MgO и CaO в твердых соединениях увеличивают устойчивость FeO к низким температурам, а присутствие свободного железа (II) может играть решающую роль в образовании нерастворимой формы Cr (III) из его растворимой формы Cr (VI) [18]. Неорганические анионы, такие как фосфат и сульфат, могут снизить скорость окисления магнетита до маггемита [21]. Стоит отметить еще то, что Тс, как показывают исследования, замедляет окисление и преобразование железа, например, превращение оксигидроксидов железа в магнетит [21]. Преобразования как двухвалентного железа в трехвалентное, так и трехвалентного в двухвалентное железо, делают любой содержащий железо минерал или горную породу нестабильными [18].

Магматические и метаморфические породы высокого и сверхвысокого давления в качестве своей первичной формы содержат двухвалентное железо. Появление трехвалентного железа в этих породах будет связано с остыванием магматических пород или постметаморфическими процессами [18]. Железо подвижно от пород субзеленосланцевой фации до высоких степеней метаморфизма. Одним из наиболее изученных переходов железа является превращение пирита в пирротин. Пирит стабилен при низких давлениях до температуры 1015 К, в других условиях он преобразуется в элементарное железо, серу и пирротин [22]. Пирротин также может образовываться в результате разложения оксидов железа и силикатов железа при взаимодействии с H<sub>2</sub>S-содержащими флюидами даже при температуре ниже 473 К [22]. Железо может быть включено в карбонаты в первичных осадках, но в современных насыщенных кислородом водах содержание растворенного железа очень низкое, поэтому большая часть железа включается в карбонаты через ранние или вторичные диагенетические цементы, образующиеся в бескислородных поровых флюидах [22].

#### *Роль микроорганизмов в биогеохимическом цикле железа*

Микроорганизмы играют важную роль в биогеохимическом цикле железа. В океане микробные популяции производят органические лиганды,



которые могут сильно влиять на растворимость железа и, следовательно, на механизмы поглощения железа морскими организмами. При низком уровне железа микроорганизмы секретируют сидерофоры, которые представляют собой хелатирующие агенты, образующие комплексы с Fe (III), делая нерастворимое железо доступным для бактерий. Комплекс может подвергаться фотолизу, что приводит к восстановлению Fe (II) и лиганда [19]. Сульфатредуцирующие бактерии способствуют восстановлению Fe (III) и осаждению двухвалентного железа в форме сульфида железа [23]. А деятельность денитрифицирующих и фотоавтотрофных бактерий способствует окислению Fe (II) в анаэробных средах [24].

Окисляющие железо виды бактерий встречаются в нескольких типах внутри домена Bacteria, включая Nitrospirae и Firmicutes, и большинство из них входит в крупнейший бактериальный тип Proteobacteria [20]. Их можно разделить на четыре основные физиологические группы: ацидофильные аэробные окислители железа, нейтрофильные аэробные окислители железа, нейтрофильные анаэробные (нитратзависимые) окислители железа; и анаэробные фотосинтезирующие окислители железа [20]. Некоторые виды микроорганизмов, в основном ацидофилы, могут восстанавливать трехвалентное железо и окислять двухвалентное железо, в зависимости от условий окружающей среды [20]. «Железные микроорганизмы» адаптированы к широкому диапазону температур и pH [23].

В результате деятельности железоокисляющих бактерий образуются биогенные оксиды железа, которые встречаются в виде нанокристаллов и имеют широкий диапазон морфологии и минералогии. Внеклеточные полимеры, продуцируемые бактериями, могут действовать как матрица для сорбции железа и зародышеобразования оксида железа. В естественных условиях наблюдается образование внутриклеточного оксида железа, например, магнитотактические бактерии производят внутриклеточные магнитосомы в виде цепочек кристаллов магнетита [24]. Стоит отметить, что

биоминералы Fe могут проявлять свойства, которые позволяют отличить их от абиотических аналогов [23].

*Сравнительный анализ исследований иммобилизации технеция  
железосодержащими материалами*

Железосодержащие материалы, включая металлическое железо, продукты коррозии стали, оксиды и гидроксиды двухвалентного / трехвалентного железа, такие как гетит (FeOOH), гематит (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), вюстит (FeO), ферригидрит и green rust, обладают потенциалом к иммобилизации Tc [1]. Главными реакциями иммобилизации технеция являются физическая сорбция и восстановление до труднорастворимого водного оксида Tc (IV), которое происходит за счет реакции с Fe (II):



Стоит отметить, что восстановление и последующее удаление технеция наблюдается только в присутствии минералов Fe (II) [26].

Анализ ряда исследований показал, что при восстановлении пертехнетат-иона в присутствии оксидов и оксигидроксидов железа, таких как магнетит, гематит, гетит и ферригидрит, могут происходить процессы [5]:

полимеризация Tc (IV), оксид Tc (IV) может создавать кластеры и осаждаться на поверхности минералов железа в виде мономерных или димерных комплексов TcO<sub>2</sub>;

поверхностная сорбция димеров Tc (IV);

включение Tc (IV) в структуру решетки оксидов железа, преимущественно магнетита.

При этом большая часть Tc (IV) присутствует в виде TcO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (около 50%) [27].

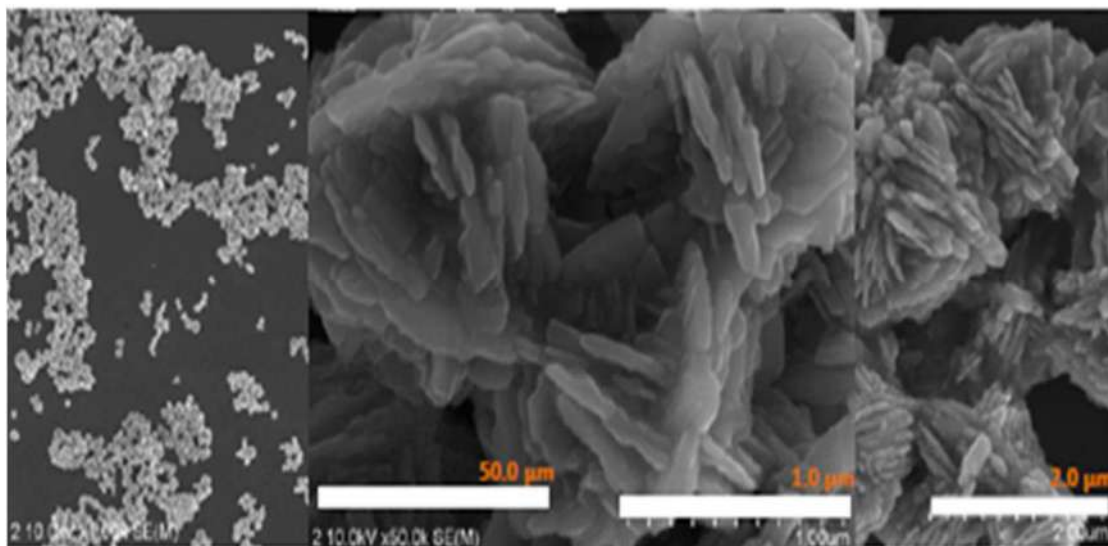


Рис. 4. Изображения пирита без технеция (сканирующий электронный микроскоп) [3]

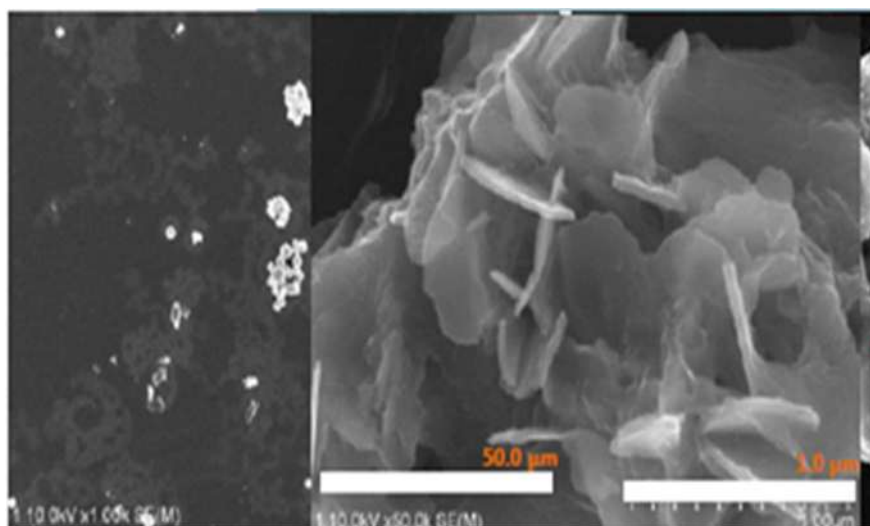


Рис. 5. Изображения пирита с технецием (сканирующий электронный микроскоп) [3]

Обсуждается механизм мооядерного включения Тс (IV) в магнетит и, что замещение Тс (IV) на Fe (II) с последующей потерей Fe (II) для компенсации заряда является более очевидным, чем общепринятое предположение замещения Тс (IV) на Fe (III), из-за близости их атомных радиусов [5]. Окисление Fe (II) и создание полости при потере Fe (II) описывается естественным процессом магматизации, например, переход магнетита в его полностью окисленное состояние – маггемит. Включение Тс (IV) во время этого процесса более выгодно с энергетической точки зрения [5].

Но на данном этапе исследований невозможно дать окончательный вывод о локальной среде Тс в минералах железа, так как локальные среды в различных оксидах и гидроксидах железа очень похожи [5].

Иммобилизация технеция нуль-валентным железом в последнее время становится все более популярной. Нуль-валентное железо является доступным сильным восстановителем, который был предложен для восстановительного удаления радиоактивных загрязнителей, уранила и пертехнетата, из подземных вод [28]. Нуль-валентное железо является многообещающим материалом для удаления технеция из потоков радиоактивных отходов, так как эффективность удаления Тс (VII) более 99% за три часа в водных растворах и в аэробных условиях [29]. Важным фактором является период старения нуль-валентного железа до реакции с технецием. Как показывают исследования, после семи дней воздействия окисляющих растворов на железо – наблюдается почти полное удаление технеция из раствора, а после 10 дней воздействия происходит значительное снижение удаления Тс (максимальное удаление 55%), после двух и более недель – удаление уже незначительное, что соответствует снижению восстановительной способности из-за образования на поверхности оксидов железа [29]. При этом включение Тс (IV) в продукты окисления Fe может снизить высвобождение технеция. Нуль-валентное железо окисляется на поверхности, образуя такие минералы, как гематит, магнетит, маггемит, вюстит, акагенеит, лепидокрокит и гетит. Рентгеноструктурный анализ показал, что окисление железа происходило в течение первых 24 часов с образованием магнетита в качестве основной кристаллической фазы с промежуточной фазой green-rust, через 10 дней были идентифицированы три фазы: нуль-валентное железо, магнетит и гетит, после 30 дней уже наблюдается содержание маггемита [29]. При этом наблюдаются заметные различия во фракционном распределении продуктов окисления железа в присутствии Тс и без него: присутствие технеция в растворе приводит к снижению скорости превращения ферригидрита в магнетит (доля

ферригидрита в 4 раза больше обычного) и наблюдается более высокое содержание непрореагировавшего нуль-валентного железа [28]. Эти результаты согласуются с тем фактом, что технеций известен своими антикоррозионными свойствами. В эксперименте с нуль-валентным железом было достигнуто включение, по крайней мере, 32% Тс, это наблюдалось как на поверхности, так и внутри частиц минерала [28]. Стоит отметить, что включенный в структуру минерала технеций надежно изолирован от кислорода, что было продемонстрировано убедительным количеством исследований.

Иммобилизация технеция оксидами и гидроксидами железа. Значительная часть пертехнетата удаляется из раствора в присутствии магнетита, содержащего Fe (II), путем восстановительного осаждения, при этом значения коэффициента распределения ( $K_d$ , мл/г) имеет тенденцию уменьшаться с увеличением pH [30]. Длительный контакт магнетита с Тс (VII) приводит к включению Тс (IV) в структуру минерала, и после окисления магнетита с образованием гетита и маггемита 60-70% Тс сохраняется в виде Тс (IV), это позволяет предположить, что большая часть Тс (IV) в магнетите может быть устойчивой к окислению и высвобождению в изменяющихся условиях окружающей среды [31]. Но технеций неравномерно распределен в частицах магнетита и в основном сконцентрирован на поверхности [32]. Стоит отметить, что если иммобилизованный на магнетите Тс (IV) не включается в структуру минерала, то степень повторного окисления увеличивается до ~ 70% [30].

Возможно напрямую заменить Тс (IV) на Fe (III) в октаэдрическом участке гетита во время реакций осаждения и роста кристаллов из-за сходства ионных радиусов и межатомных расстояний между Fe (III)-O и Тс (IV) -O (2,06 и 2,01 Å соответственно) [33]. Доля технеция, присутствующего в виде  $\text{TcO}_4^-$ , после 180 дней в аэробных условиях была менее 5%, что позволяет предположить, что Тс (IV), включенный в решетку минерала гетита, устойчив

к повторному окислению [33]. Двухвалентное железо действует как эффективный восстановитель Тс (VII) на поверхности гетита даже в химически сложных растворах щелочного скруббера [33].

В одном исследовании включение технеция в гетит было достигнуто путем восстановления Тс (VII) до Тс (IV) в присутствии хлорида железа (II) в анаэробных условиях и кислой среде [1]. В аэробных условиях при pH ~ 13,5 и температуре 353K началось соосаждение Тс (IV) с гетитом. Спектроскопия рентгеновского поглощения (XANES) подтвердила полное восстановление Тс (VII) до Тс (IV), а расширенная тонкая структура поглощения рентгеновского излучения (EXAFS) позволила предположить, что Тс был включен в структуру минерала гетита путем замещения октаэдрического Fe (III) [1]. А дополнительный слой гетита предотвращал повторное окисление до Тс (VII) [1]. Другое исследование с гетитом, показало, что через 120 дней диффузионное выщелачивание Тс (IV), включенного в решетку минерала, обработанного Fe (II), составило менее 1%, демонстрируя, что повторное окисление было минимальным [34]. В аналогичных исследованиях по восстановлению Тс (VII) железом (II) иммобилизованные на поверхности гетита мономеры и димеры ТсО<sub>2</sub> были более подвержены повторному окислению, чем Тс (IV), включенный в кристаллическую структуру гетита [34]. Замещение Тс (IV) в магнетите и гетите происходит по пути компенсации заряда, который параллелен естественному окислению этих фаз, например, магнетита в маггемит или гетита в гематит [21]. Спектроскопические данные указывают на то, что именно Тс (IV) занимает октаэдрическую позицию решетки Fe (III) в гетите, гематите и магнетите [35]. Но гематит и гетит нестабильны в восстановительных условиях и могут выделять Тс, однако в этих условиях миграция идет медленно [21].

Fe(OH)<sub>2</sub> образует магнетит в окислительных условиях, это образование обусловлено переносом электронов между ионами Fe (II) и Fe (III) и реакциями растворения-кристаллизации, и во время этого преобразования Тс (IV) может

легко встраиваться в структуру минерала, так как он имеет тот же ионный радиус, что и Fe (III), 0,785 Å [36]. Стоит отметить, что водные оксиды железа уже применяются при очистке радиоактивных стоков, например, на заводе EARP в BNFL Sellafield [37].

Продукты коррозии стали (магнетит, маггемит и гетит) способны частично восстанавливать Tc (VII) до Tc (IV) и, как показывают исследования, Tc может быть включен в корродированную поверхность стали [32].

Пертехнетат почти полностью удаляется из раствора в результате реакции с green rust (смешанные гидроксиды Fe (II) / Fe (III) со слоистой структурой, содержащей межслойные анионы, такие как карбонат, сульфат или хлорид) [37]. Удаление Tc из раствора происходит за счет восстановления  $[TcO_4]^-$  до Tc (IV) и его иммобилизации с образованием локальной среды, подобной  $TcO_2$ . Так как нет данных об образовании отдельной фазы  $TcO_2$ , предполагают присутствие поверхностных комплексов Tc (IV). При контакте с воздухом green rust окисляется до гетита, но при этом не наблюдается увеличение растворимости Tc [37].

Шпинель может включать Tc (IV) в свою октаэдрическую подрешетку – данный процесс является энергетически выгодным, в то время как для треворита ( $[Ni(II)Fe(III)]_2O_4$ ) существует энергетический барьер [31].

Иммобилизация технеция сульфидсодержащими минералами. Сульфидсодержащие минералы, антимонит ( $Sb_2S_3$ ), пирротин ( $FeS$ ) и в меньшей степени пирит ( $FeS_2$ ), достаточно хорошо иммобилизуют Tc (VII) в природных водах [38]. Продуктами восстановления Tc (VII) сульфидными минералами, содержащими Fe (II), являются труднорастворимые соединения  $TcO_2 \cdot nH_2O$  и  $TcS_2$  [38]. Кислород, растворенный в природных водах, быстро окисляет как Tc (IV), так и Fe (II). Следовательно, в аэробных условиях хемосорбция Tc (VII) происходит только на антимоните после образования  $Tc_2S_7$  [38]. Технеций (VII) также восстанавливается до Tc (IV) в присутствии макинавита ( $FeS$ ) и после повторного окисления технеций остается в



нерастворимой  $\text{TcO}_2$ -подобной фазе [39]. Но могут возникнуть трудности в применении этого минерала в качестве модификатора для матриц, так как стекло для радиоактивных отходов имеет ограниченную емкость для серы, а цементный материал может привести к окислению  $\text{FeS}$  с последующим окислением и растворением  $\text{Tc}$  [37].

Растворимость сульфидов технеция ( $\text{TcS}_2$  и  $\text{Tc}_2\text{S}_7$ ) может в 10 раз быть ниже, чем растворимость гидратированного оксида  $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [1]. Коэффициент распределения для сульфидсодержащих минералов составляет 100–2000 мл/г по сравнению с очень низкими значениями  $K_d$  (1 мл/г) для оксидных минералов, включая кварц ( $\text{SiO}_2$ ), кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ), хлорит ( $(\text{Mg, Fe, Li})_6\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})$ ), витерит ( $\text{BaCO}_3$ ), полевошпат ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) и глинистые минералы [1].

В одном исследовании обнаружили, что окисление  $\text{FeS}$  приводит к десорбции 70% технеция в течение 8 месяцев, что может быть связано с окислением сульфида [40]. Хотя  $\text{Tc}_2\text{S}_7$  и  $\text{TcS}_2$  нестабильны в аэробных условиях, но могут создать дополнительные энергетические барьеры для повторного окисления  $\text{Tc}$  (IV):  $\text{Tc(IV)S}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Tc(IV)}_2\text{S}_7(\text{s}) \rightarrow \text{Tc(IV)O}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{Tc(VII)O}_4^-(\text{aq})$  [7].

Пирит хорошо иммобилизует  $\text{Tc}$  (VII) из почвы и грунтовых вод, как в присутствии, так и в отсутствии гуминовых веществ [8]. Как показало одно исследование, пирит полностью удаляет  $\text{Tc}$  из раствора ( $\log K_d = 5,0 \pm 0,1$ ) в течение 1 дня при  $\text{pH} \geq 5,50 \pm 0,08$ , при  $\text{pH} < 5,50 \pm 0,08$  процесс иммобилизации замедляется: удаление 98%  $\text{Tc}$  ( $\log K_d = 4,5 \pm 0,1$ ) только через 35 дней [8]. Это объясняется более высокой растворимостью пирита в кислых средах. После 2 месяцев контакта с кислородом при  $\text{pH} 6,00 \pm 0,07$  и  $10,00 \pm 0,04$   $\text{Tc}$  не подвергался повторному окислению и растворению [8]. Спектры XAS показали, что механизм иммобилизации включает восстановление от  $\text{Tc}$  (VII) до  $\text{Tc}$  (IV) и последующее внутрисферное комплексообразование димеров  $\text{Tc(IV)-Tc(IV)}$  с оксидом  $\text{Fe}$ , подобным гематиту при  $\text{pH} 6,00 \pm 0,07$ ,

и внедрение Tc (IV) в магнетит через замещение Fe (III) при  $\text{pH } 10,00 \pm 0,04$ . Спектры XPS показали образование  $\text{TcSx}$  при  $\text{pH } 10,00 \pm 0,04$ , представляющего собой небольшую фракцию поверхностного комплекса [8].

В другом исследовании было показано, что такие минералы, как халькопирит ( $\text{CuFeS}_2$ ), борнит ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), пирит и Ag-тетраэдрит ( $(\text{Cu,Fe,Ag,Zn})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ), имеют низкие иммобилизационные свойства к  $\text{TcO}_4^-$  [4].

Иммобилизация технеция сидеритом. Исследования показывают, что иммобилизация Tc сидеритом происходит быстро и эффективно в исследованном диапазоне pH и не зависит от ионной силы (0,1–1 М NaCl), сидерит способствует удержанию Tc за счет образования сильных сорбционных комплексов и осаждения гидрокарбонатных фаз с низкой растворимостью [41].

Стоит отметить, что скорость восстановления Tc (VII) очень низкая в отложениях, содержащих обильные слоистые силикаты (иллит, вермикулит и смектит), что позволяет предположить, что сорбционные комплексы Fe (II) на этих фазах наименее реактивны по отношению к пертехнетату [15].

Исследования показывают, что степень восстановления технеция сильно зависит от состава потока ядерных отходов, вторичных компонентов, pH и Eh и, что включение восстановленного Tc в стабильную твердую фазу зависит от минералогического состава продуктов реакции [27]. Комплексные эксперименты по иммобилизации технеция в присутствии макинавита показали, что есть зависимость иммобилизации от pH и наблюдается увеличение скорости иммобилизации с возрастанием ионной силы раствора [26]. Но Tc (VII) восстанавливается до Tc (IV) в контакте с магнетитом и макиnavитом независимо от начальной концентрации технеция и отношения твердого вещества к жидкости. При этом Tc (IV) включается в структуру магнетита при низком содержании технеция и менее щелочных условиях, а преобладание твердых фаз  $\text{TcO}_2$  наблюдается при более высоких

концентрациях  $\text{TcO}_4^-$  и щелочных условиях [26]. Полное и быстрое восстановление Тс (VII) до Тс (IV) наблюдалось в присутствии магнетита, макинавита и сидерита в сильно засоленных системах (5,0 М NaCl и 4,5 М  $\text{MgCl}_2$ ) [26].

Была исследована зависимость кинетики иммобилизации технеция от pH: наблюдалось повышение степени иммобилизации при увеличении pH, 100% удаление технеция из раствора было достигнуто за 2 дня при pH 7, а при pH 4,75 удаление до 40% достигалось только через 15 дней, при этом кинетика не зависела от ионной силы раствора [3]. Green rust иммобилизует более 99,8% технеция из водного раствора, даже в присутствии высоких концентраций  $\text{NaNO}_3$ , компонента потоков радиоактивных отходов [37].

Как это ни парадоксально, процесс окисления может способствовать удержанию значительной доли Тс (IV) в магнетите / маггемите посредством процесса армирования с помощью Fe (III). В исследовании было продемонстрировано, что вторичная броня Тс (IV), включенного в кристаллы гетита, защищает Тс (IV) от окисления и снижает высвобождение его из гетита [32].

Можно заключить, что многие железосодержащие материалы эффективно иммобилизуют технеций за счет восстановления Тс (VII) в присутствии Fe (II), последующей полимеризации комплексов  $\text{TcO}_2$  или включения Тс (IV) в структуру решетки минерала, что позволяет максимально снизить повторное окисление технеция. При этом механизм иммобилизации сильно зависит от состава минерала, pH и Eh системы.

#### Список литературы

1. Pearce C. I. et al. Technetium immobilization by materials through sorption and redox-driven processes: A literature review //Science of the Total Environment. – 2020. – Т. 716. – С. 132849.
2. Lukens W. W., Saslow S. A. Facile incorporation of technetium into magnetite, magnesioferrite, and hematite by formation of ferrous nitrate in situ: precursors to iron oxide nuclear waste forms //Dalton Transactions. – 2018. – Т. 47. – №. 30. – С. 10229-10239.

3. Rodríguez D. M. et al.  $^{99}\text{Tc}$  retention on pyrite and alumina: the effect of  $\text{Fe}^{2+}$ //10th International Symposium on Technetium and Rhenium-Science and Utilization. – 2018. – C. 237-252.
4. Meena A. H., Arai Y. Environmental geochemistry of technetium //Environmental Chemistry Letters. – 2017. – T. 15. – №. 2. – C. 241-263.
5. Boglaienko D., Levitskaia T. G. The abiotic reductive removal and subsequent incorporation of Tc (iv) into iron oxides: a frontier review //Environmental Science: Nano. – 2019. – T. 6. – №. 12. – C. 3492-3500.
6. Icenhower J. P. et al. The biogeochemistry of technetium: a review of the behavior of an artificial element in the natural environment //American Journal of Science. – 2010. – T. 310. – №. 8. – C. 721-752.
7. Pearce C. I. et al. Technetium stabilization in low-solubility sulfide phases: A review //ACS Earth and Space Chemistry. – 2018. – T. 2. – №. 6. – C. 532-547.
8. Rodríguez D. M. et al. New Insights into  $^{99}\text{Tc}$  (VII) Removal by Pyrite: A Spectroscopic Approach //Environmental science & technology. – 2020. – T. 54. – №. 5. – C. 2678-2687.
9. Schulte E. H., Scoppa P. Sources and behavior of technetium in the environment //Science of the total environment. – 1987. – T. 64. – №. 1-2. – C. 163-179.
10. Shi K. et al. Determination of technetium-99 in environmental samples: a review //Analytica chimica acta. – 2012. – T. 709. – C. 1-20.
11. Бекман И. Н. Радиохимия. Том II. Радиоактивные элементы: учебное пособие / И. Н. Бекман. – М.: Издатель Мархотин П. Ю., 2014. — 400 с.
12. Brown J. E. et al. Temporal trends for  $^{99}\text{Tc}$  in Norwegian coastal environments and spatial distribution in the Barents Sea //Journal of environmental radioactivity. – 2002. – T. 60. – №. 1-2. – C. 49-60.
13. Momoshima N. et al. Global fallout levels of  $^{99}\text{Tc}$  and activity ratio of  $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$  in the Pacific Ocean //Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2005. – T. 266. – №. 3. – C. 455-460.
14. Henrot J. Bioaccumulation and chemical modification of Tc by soil bacteria //Health Physics. – 1989. – T. 57. – №. 2. – C. 239-245.
15. Fredrickson J. K. et al. Reduction of  $\text{TcO}_4^-$  by sediment-associated biogenic Fe (II) //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2004. – T. 68. – №. 15. – C. 3171-3187.
16. Lukens W. W. et al. Evolution of technetium speciation in reducing grout //Environmental science & technology. – 2005. – T. 39. – №. 20. – C. 8064-8070.

17. Pérez-Guzmán L., Bogner K. R., Lower B. H. Earth's ferrous wheel //Nat. Educ. Knowl. – 2010. – T. 3. – C. 32.
18. Pilchin A. N., Eppelbaum L. V. On the stability of ferrous and ferric iron oxides and its role in rocks and rock-forming minerals stability //Scientific Israel. – 2004. – T. 6. – №. 3-4. – C. 119-135.
19. Andrews S. C., Robinson A. K., Rodríguez-Quñones F. Bacterial iron homeostasis //FEMS microbiology reviews. – 2003. – T. 27. – №. 2-3. – C. 215-237.
20. Hedrich S., Schlömann M., Johnson D. B. The iron-oxidizing proteobacteria //Microbiology. – 2011. – T. 157. – №. 6. – C. 1551-1564.
21. Lukens W. W. et al. Incorporation of technetium into spinel ferrites //Environmental science & technology. – 2016. – T. 50. – №. 23. – C. 13160-13168.
22. Slotznick S. P., Eiler J. M., Fischer W. W. The effects of metamorphism on iron mineralogy and the iron speciation redox proxy //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2018. – T. 224. – C. 96-115.
23. Miot J., Etique M. Formation and transformation of iron-bearing minerals by iron (II)-oxidizing and iron (III)-reducing bacteria //Iron oxides. – 2016. – C. 53-98.
24. Fortin D., Langley S. Formation and occurrence of biogenic iron-rich minerals //Earth-Science Reviews. – 2005. – T. 72. – №. 1-2. – C. 1-19.
25. Kooli W. M. et al. Bacterial iron reduction and biogenic mineral formation for the stabilisation of corroded iron objects //Scientific reports. – 2018. – T. 8. – №. 1. – C. 1-11.
26. Yalçıntaş E. et al. Systematic XAS study on the reduction and uptake of Tc by magnetite and mackinawite //Dalton Transactions. – 2016. – T. 45. – №. 44. – C. 17874-17885.
27. Saslow S. A. et al. Kinetics of Co-Mingled <sup>99</sup>Tc and Cr Removal during Mineral Transformation of Ferrous Hydroxide //ACS Earth and Space Chemistry. – 2019. – T. 4. – №. 2. – C. 218-228.
28. Boglailenko D. et al. Spontaneous redox continuum reveals sequestered technetium clusters and retarded mineral transformation of iron //Communications Chemistry. – 2020. – T. 3. – №. 1. – C. 1-11.
29. Emerson H. P. et al. Impact of zero valent iron aging on reductive removal of technetium-99 //Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2020. – T. 8. – №. 3. – C. 103767.
30. Kaplan D. I. Influence of surface charge of an Fe-oxide and an organic matter dominated soil on iodide and pertechnetate sorption //Radiochimica Acta. – 2003. – T. 91. – №. 3. – C. 173-178.

31. Smith F. N. et al. Computational investigation of technetium (IV) incorporation into inverse spinels: Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and trevorite ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) //Environmental science & technology. – 2016. – T. 50. – №. 10. – C. 5216-5224.
32. Marshall T. A. et al. Incorporation and retention of  $^{99}\text{Tc}$  (IV) in magnetite under high pH conditions //Environmental science & technology. – 2014. – T. 48. – №. 20. – C. 11853-11862.

## **Роль ультрамикробактерий при *in situ* биоремедиации подземных вод от нитрат-ионов в присутствии актинидов**

Н.Попова, А.Сафонов

Загрязнение актинидами подземных вод – одна из серьёзных экологических проблем современности, поскольку они обладают высокой химической и радиотоксичностью при продолжительном периоде полураспада (от сотен тысяч до миллионов лет). Причинами загрязнения подземных вод радионуклидами являются аварийные ситуации на АЭС, радиохимических заводах и ошибки при проектировании первых хранилищ жидких радиоактивных отходов (ЖРО). На сегодняшний день только на территории России находятся десятки исторических хранилищ, которые за счет нарушения гидротехнических режимов и гидроизоляции загрязняют подземные воды как радионуклидами, так и растворимыми макрокомпонентами (нитраты, сульфаты, аммоний и др.). Попадание макрокомпонентов в подземные воды создает благоприятные условия для миграции актинидов в окисленных формах. Еще одним потенциально опасным типом хранилищ являются подземные хранилища РАО, куда отходы нагнетаются в жидком виде [1]. Стоит добавить, что выбранные в середине 20 века глубинные пласты хранилища на данный момент соответствуют требованиям к безопасности, однако, учитывая время жизни большинства актинидов, через какое-то время они могут представлять опасность. Попадание макрокомпонентов отходов в подземные воды в концентрациях до нескольких десятков г/л (до нескольких тысяч ПДК) также может вызвать серьезные проблемы при их неконтролируемой миграции. Миграция актинидов в подземных водах обусловлена не только окислительно-восстановительными условиями, но и рядом физико-химических факторов, среди которых транспорт в виде истинных или псевдоколлоидных частиц.



Кроме того, на транспорт актинидов могут влиять и биогеохимические процессы. С одной стороны, стимулированные источниками серы и азота микроорганизмы могут снижать миграцию актинидов за счет преобразования геологической среды (сорбция на биогенных минеральных фазах, биопленках, преобразованных минералах пород), с другой стороны, совершенно не изучен вопрос о влиянии ультрамикрoформ бактерий, не образующих биопленки и способных являться сорбционными центрами для актинидов. Подобный вопрос возникает и при обосновании безопасности *in situ* биоремедиации верхних водоносных горизонтов. Подобный подход в последнее время набирает популярность за рубежом и в нашей стране, как простой и высокоэффективный способ удаления нитратов, а также иммобилизации радионуклидов. Группа ультрамикробактерий открыта не более 30 лет назад и включает организмы по признаку их небольшого размера (50-500 нм). Эти организмы в большинстве не культивируемы, имеют простой генетический аппарат и, по некоторым данным, являются доминирующими в олиготрофных местах обитания.

#### *Проблема радиоактивного загрязнения подземных вод*

Загрязнение подземных вод радионуклидами происходит при радиационных авариях, ядерных испытаниях, однако основным источником загрязнения являются хранилища радиоактивных отходов, построенные без учета современных требований. При окончании срока эксплуатации происходит нарушение их гидроизолирующих свойств и фильтрация компонентов РАО в подземные воды.

Примером загрязнения подземных вод является водоём Карачай расположен на территории ПО «Маяк» в Челябинской области. Водоём с 1951 года использовался для захоронения ЖРО. Захоронение таким способом не отличалось надёжностью из-за инфильтрации загрязнителей через дно в подземные воды, а также колебания уровня воды, и возможного полного пересыхания в засушливые годы, что приводило к переносу радионуклидов с



Наиболее надежный способ захоронения ЖРО – закачка их на большую глубину (200-500м) между двумя водоупорными глинистыми пластами. Впервые ЖРО были захоронены этим способом в 1963 году на полигоне СХК [4].

В России в глубинных хранилищах накоплено 2 млрд. Ки радиоактивных отходов. Три крупнейших полигона эксплуатируются уже более 50 лет (табл. 1). Крупнейший в России полигон для захоронения ЖРО – Сибирский химический комбинат (СХК) расположен в районе г. Томск. Так, объём ЖРО, захороненных на полигоне СХК, превышает 43 млн м<sup>3</sup>.

Также существует полигон Горно-химический комбинат (ГХК) в районе г. Красноярск. По геологическим условиям ГХК похож на СХК. На НИИАР условия совсем другие. Горизонты на глубине более километра содержат высокоминерализованные подземные воды [5].

Табл.1 Основные полигоны захоронения радиоактивных отходов

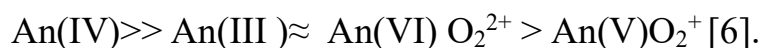
Предприятие	Вид отходов	Глубина захоронения, м	Начало захоронения, год	Объем, удаленных отходов, млн. м <sup>3</sup>
ОАО "Сибирский химический комбинат"	ЖРО	270-320	1963	50.0
ФГУП "Горно-химический комбинат"	ЖРО	314-386		
		180-280	1967	6.4
ОАО ГНЦ РФ "НИИАР"	ЖРО	355-500		
		1130-1410	1966	3.13
		1440-1550		
ОАО "Чепецкий механический завод"	Промстоки ЕРН	1435-1600	1992	7.3
ОАО "Кирово-Чепецкий химкомбинат"	Промстоки	1260-1440	1987	7.1
Калининская АЭС	Промстоки, тритий	1285-1349	2007	1.5

#### *Формы нахождения радионуклидов в подземных водах*

Форма нахождения актинидов (An) зависит от многих факторов в том числе от Eh и pH. На радиоактивные изотопы цезия и стронция эти факторы

практический не влияют. Диапазон степеней окисления актинидов представлен значениями от II до VII. Трёх и четырёхвалентные актиниды существуют в виде катионов  $An^{3+}$  и  $An^{4+}$  соответственно. Для пяти и шестивалентных актинидов характерно их нахождение в виде диоксикатионов  $AnO_2^+$  и  $AnO_2^{2+}$  соответственно. При этом крайние значения степеней окисления (для двух и семивалентных актинилов) неустойчивы. В присутствии нитрата уран представлен в виде уранил-иона  $UO_2^{2+}$ , в восстановительных условиях уран четырёхвалентен и часто представлен в виде нерастворимого диоксида урана  $UO_2$ .

Реакционная способность актинидов, и, соответственно, возможность комплексообразования, сорбции, а также склонность к образованию нерастворимых соединений изменяется в ряду:



Положение актинил-ионов  $An(V) O_2^+$  и  $An(VI) O_2^{2+}$  в этом ряду обусловлено значениями эффективных зарядов на центральном атоме актинида, равных + 2.2 и +3.3, соответственно [7].

Состояние радионуклидов в подземных и поверхностных водах определяется геохимическими и физико-химическими условиями геологической среды. Актиниды могут существовать в природных водах в различных степенях окисления: нептуний и плутоний – IV, V, VI, уран – IV, VI, америций – только III, при этом актиниды могут находиться одновременно в различных степенях окисления [8-9]. Однако в природных условиях уран обычно существует в шестивалентной форме, как мобильный гидратированный уранил-ион. Диаграмма (рис. 2) иллюстрирует распределение форм уранил-иона в природных водах в зависимости от pH в условиях контакта с атмосферой.

В щелочной среде уранил-ион образует прочные комплексы с карбонат-ионами и соответственно в этих условиях растворимость урана возрастает.

Нептуний в степени окисления +5 представляет линейный диоксокатион  $\text{NpO}_2^+$  и является наиболее устойчивым в природных системах. Из-за низкой плотности заряда на центральном атоме  $\text{Np(V)}$  обладает высокой мобильностью, его карбонатные комплексы, образующиеся при  $\text{pH} > 9$ , менее устойчивы в растворе, чем комплексы урана.

Область стабильности  $\text{Pu(V)}$  меньше, чем  $\text{Np(V)}$ . При нейтральных значениях  $\text{pH}$   $\text{Pu(V)}$  устойчив при  $E_h > 550\text{--}600$  мВ. Плутоний в четырехвалентном состоянии стабилен в широком диапазоне  $\text{pH-Eh}$  условий. Четырехвалентные актиниды подвергаются гидролизу уже при  $\text{pH} 1$ , благодаря высоким зарядам и малым ионным радиусам ( $0.89 \text{ \AA}$  для  $\text{Pu(IV)}$ ). Способность актинидов к гидролизу увеличивается в ряду:  $\text{Th(IV)} < \text{U(IV)} < \text{Np(IV)} < \text{Pu(IV)}$ .

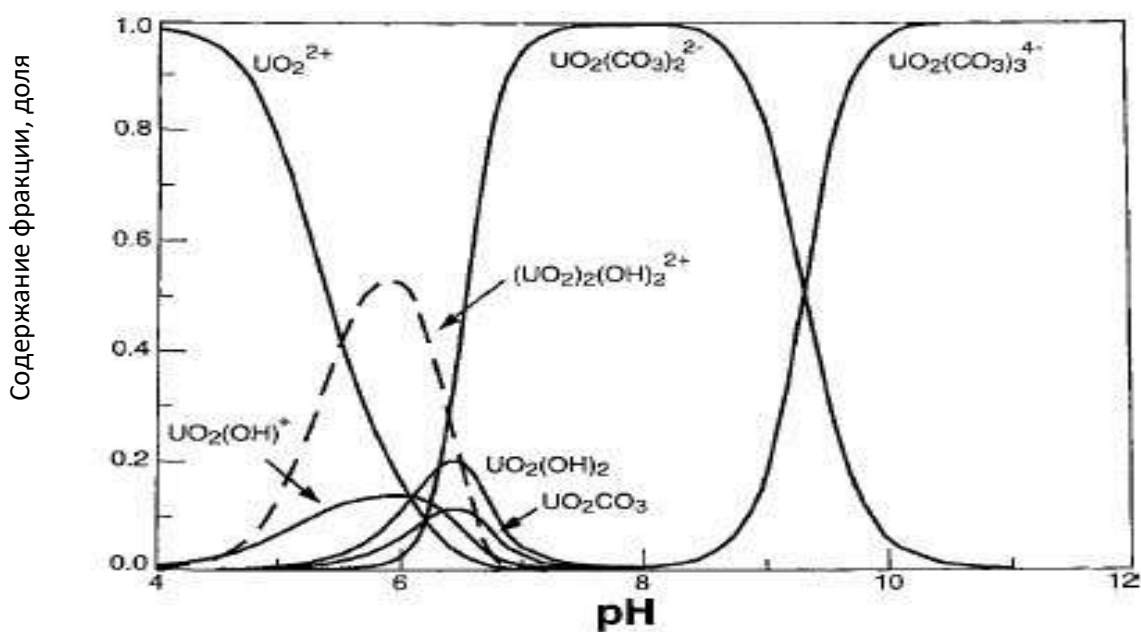


Рис.2 Диаграмма распределения форм существования U(VI) в природных водах

При повышении  $\text{pH}$  гидролизованные формы  $\text{Pu(IV)}$  образуют полиядерные гидроксикомплексы и коллоидные полимерные формы гидроксида четырехвалентного плутония.

### *Моделирование процессов миграции радионуклидов*

Моделирование процессов миграции радионуклидов представляет собой до сих пор не решённую задачу. Первой была предложена двухфазная модель. В систему входят две фазы: подвижная (вода) и неподвижная (грунт). Радионуклид мог находиться либо в растворённом, либо в адсорбированном на грунте состоянии. Для прогнозирования миграции использовались данные о скоростях течения подземных вод. Однако эта модель оказалась недостаточной. Поэтому в модель была добавлена ещё одна подвижная фаза: коллоиды и микроорганизмы. Последние за счёт сорбции увеличивают кажущуюся растворимость малорастворимых форм радионуклидов. Особый интерес представляют ультрамикробактерии. В экологических исследованиях выделяют формы миграции элементов-поллютантов и радионуклидов, которые распределяются между составляющими: 1) растворенная форма; 2) сорбированная и аккумулятивная фитопланктоном; 3) фиксированная донными осадками в результате седиментации; 4) адсорбированная на поверхности донных осадков из воды; 5) сорбированная на взвеси [10-13].

Растворы многих биологически активных веществ являются коллоидными системами. Коллоиды – дисперсные системы с радиусом частиц 1 - 100 нм, соответственно диаметром до 200 нм, что близко к возможным диаметрам ультрамикробактерий. Таким образом, роль ультрамикробактерий (фильтрующихся форм) может отчасти напоминать роль коллоидных частиц в миграции радионуклидов.

### *Коллоидный транспорт радионуклидов*

Природные воды являются сложными многокомпонентными системами, содержащими большое количество минеральных и органических веществ. Геохимическая обстановка данных объектов может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Перенос радионуклидов может осуществляться с помощью коллоидных частиц. Радиоколлоиды (коллоиды, содержащие радиоактивный элемент)



условно делятся на три группы: истинные коллоиды, первичные коллоиды и псевдоколлоиды. Первичные коллоиды образуются из продуктов выщелачивания при их контакте с подземными водами. Истинные коллоиды сформированы преимущественно из радиоактивных изотопов и их соединений. Псевдоколлоиды образовались в процессе взаимодействия нерадиоактивных коллоидов с радионуклидами [14]. Малорастворимые радионуклиды могут сорбироваться на радиоколлоидах и, тем самым увеличивается их кажущаяся растворимость.

Выяснено, что  $^{239}\text{Pu}$  в составе коллоидных частиц может обладать большей подвижностью, чем это предсказывалось методами термодинамического моделирования. Скорости миграции с подземными водами таких элементов, как Pu, Am, Eu и т.д. были существенно выше предсказанных термодинамическими расчетами, учитывающими сорбцию на вмещающих породах, образование комплексов и малорастворимых соединений в растворе. В работах [15-16] подчеркивается, что описание характера миграции плутония с подземными водами нереалистично без учета влияния коллоидов. В частности, недооценка механизма «коллоидного транспорта» в данных радионуклидах привела к ошибкам в расчетах скорости миграции плутония в подземных водах на Невадском полигоне, поскольку устойчивость продуктов полимеризации и гидролиза трансурановых элементов весьма высока [17], скорость разрушения истинных коллоидных частиц может быть ниже скорости их транспорта в процессе разбавления загрязненных вод природными водами. Показано, что коллоидные полимеры  $\text{Pu}(4+)$  устойчивы в течение многих лет и могут быть выделены из раствора, а их размеры могут достигать сотни нанометров. Отмечается, что U (4+) способен образовывать коллоидные полимеры, свойства которых близки к свойствам такового Pu (4+), однако такие соединения были обнаружены только в восстановительной среде [18-19], в техногенных грунтовых водах элементы трансуранового ряда находятся преимущественно в мелких



фракциях – коллоидных частиц с преобладающими размерами от 5 до 50 нм, а также в фильтрате (менее 3 нм). По мере разбавления вод доля U и Pu, связанных с коллоидным веществом, увеличивается, причем U преимущественно находится во фракции 3-10 нм, а изотопы Pu – во фракции частиц размерами от 10 нм. Авторы [20-21] предполагают механизм сорбции на минеральных частицах (оксидах и оксигидроксидах Fe, Mn) для изотопов Pu. В загрязненных пластовых водах трансурановые радионуклиды обнаружены во фракциях коллоидов с размерами 10-50 нм, что значительно отличает поведение техногенного урана от природного в незагрязненных подземных пластовых водах. В последнем случае данный радионуклид практически не связан с коллоидными фракциями и находится в состоянии  $UO_2^{2+}$ . Оценка степени окисления Pu во фракции фильтрата для грунтовых вод после 29-й мембраны 5 нм показала, что доля  $Pu(5^+)$  или  $(PuO_2^+)$  была выше, чем после фильтрации через мембрану 200 нм (в пределах десятка процентов), но преобладания этой формы в истинном растворе не зафиксировано. Это свидетельствует о том, что в коллоидный материал способны включаться все формы трансурановых нуклидов [22-25].

#### *Взаимодействие микроб – радионуклид*

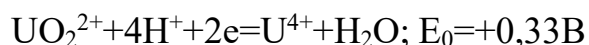
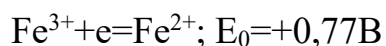
Микроорганизмы оказывают прямое и косвенное влияние на поведение радионуклидов в подземных водах. Прямое влияние микроорганизмов на поведение элементов делится на 4 типа взаимодействия микробных клеток с радионуклидами: биосорбция, биоаккумуляция, биоминерализация и биотрансформация (рис.3).

Биосорбция – процесс адсорбции радионуклидов на поверхности клетки. Этот процесс обусловлен взаимодействием радионуклида с функциональными группами (карбоксильной, сульфогидридной, фосфатной). Сорбционная ёмкость зависит от pH. При кислых значениях pH сорбционная ёмкость по уранил-иону как правило понижается. В зависимости от вида микроорганизма сорбционная ёмкость по урану варьируется в диапазоне 45 – 615 мг/г сухой

биомассы. Процесс биосорбции осуществляется без применения систем пассивного или активного транспорта и затрат энергии АТФ. Процесс биосорбции может быть осуществлён как живыми, так и мёртвыми клетками микроорганизмов. Преимущество мёртвых клеток в качестве биосорбента – отсутствие необходимости учитывать токсическое действие радионуклида. Но при этом сорбционная ёмкость мёртвых клеток как правило несколько ниже. Биосорбция может осуществляться по трём механизмам: физическая адсорбция, хелатообразование и ионный обмен.

Биоаккумуляция – процесс поглощения радионуклидов клеткой путём пассивного или активного транспорта. Кинетики биосорбции и биоаккумуляции значительно отличаются. Биосорбция как правило характеризуется довольно быстрым (несколько минут) достижением равновесия. Если же после завершения биосорбции продолжается концентрирование металлов в бактериальной клетке, то вероятно имеет место биоаккумуляция.

В. И. Вернадский считается основоположником учения о биотрансформации элементов (1923). Самый распространённый вариант биотрансформации: окисление – восстановление. Биотрансформация урана обычно происходит в виде биовосстановления в аэробных условиях или при наличии окислителей. В анаэробных условиях и в отсутствие окислителей (нитратов, сульфатов) равновесие смещено в сторону восстановленных форм ( $\text{UO}_2$ ). Биовосстановление окисленных форм урана и других тяжёлых металлов может быть прямым или косвенным. Пример косвенного биовосстановления – восстановление  $\text{U(VI)}$  до  $\text{U(IV)}$  посредством  $\text{Fe(II)}$  по реакциям



$$E = 2 * 0,77 - 0,33 = 1,21\text{В.}$$

Таким образом, восстановление урана самопроизвольно при наличии в подземных водах урана (VI) и железа (III).

Биовосстановление уранил-иона до диоксида урана – одна из популярных стратегий биоремедиации загрязнённых подземных вод. Недостаток данной стратегии – высокая зависимость процесса от геохимических условий.

Биоминерализация – секреция метаболитов, приводящих к переводу металла в нерастворимую форму (обычно фосфат или сульфид). Биоминерализация может быть осуществлена сульфатредуцирующими бактериями в анаэробных условиях. Выделяющийся сероводород способствует осаждению урана [26-27].

Сорбционная ёмкость также зависит и от минерального состава подземных вод. Так, наличие бикарбонатов существенно снижает сорбционную ёмкость по урану. Причём зависимость носит экспоненциальный характер [28].

Сорбционное равновесие при биосорбции урана обычно описывается уравнениями Ленгмюра или Фрейдлиха.

Кроме сорбционной ёмкости для описания процесса биосорбции также используется термин: коэффициент накопления (Введён В. И. Вернадским в 1929). Коэффициент накопления представляет собой отношение концентраций радионуклида в микроорганизме (в сырой массе) к концентрации радионуклида в воде [29].

Для очистки урансодержащих стоков низкого и среднего уровня радиоактивности существует метод, основанный на пропускании их через биофильтр. В биофильтре клетки иммобилизованы на носителе, например активированном угле. Однако, скорость процесса в этом случае невелика. Поэтому для биосорбции может быть использована суспензия микроорганизмов. Процесс биосорбции проводится при интенсивном

перемешивании. По завершению процесса биосорбции биомассу отделяют флокуляцией и седиментацией.

### ***Биологические методы удаления нитрата *in situ****

В основе процесса биологической очистки подземных вод от нитратов лежит процесс денитрификации. Денитрифицирующие бактерии в анаэробных или микроаэрофильных условиях используют нитрат-ионы в качестве окислителя, при этом нитрат восстанавливается до молекулярного азота. Восстановителем при нитратном дыхании могут быть различные органические соединения или молекулярный водород. Денитрификация также может быть стимулирована металлическим железом или ионами двухвалентного железа, способными окисляться в процессе нитратредукции [30]. Для успешного протекания денитрификации необходимо соблюдение стехиометрического соотношения между концентрациями нитрата (окислителя) и органического вещества (восстановителя). При проведении *in situ* биоремедиации в условиях окружающей среды (например, при очистке подземных вод методом инъекции через систему скважин) соблюдение этого баланса достаточно сложно вследствие неравномерного распределения органического вещества при нагнетании, и дефицита биогенных элементов в экосистеме.

Сравнительно недавно был изучен процесс анаэробного окисления иона аммония нитрит-ионом до молекулярного азота (ANAMMOX). В этом случае добавление органики не требуется. Донором электронов служат ионы аммония, акцептором – нитрит-ионы.

В подземных водах обычно наблюдается дефицит органического вещества, поэтому стимулирование денитрификации осуществляют путём нагнетания растворимой органики в подземные воды с помощью скважин. Таким субстратом может быть, например, молочная сыворотка или меласса:

побочный продукт пищевой промышленности. Метод основан на стимуляции аборигенной микрофлоры [31].

Также возможно биологическое восстановление нитрата с использованием двухвалентного или металлического железа в качестве восстановителя.

### *Ультрамикробактерии*

Различные виды бактерий различаются по размерам. Объём бактериальной клетки может варьироваться в диапазоне от 0,02 до 1800000000 мкм<sup>3</sup>. Термин ультрамикробактерии был введён в 1984 году (иногда используют термин нанобактерии). Для отнесения бактерий к ультрамикробактериям применяются три признака. Во-первых – диаметр клеток <0,3 мкм (объём менее 0,1 мкм<sup>3</sup>), во вторых – стабильные сверхмелкие размеры (размеры некоторых клеток сильно зависят от концентрации органических веществ). Так, бактерии, очень мелкие при отсутствии органики, но которые становятся крупными на богатой агаризованной среде, к истинным ультрамикробактериям не относятся. В третьих – малый размер генома. Верхняя граница в настоящий момент не получила научного обоснования [32]. В настоящее время УМБ остаются относительно мало изученными, что отчасти связано с тем, что разрешающая способность наиболее распространённых оптических микроскопов составляет 0,2 мкм. Ультрамикробактерии распространены практически повсеместно: в морской воде, в почве, в подземных водах и в других источниках. Они разнообразны по морфологии, физиологии, биохимии. Среди ультрамикробактерий обнаружены и патогенные представители [33]. Минимальный теоретический возможный размер клеток ультрамикробактерий составляет 0,14 мкм. По другим данным возможно существование клеток с диаметром всего 50 нм. Однако на практике не были обнаружены бактериальные клетки с диаметром значительно меньше 200 нм [34]. Основоположником исследований, касающихся минимального размера клеток, стал Моровиц в 1967 г. Расчёты

минимально возможного диаметра клеток основаны как правило на минимально необходимом размере генома, кроме того, учитывались мембрана и минимальный набор белков (в том числе ферментов). По разным оценкам минимально необходимо 250 – 450 генов [35]. Так возможные размеры генома УМБ составляют от 0,58 до 3,2 Мб. Микроорганизмами, наиболее устойчивыми к тяжёлым металлам, считаются анаэробные ультрамикробактерии.

Устойчивость ультрамикробактерий к радионуклидам необходимо учитывать при проектировании полигонов для захоронения ЖРО, поскольку геохимическая деятельность микроорганизмов может привести к повреждению полигона и утечки ЖРО в окружающую среду. Наиболее устойчивым к действию радионуклидов в настоящее время считается *Arthrobacter sp.* Сравнительно небольшие (до 1 кГр) дозы радиации даже усиливали активность этих бактерий. Полулетальная доза уранил-ионов для *Arthrobacter sp* составляет 200-300 мкг/мл. Летальная доза не установлена. Штамм *Stenotrophomonas maltophilia* менее устойчив к действию радиации. Так, полулетальная доза уранил-ионов для *Stenotrophomonas maltophilia* составляет уже 10 мкг/мл, а летальная 400 мкг/мл [36].

Для изучения ультрамикробактерий, выделенных из различных источников, часто применяют электронную микроскопию. Методы молекулярной биологии также имеют большое значение для видовой идентификации ультрамикробактерий. Ультрамикробактерии могут быть аэробными или анаэробными, свободноживущими или паразитическими. Как и бактерии обычных размеров, ультрамикробактерии могут быть грамположительными или грамотрицательными. При этом также были обнаружены археи, имеющие ультрамелкие клетки. Такие микроорганизмы были названы ультрамикрoarхеями (УМА). Для прокариотов (бактерий и архей), образующих ультрамелкие клетки введён термин ультрамикрoпрокариоты (УМП). Бактерии, образующие ультрамелкие клетки

при недостатке органики, но образующие на богатой среде клетки крупнее  $0,1 \text{ мкм}^3$  иногда называют факультативными ультрамикробактериями [37].

Взвешенное вещество водоемов или рек - суспендированные (распределенные в виде суспензии) в водной толще твердые частицы размером свыше 450 нм. Такое деление весьма условно. Под определение взвешенных частиц могут попадать и некоторые крупные коллоиды. Таким образом, бактерии обычных размеров как правило попадают под подобное определение взвешенного вещества, но ультрамикробактерии нет (рис.4) [38].

В настоящее время модели, позволяющие прогнозировать миграцию радионуклидов в пластовых водах, основываются на термодинамических расчетах физикохимических процессов и, как правило, не учитывают микробиологические факторы, роль которых, по мере изучения данных процессов, становится все более значимой. Комплексное загрязнение подземных компонентами радиоактивных отходов обычно сопровождается доминированием нитрат-ионами, как основными загрязнителями. Попадание соединений азота и серы создают предпосылки для интенсификации микробных процессов.

Используя микробный потенциал загрязненных экосистем, можно за счет его направленной интенсификации создавать условия для удаления загрязнителей, в первую очередь нитрат-ионов.



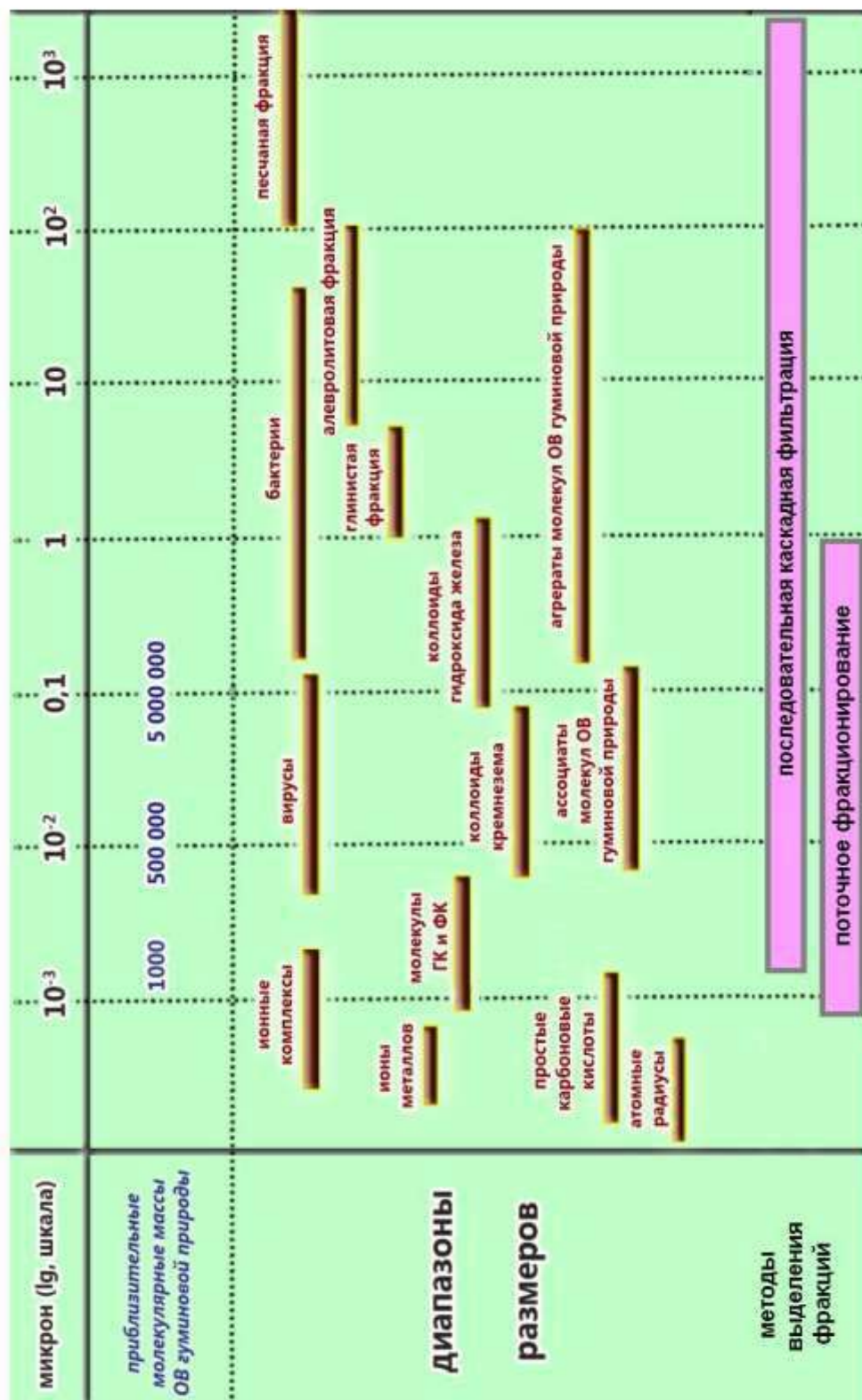


Рисунок 4 – Сопоставление линейных размеров природных частиц, сопряженных с использованными в работе методами фракционирования форм нахождения [39]

Помимо этого, бактерии оказывают как прямое (биосорбция, биоаккумуляция, биотрансформация и биоминерализация) так и косвенное (изменение Eh и pH в результате денитрификации и иных биогеохимических процессов) влияние на поведение радионуклидов в подземных водах. Одной из групп бактерий, обитающих в олиготрофных местах обитания, являются ультрамикробактерии, которые по размерам близки к верхней границе коллоидных частиц, поэтому их роль в транспорте радионуклидов может отчасти напоминать роль биокolloидов. Известно, что существуют некоторые виды, размер клеток которых может сильно зависеть от концентрации растворённой органики (факультативными ультрамикробактерии), в данном случае они вероятно при стимулировании микробного сообщества не будут способны увеличить риск псевдоколлоидного транспорта, обитая в биопленках. Истинные микробактерии, не растущие в биопленках, а только в виде планктона, могут создавать повышенный риск иммобилизации актинидов.

### Список литературы

1. Подземное захоронение жидких радиоактивных отходов в России. Радиационная безопасность для населения. В.П. Каченовский Сибирский Федеральный Университет, г. Красноярск 2012.
2. Мониторинг — основа обеспечения безопасности при выполнении работ по консервации водоема карачай Ю. Г. Мокров, А. И. Алексахин 2018
3. Радиационная биология. радиоэкология, 2012, том 52, № 4, с. 419–427 Фитопланктон специального промышленного водоема В9 (озеро Карачай). Е. А. Пряхин и др.
4. Физико-химический и микробиологический контроль полигонов глубинного удаления жидких радиоактивных отходов. И. М. Косарёва А. В. Сафонов, М. К. Савушкина, Б. Г. Ершов, С. А. Кабакчи и др. УДК 621.039.014 Журнал атомная энергия т. 103 №2 август 2007
5. Геоэкология. инженерная геология. гидрогеология. геокриология, 2014, № 1, с. 86–90. 50 лет глубинного захоронения жидких радиоактивных отходов – практические и научные результаты. А. И. Рыбальченко и др.

6. Choppin G.R. Actinide speciation in the environment // *Radiochim. Acta*. 2003. V. 91. P. 645-649
7. Morse J.W., Choppin G.R. The chemistry of Transuranic Elements in Natural Waters // *Reviews in Aquatic Sciences*. 1991. Vol. 4(1), Pp. 1-22
8. Nagasaki Sh., Tanaka S., Suzuki A. Colloid Formation and Sorption of Americium in the Water/Bentonite System // *Radiochim. Acta*. 1994. V. 66/67. P. 207-212.
9. Новиков А.П., Калмыков С.Н., Ткачев В.В. Формы существования и миграция актиноидов в окружающей среде. // *Ж. Рос. Хим. Общества им. Д.И. Менделеева*, Т. XLIX. № 2. С. 119-126. 2005.
10. Папина, Т.С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода – взвешенное вещество – донные отложения речных экосистем / Аналитический обзор (Монография).– ИВЭП СО РАН.– 2001.– Новосибирск.– 58 с.
11. Мур, Дж.В. Тяжелые металлы в природных водах / Дж.В. Мур, С. Рамамурти.– М.: Мир, 1987.– 140 с.
12. Папина, Т.С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода – взвешенное вещество – донные отложения речных экосистем / Аналитический обзор (Монография).– ИВЭП СО РАН.– 2001.– Новосибирск.– 58 с.
13. Tessier, A. Metal speciation and bioavailability in aquatic systems. / A. Tessier, D.R Turner // *Publ. J. Wiley*, 1995.– 696 p.
14. Ю. А. Франк Выделение и изучение сульфатредуцирующих бактерий из экосистем подверженных влиянию металлургических предприятий 2006 23с.
15. Калмыков, С.Н. Роль коллоидных частиц в миграции актиноидов с подземными водами: автореф. дисс... докт. хим. наук: 02.00.14 / Калмыков Степан Николаевич / Москва, 2008.– 49 с.
16. Kersting, A.B. Plutonium transport in the environment / A.B. Kersting // *Inorganic chemistry*.– 2013.– Vol. 52.– №. 7.– P. 3533-3546.
17. Kalmykov S.N. Actinide nanoparticle research / ed. by S.N. Kalmykov, M.A. Denecke, 2011.– Springer.– 440 p.
18. Novikov, A.P. Migration and concentration of artificial radionuclides in environmental objects /A.P. Novikov // *Geochemistry Int.*– 2010.– Vol. 48 (13).– P. 1263-1387.
19. Campanella, L.E. Evaluation of heavy metals speciation in an urban sludge. Part 1. Batch method; Part 2. Column method / L.Campanella, E. Cardarelli, T. Ferri, B.M. Petronio, A. Pupella // *Sc. of the Tot. Env.*– 1987.– Vol. 61.– P. 217-234.

20. Novikov, A.P. Colloid transport of plutonium in the far-field of the Mayak Production Association, Russia / A.P. Novikov, S.N. Kalmykov, S. Utsunomiya, R.C. Ewing, F. Horreard, A. Merkulov, S.B. Clark, V.V. Tkachev, B.F. Myasoedov // *Science*.— 2006.— Vol. 314.— №. 5799.— P. 638-641.
21. Ткачев, В.В., Поведение и формы нахождения плутония в грунтовых водах / автореф. дисс... канд. хим. наук: 02.00.14 / Ткачев Владимир Викторович // — Москва.— 2008.— 22 с.
22. Novikov, A.P. Association of radionuclides with the colloidal matter of underground waters taken from observation wells in the zone of impact of Lake Karachai / A.P. Novikov, S.N. Kalmykov, T.A. Goryachenkova, I.E. Kazinskaya, K.V. Barsukova, E.A. Lavrinovich, E.V. Kuzovkina, B.F. Myasoedov // *Radiochemistry*.— 2009.— Vol. 51 (6).— P. 644-648.
23. Buddemeier, R.W. Transport of colloidal contaminants in groundwater: Radionuclide migration at the Nevada test site / R.W. Buddemeier, J.R. Hunt // *Appl. Geochemistry*.— 1988.— Vol. 3.— P. 535–548.
24. Kersting, A.B. Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site / A.B. Kersting, D.W. Efur, D.L. Finnegan, D.J. Rokop, D.K. Smith, J.L. Thompson // *Nature*.— 1999.— Vol. 397 (6714).— P. 56-59.
25. McCarthy, J.F. Subsurface transport of contaminants / J.F. McCarthy, J.M. Zachara // *Environ. Sci. Technol.*— 1989.— Vol. 23.— P. 496-502.
26. *Chemical Geology* 363 (2014) 164–184 The biogeochemistry and bioremediation of uranium and other priority radionuclides. Laura Newsome, Katherine Morris, Jonathan R. Lloyd
27. Журнал Агрохимия, 2013, № 3, с. 80–94 Л. В. Перемолов Л. В. Перемолова Д. Л. Пинский. Молекулярные механизмы взаимодействия между микроэлементами и микроорганизмами в биокосных системах (биосорбция и биоаккумуляция).
28. *Chemical geology* (2012). p. 51-59 The effects of aqueous bicarbonate and calcium ions on uranium biosorption by *Arthrobacter* G975 strain
29. Мед. Радиозэкология 1960. О распределении радиоактивных загрязнений в непроточном водоеме А. Л. Агре, В. И. Корогодин
30. Почвоведение, 2015, № 2, с. 156–165 Ю. Н. Водяницкий, В. Г. Минеев Деградация нитратов при участии Fe(II) И Fe(0) в почвенно-грунтовых водах (обзор литературы) © 2015 г. Denny A. Carvajal, Yelena P. Katsenovich \*, Leonel E. Lagos
31. Биотехнологии. Секция биотехнология в решении проблем окружающей среды. Биоремедиация подземных вод от нитрат ионов в районе законсервированного

- хранилища радиоактивных отходов. Сафонов А. В. Ильин В. А. Трегубова В. Е. Захарова Е. В. Тарасов В. П. Бабич Т. Л. Назина Т. Н. 2015
32. МИКРОБИОЛОГИЯ, 2012, том 81, № 4, с. 415–427 Ультрамикробактерии: становление концепции и вклад ультрамикробактерий в биологию В. И. Дуда, 1, Н. Е. Сузина, В. Н. Поливцева, А. М. Боронин
33. Сравнительная характеристика свободноживущих ультрамелких бактерий, выделенных из природных биотопов прикладная биохимия и микробиология, 2015, том 51, № 2, с. 151–160
34. Журнал микробиология. 2013 №2 с. 144 – 151 Л. М. Полянская Р. Б. Городничев Д. Б. Звягинцев Размеры клеток бактерий в почвах, определяемые методом каскадной фильтрации.
35. Ultramicrobacteria Ricardo Cavicchioli Martin Ostrowski 2003
36. Устойчивость ультрамикробактерий к воздействию ионизирующего излучения Лобанова А.А Sciences of Europe # 36, (2019) с. 30 – 34
37. Microbiology 2012. №4 pp. 379-390 V. I. Duda and other Ultramicrobacteria: Formation of the Concept and Contribution of Ultramicrobacteria to Biology
38. Osmonics Pure Water Handbook / Osmonics Inc.– Minnetonka.– 2nd Ed.– 1997.– 145 p.
39. Г.К. Будников Тяжёлые металлы в экологическом мониторинге водных систем. 1998

## **Сульфидный противоокислительный барьер в подземных водах при консервации пунктов захоронения РАО**

Н.Филиппова, Г.Артемов, А.Сафонов

Захоронение радиоактивных отходов (РАО) является на сегодняшний день самой актуальной проблемой для всех типов предприятий химической промышленности. Россия является страной, в которой реализуется закрытый ядерно-топливный цикл, то есть после атомных станций облученное ядерное топливо подвергается переработке с целью извлечения неподелившегося урана и нарабоавшегося в результате деления урана плутония. Это, с одной стороны, позволяет значительно экономить на добычи урана, а с другой, приводит к накоплению колоссального объема радиоактивных отходов в жидком и твердом виде. В России обращение с радиоактивными отходами реализуется с использованием старых и новых подходов. На радиохимических предприятиях продолжают использоваться поверхностные открытые хранилища ЖРО, создающие высокие риски загрязнения подземных вод и почв, используется (уникальный в мире) метод глубинной инъекции, захоронение РАО в отвержденном виде с использованием многоступенчатой системы защиты находится в состоянии проектирования. Россия, как член МАГАТЭ приняла на себя обязательства после окончательного запуска хранилища отвержденных РАО законсервировать остальные виды хранилищ, не соответствующих современным требованиям. Так, большая часть поверхностных хранилищ на данный момент законсервирована или находится в стадии консервации. Важно отметить, что одним из этапов консервации является ремедиация прилегающих к ним территорий, в том числе и подземных вод, которые длительное время подвергались техногенному воздействию, кроме того, необходимо обеспечить условия иммобилизации загрязнителей в подземных водах на ограниченной территории вблизи

хранилища. Консервация полигонов глубинной закачки является одним из сложнореализуемой задачей, поскольку основные объекты находятся на глубинах 200-400 м. Если для поверхностных хранилищ существуют и реализованы технологии консервации, например за счет создания по периметру системы инженерных барьеров типа «стена в грунте», то для глубинных хранилищ требуется разработка новых инженерных технологий.

Одним из недорогих и перспективных способов ремедиации загрязненных подземных вод *in situ* является биоремедиация. Этот подход успешно используется в США при очистке водоносных горизонтов, загрязненных нитратами и актинидами и испытан на нескольких объектах в России. Так, на примере водоема Б2 Сибирского химического комбината показана перспективность стимулирования микробного сообщества инъекцией молочной сыворотки для удаления нитратов. С точки зрения консервации подземных вод данный подход также имеет хорошие перспективы. Активация сульфатредуцирующих бактерий может способствовать образованию биогеохимического барьера, основой которого будут является свежесажженные аутигенные сульфидные осадки (сульфиды железа – троиллит, гидротроиллит и др.), формирующие участки с высокой сорбционной емкостью для долгоживущих радионуклидов -технеция, урана, нептуния, плутония и других. Сульфидные осадки обладают хорошей восстановительным эффектом, способствующим переводу окисленных форм радионуклидов в малорастворимые восстановленные и противоокислительной емкостью – попадание окислителей (кислорода или нитратов) будет приводить к окислению сульфидов, но не радионуклидов. Дальнейшая минерализация сульфидных осадков будет способствовать формированию минеральных фаз пирита, вюрцита и других минералов, включающих радионуклиды в свою структуру.

*Способ подземного захоронения жидких РАО: преимущества и недостатки, область применения*



Последние полвека человечество активно использует атомную энергетику, одной из ключевых которой является проблема безопасного обращения с радиоактивными отходами. Радиоактивные отходы (РАО) это не подлежащие дальнейшему использованию материалы, растворы, газообразные среды, изделия, аппаратура, биологические объекты, грунт и т.п., в которых содержание радионуклидов превышает уровни, установленные нормативными актами [1]. Они образуются на стадиях подготовки уранового топлива, при добыче, переработке и концентрировании урановой руды, так и на стадиях переработки отработанного ядерного топлива на радиохимических заводах. Наиболее распространенным видом РАО считаются жидкие радиоактивные отходы (ЖРО). К ЖРО относят жидкости, в которых допустимая концентрация радионуклидов превышает концентрацию, установленную для воды открытых водоемов [1]. Экологическая опасность ЖРО обусловлена наличием в них радионуклидов - в первую очередь, среднеживущих изотопов  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$ , обеспечивающих основную активность, долгоживущих продуктов деления ( $\text{Tc-99}$ ,  $\text{Se-85}$ ,  $\text{Cl-36}$ ) и актинидов –  $\text{U}$ ,  $\text{Pu}$ ,  $\text{Np}$ ,  $\text{Am}$  и др. [2]. РАО, помимо радионуклидов, содержат в значительных концентрациях анионы минеральных кислот – нитраты, сульфаты, карбонаты. Их содержание может достигать до 300 г/л [2] и, по сути, они являются основными макрокомпонентами отходов.

Все виды РАО требуют специального обращения для долговременного предотвращения контакта с биосферой, в зависимости от их уровня активности. Высоко и среднеактивные отходы (ВАО и САО) в соответствии с современными требованиями, сформулированными международным агентством по ядерной энергетике (МАГАТЭ), должны быть обязательно отверждены в виде матрицы (стекло, цемент и др.), а затем помещены в пункты глубинной изоляции РАО, где основным защитным барьером является геологическая среда [3]. Отходы низкого уровня активности (НАО) должны быть многократно сконцентрированы, и в виде солевых концентратов также

удалены в пункты долговременного хранения или захоронения с многочисленными системами инженерных барьеров [3]. Таким образом, НАО представляют значительную проблему, и по причине их колоссального объема концентрирование требует значительных затрат. Кроме того, наличие в них летучих радионуклидов (йод, технеций, углерод-14, тритий) создает проблемы в использовании упаривания, как основного метода концентрирования.

Стоит добавить, что на первых этапах развития атомной энергетики во время гонки вооружений в середине прошлого века объем РАО, образующиеся в СССР и США, был колоссальным. За неимением технологической возможности безопасного обращения с отходами в обеих странах практиковали их удаление в ближайшие водоемы. В Англии и Франции до сих пор практикуется метод их слива в Северное море. Таким образом, в районе радиохимических предприятий были загрязнены значительные площади. В СССР первым радиохимическим комбинатом был ПО «Маяк», на территории которого по сегодняшний день остается Теченский каскад водоемов, содержащий высокое количество радионуклидов в донных отложениях [4]. Озеро Карачай, являвшееся по сути хранилищем для отходов высокого уровня активности на протяжении 50 лет, было полностью законсервировано только в 2012 году [5]. Тем не менее, на сегодняшний день на всех радиохимических предприятиях существуют открытые бассейны для хранения НАО, которые являются высокоопасными объектами по причине выноса радиоактивных растворов в подземные воды и ближайшие территории за счет поверхностных разливов.

Примером подобного хранилища является водоем Б2, созданный в 1964 году. Его площадь составляла 51400 м<sup>2</sup>, он является гидротехническим сооружением, по дну и откосам которого уложен глиняный экран с защитным слоем. С 1982 год сброс отходов в бассейн прекращен, а в 2012 году он был полностью законсервирован. Акватория бассейна Б-2 была засыпана местным грунтом, также был сооружен глиняный экран, развернуты системы дренажа

и мониторинга [6]. С целью мониторинга распространения загрязнения были пробурены контрольные скважины. В настоящее время наблюдается попадание и прохождение через дно бассейна вод, загрязненных нитрат-ионами и радионуклидами. В подземных водах ближней зоны бассейна наблюдается высокий уровень загрязнения нитратами (до 6 г/л), радионуклидами (Тс, актиниды, Sr, Cs).

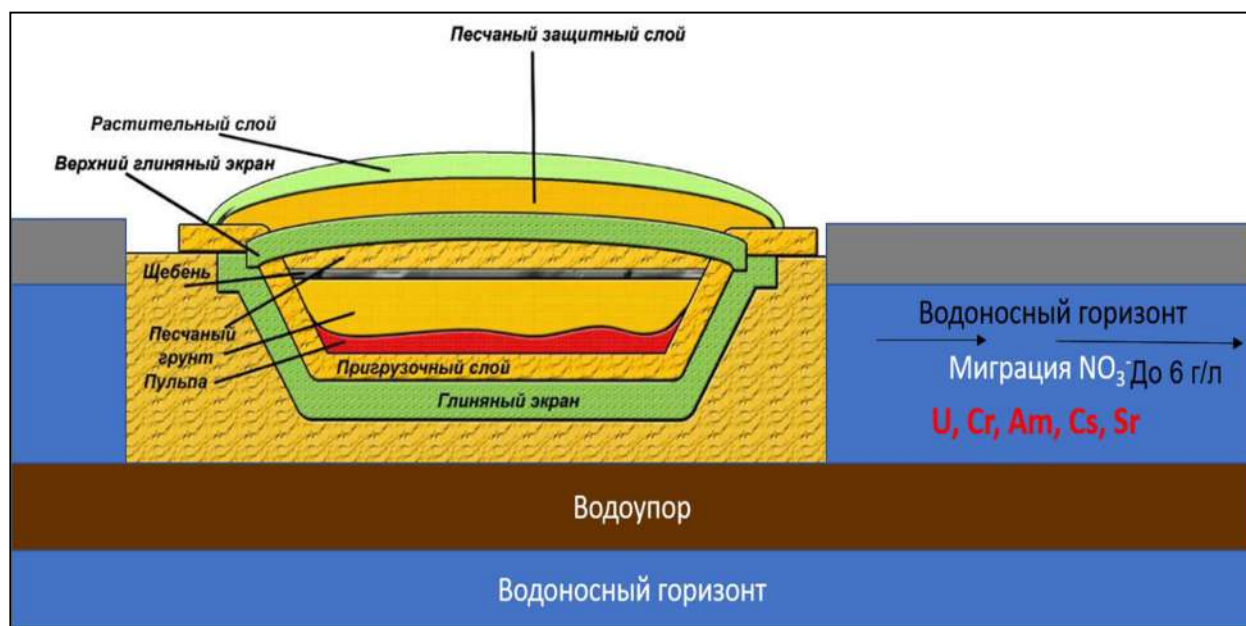


Рис. 1.1 Схема бассейна Б-2 ОАО «СХК» [7]

Создание двух других комбинатов в 60-х годах прошлого века Сибирского химического комбината (АО «СХК») и Горно-химического комбината (ОАО «ГХК») после осознания масштабов урона, нанесенного природе на примере ПО «Маяк», потребовало разработки принципиально нового подхода к обращению с РАО. Тогда в России был разработан принципиально новый способ удаления ЖРО путем закачки в глубинные геологические формации. Место постройки комбинатов в Сибири было выбрано таким образом, что в обоих случаях были найдены подходящие подземные глубинные геологические формации, обеспечивающие условия для закачки отходов через систему нагнетательных скважин на глубины 150-400 м. Стоит добавить, что подобный способ реализуется по сегодняшний день и

за последние 60 лет показал себя достаточно надежным. В настоящее время глубинное захоронение ЖРО является одной из немногих промышленно реализованных технологий утилизации радионуклидов из среды обитания человека [1]. Она осуществляется полигонах подземного захоронения Сибирского Химического (г. Северск) и Горно-химического комбинатов (г. Железногорск), а также в Государственном научном центре РФ «Научно-исследовательский институт атомных реакторов» (г. Димитровград, Ульяновской области). На данный момент в подобные хранилища удалено более 50 млн м<sup>3</sup> ЖРО [1].

В общих чертах при подземном захоронении жидкие отходы нагнетаются через буровые скважины в глубокозалегающие пористые горизонты (пласты-коллекторы), надежно изолированные от поверхности и неглубокозалегающих подземных вод. Отходы заполняют весь ограниченный объем пласта-коллектора, образуя там залежь отходов. Благоприятным условием для данного вида захоронения являются низкие скорости движения подземных вод (не более 10 м в год) и изоляция пластов-коллекторов слоями глинистых слабопроницаемых пород [3]. По данным современного мониторинга пунктов глубинного захоронения ЖРО, основная часть радионуклидов удерживаются породами в месте захоронения [3] и не выходит за пределы установленной зоны. Когда пласт-коллектор заполняется полностью, пункт захоронения консервируется и наступает следующий этап – мониторинг. Обезвреживание РАО в глубинных формациях происходит вследствие естественного распада радионуклидов. Принципиальная схема метода представлена на рисунке 1.2, где отмечены: источник отходов, станции подготовки и перекачки отходов, нагнетательные скважины и непосредственно хранилище отходов. Через разгрузочные скважины осуществляется управление движением отходов, противоположным естественному течению подземных вод.

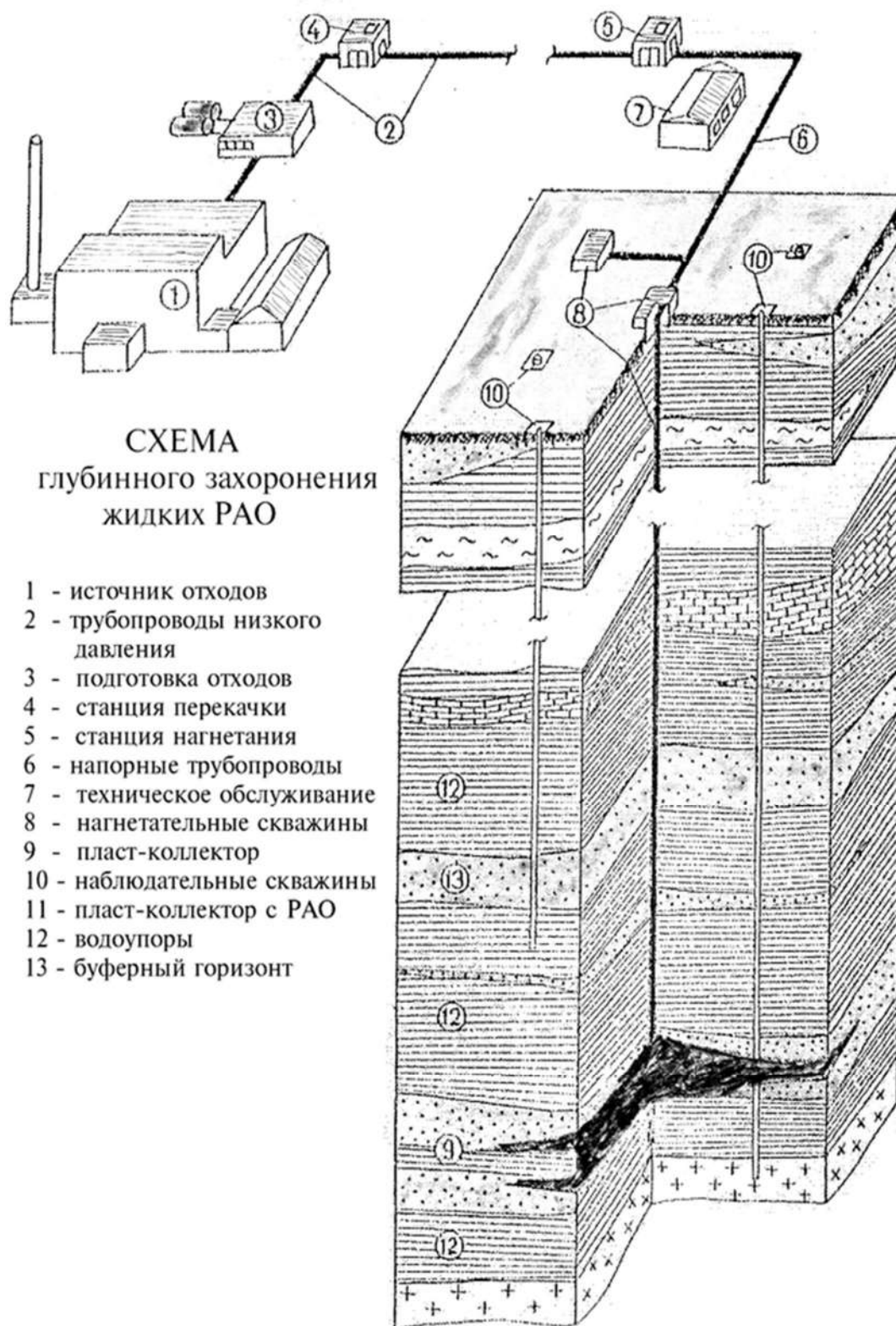


Рис. 1.2 Схема глубинного захоронения жидких РАО [8]

Из плюсов подземного метода утилизации РАО можно отметить в первую очередь безопасность относительно других способов, требующих значительных капитальных вложений, ведь при достаточной глубине



расположения пластов-коллекторов можно практически полностью исключить попадание ЖРО в водоносные горизонты, которые используются человеком в качестве источника пресной воды [9]. К тому же процедура зарекомендовала себя как одна из наименее затратных, так как не предполагает дополнительных расходов на транспортировку (как, например, способ захоронения в океане) или на дополнительные компоненты вроде бетона, с которым часто смешивают отходы для дальнейшей утилизации, или дополнительных емкостей.

Хотя данный способ не предусмотрен современными требованиями безопасности РАО, в МАГАТЭ признают, что это был единственный метод, который обеспечил значительное снижение экологических рисков. Поскольку Россия является членом МАГАТЭ, в ближайшее время стоит необходимость консервации полигонов на СХК и ГХК. Полная дезактивация удаленных отходов произойдет через несколько сотен тысяч лет и за это время существуют потенциальные риски миграции загрязненных компонентов вне зоны захоронения [10], пусть и довольно медленно, а значит появляется необходимость в постоянном контроле и наблюдении.

Современным методом обращения с отверждёнными РАО также является их хранение в глубинных геологических формациях, например в глиняных пластах в стальных контейнерах [11], наполненных растворенными отходами (Швейцария) или в виде непереработанного ядерного топлива в медных контейнерах (Швеция) [12]; хранение в осадочной породе или горном массиве с [13] (США).

На данный момент в качестве района размещения пункта глубинного захоронения (ПГЗРО) РАО 1 и 2 класса на территории РФ выбран участок «Енисейский», который располагается в Нижнеканском гранито-гнейсовом кристаллическом массиве (Енисейский кряж) в шести километрах от г. Железногорска (Красноярский край) и в 4,5 км от Енисея, на глубине около 500 м [14].

Концепция ПГЗРО представляет собой сооружения в геологической среде на глубине 500 м, состоящие из системы тоннелей и скважин, в которые будут загружаться заранее подготовленные к изоляции РАО 1 и 2 классов [15]. Данный участок представляет интерес уже довольно давно (с 90-х годов прошлого века [16]), практические работы по сооружению подобного хранилища в РФ планируют начать после 2020 года. Для более полного и правильного воплощения этого проекта можно воспользоваться опытом зарубежных специалистов, накопленным за последние 30 лет исследований и испытаний.

Для этого необходимо выполнить комплекс геологических, геофизических, геодинамических, геомеханических, гидрогеологических, гидрогеохимических, радиометрических и микробиологических исследований как в природных, так и в лабораторных условиях. Последнее направление исследований по вопросам захоронения радиоактивных отходов начало активно развиваться в мире в 80-х годах прошлого века и уже к 2000 годам являлось обязательной частью программ исследований при создании хранилищ РАО в Швеции, Финляндии, Швейцарии [17–20]. Главным обоснованием для активных исследований микробиологических факторов при оценке безопасности ПГЗРО, является требование к сверхдолговременному хранению отходов, которые содержат в большом количестве актиниды и некоторые долгоживущие продукты деления, например, технеций. При этом, если на протяжении первых сотен лет компоненты РАО будут контактировать с искусственными барьерами, выбранными в соответствии с концепцией многобарьерной защиты при проектировании ПГЗРО, то после их постепенной деградации, начнет увеличиваться вклад внешних геохимических процессов [15].

*Микробное сообщество глубоких недр*



Ещё 40 лет назад считалось, что под землей на глубине более 10 метров [21] не могло существовать жизни. На данный момент известны микроорганизмы, обнаруженные на глубине около 5 км и при температурах вплоть до 110°C. Более того, микроорганизмы глубоких недр по некоторым оценкам [22] составляют около 40% от общей прокариотической биомассы на Земле. Глубокие недра, как правило, являются средой с экстремальными для жизни условиями: высокое давление, низкие температуры, высокая кислотность или щелочность, минимальная концентрация питательных веществ и т.п. Обоснованием высокой численности и активности анаэробных микроорганизмов на такой глубине является выработанное эволюцией разнообразие типов метаболизма (возможность дыхания альтернативными кислороду окислителями – нитратом, трехвалентным железом, сульфатами, селенатами, арсенатами и т.д.; возможность потреблять в процессе дыхания двухвалентное железо, метан, водород, угарный газ и другие магматические газы) [23]. Помимо этого, глубинные микроорганизмы имеют относительно простой генетический аппарат, позволяющий им как можно быстрее приспособиться к меняющимся условиям и выработать механизмы устойчивости к широкому спектру факторов (радиорезистентность ( $LD_{100}$  5 - 20 кГр, солевой фон – до 300 г/л, температура 0–120°C) [15]. Такие механизмы носят название экстремофилия. Важными свойствами для многих экстремофилов являются способность к спорообразованию и возможность пребывать состоянии спор до попадания в благоприятные условия. Таким образом, малоактивные формы микроорганизмов все равно будут содержаться в барьерных материалах, подготовленных на поверхности, даже после химической и температурной обработок, а значит в условиях захоронения существует вероятность их активации.

Детальное изучение микроорганизмов, живущих на большой глубине, показало, что они не только развили многочисленные механизмы для

адаптации к экстремальным условиям, но и научились изменять окружающие их среды под свои потребности [24].

Микробное сообщество на большой глубине лишено возможности фотосинтеза и не имеет доступа к свежим, легко доступным органическим веществам. Таким образом, можно ожидать, что микробные сообщества в водоносных горизонтах будут состоять в основном из гетеротрофов, хорошо адаптированных к бедной питательными веществами среде подземных вод.

Основным источником энергии для таких микроорганизмов является водород. Считается [25], что в некоторых подземных средах именно  $H_2$ , а не фотосинтез или его продукты, обеспечивает существование всей экосистемы. Кроме того, существуют исследования [26], которые показали, что бактерии, восстанавливающие металлы, в отсутствие легкодоступных внутриклеточных акцепторов электронов выращивают электропроводящие нанопроволоки, которые позволяют переносить электроны непосредственно на минералы. Это привело к гипотезе о том, что нанопроволоки также используются для переноса электронов между клетками в наносетках, что дает им доступ к внешним акцепторам электронов в сильно восстановленных средах [26].

В подземных горизонтах ранее упомянутых полигонов подземного захоронения Сибирского Химического комбината (г. Северск) было обнаружено разнообразное микробное сообщество, включающее как аэробных органотрофов, так и анаэробных бродильных, денитрифицирующих, сульфатредуцирующих и метанобразующих микроорганизмов [27]. Из глубинных хранилищ жидких РАО также было выделено более 50 чистых культур, принадлежащих к родам *Pseudomonas*, *Sphingomonas*, *Stenotrophomonas*, *Acinetobacter*, *Enterobacter*, *Pantoea*, *Klebsiella*, *Microbacterium*, *Kocuria*, *Acidovorax*, *Cellulomonas*, *Shewanella* и *Desulfosporosinus* [28].

*Микроорганизмы биохимического цикла серы*

Основное внимание во всем мире при захоронении РАО уделяется сульфатредуцирующим бактериям. Биогеохимический цикл серы состоит из ассимиляции и диссимиляции. В процессах ассимиляции сера в её окисленной или восстановленной форме поглощается микроорганизмами, растениями или животными, после чего становится частью аминокислот, а далее белков и ферментов, которые функционируют до выведения из организма или до гибели с последующим разложением. В диссимиляционных процессах неорганические соединения серы служат донорами или акцепторами электронов в метаболизме микробов [29].

Основное внимание в данной работе было уделено диссимиляционному процессу восстановлению сульфата как источнику сульфида для создания противooksидлительного барьера в подземных водах при консервации пунктов захоронения РАО. Диссимиляционное восстановление сульфата (известное также как сульфатредукция) – это характерная способность некоторых видов микроорганизмов к образованию сероводорода из сульфата. В природе донорами водорода в таком случае служат низкомолекулярные соединения, образующиеся в результате анаэробного разложения биомассы: лактат, ацетат, пропионат, этанол, высшие жирные кислоты, молекулярный водород [30] и т.п. Конечным акцептором водорода является сульфат, который восстанавливается до сульфида.

Процесс восстановления сульфата начинается с его активации (рис. 3.1), на которую затрачивается энергия АТФ. С помощью АТФ-сульфуриказы дифосфатный остаток обменивается на сульфат. Дифосфат расщепляется пиродосфатазой, а продуктом активации является аденозин-5'-фосфосульфат. Далее APS с помощью аденилсульфатредуктазы восстанавливается до сульфита с образованием AMP. Восстановление сульфита до сульфида у разных бактерий происходит по-разному. С помощью сульфитредуктазы сульфит может напрямую восстанавливаться до сульфида, либо восстанавливаться трехступенчато [30] с образованием промежуточных

соединений. Произведенный сероводород пассивно диффундирует через клеточную мембрану.

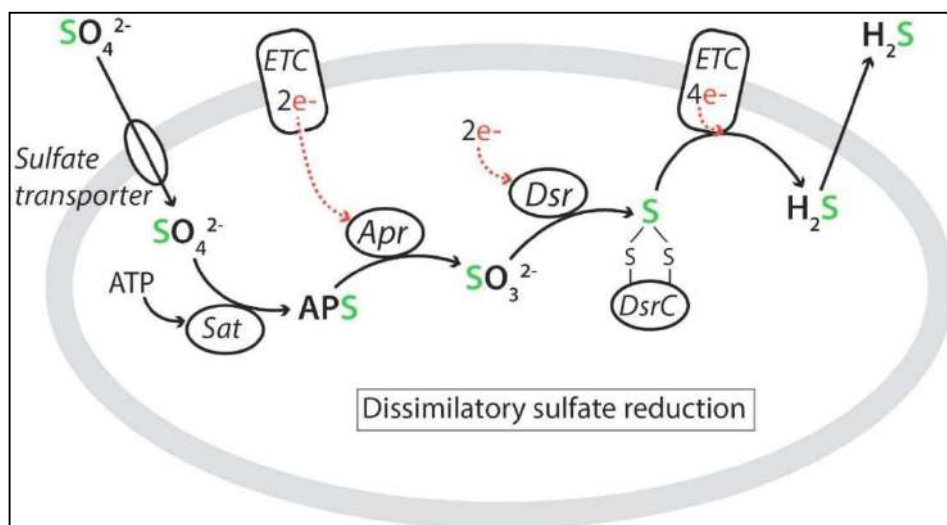


Рис. 3.1 Метаболический путь диссимиляционного восстановления сульфата, показывающий активное поглощение  $SO_4^{2-}$  - мембраносвязанным переносчиком сульфата, четыре стадии пути восстановления и пассивное высвобождение  $H_2S$  [31]

[Сокращения: Sat - АТФ-сульфурилаза; APS - аденозин-5'-фосфосульфат; Apr - аденилсульфатредуктаза; Dsr - диссимиляционная (би)сульфитредуктаза; ETC - мембраносвязанный комплекс для переноса электронов. Сера показана зеленым, а переходы электронов на серу показаны красным]

Сульфатредукторы включают очень разнообразную группу анаэробных микроорганизмов. Многие из них принадлежат к роду Deltaproteobacteria, включая членов отрядов *Desulfovibrionales* и *Desulfobacterales*. *Desulfotomaculum* [29] — это грамположительные бактерии, характеризующиеся способностью образовывать эндоспоры; и *Desulfobacteraceae* (в частности, из кластера *Desulfococcus* и *Desulfosarcina* [28]) и *Desulfobulbaceae*.

Цикл серы тесно связан с циклом железа. На рис. 3.2 представлен цикл серы и железа в морских отложениях. Восстановление сульфата до сульфида происходит за счет окисления захороненного органического углерода,

дополненного анаэробным окислением метана в подповерхностном слое. Восстановление марганца и железа сосредоточено в направлении поверхностных отложений, но Fe(III) также действует как окислитель сульфида в более глубоких слоях отложений, где он частично связывает образовавшийся сульфид в виде сульфида железа (FeS) или пирита (FeS)<sub>2</sub> [31].

Пирит является конечным продуктом образования минералов сульфида железа и обеспечивает выход серы. Сульфидизация захороненного органического вещества также обеспечивает минерализацию серы. Промежуточные формы серы, такие как элементарная сера (S<sup>0</sup>), тиосульфат (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>), тетратионат (S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>) и сульфит (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), образуются при окислении сульфида, например, Fe(III) [31]. Эти промежуточные продукты могут быть восстановлены до сульфида, окислены до сульфата или диспропорционированы с образованием как сульфида, так и сульфата. Часть сульфида в аэробных условиях может быть окислена как бактериями, так и абиотически. Различные пути окисления сульфидов в конечном итоге зависят от концентрации кислорода (и в меньшей степени от концентрации нитрата).

#### *Роль микроорганизмов при захоронении РАО*

Жидкие и твёрдые отходы на больших глубинах будут контактировать с геологической средой в присутствии как местной микрофлоры, так и привнесенной извне, поэтому крайне важным для оценки потенциальных рисков является проведение оценки микробного разнообразия подземного микробного сообщества. Как уже говорилось выше, микробиологические факторы играют важную роль при оценке безопасности ПГЗРО, так как необходимо обеспечить надежное и длительное хранение отходов.

В финальном отчете проекта MIND 2019 [32] дается обзор современного состояния знаний, полученных на основе микробиологических исследований в лабораториях 18 стран, в том числе и подземных исследовательских лабораториях (таблица 4.1) [15].

Таблица 4.1. – Международный опыт микробиологических исследований в ПИЛ [15]

Пункт	Страна	Примечания
OLKILUOTO, ONKALO	Финляндия	Микробиологические исследования 1997-2010 г.г. глубина до 800 м, проанализировано 153 пробы
Гранит Стрипа	Швеция	Микробиологические исследования, глубина проб 812-820 м и 970-1240 м
Asse	Германия	Микробиологические исследования
Grimsel Test Site,	Швейцария	In situ эксперименты Recently the Full-scale Engineered Barrier EXperiment (FEBEX)
Mont Terri Rock Laboratory	Награ, Швейцария	20 -летние натурные испытания
HADES underground laboratory	Бельгия	<i>In situ</i> эксперименты по коррозии стали
Лаборатория Aspö	Оскархамн, Швеция	<i>In situ</i> эксперименты Проект Microbe Project начался в 2001 году в ПИЛ Äspö HRL.

Микроорганизмы на большой глубине обладают не только способностью к выживанию в экстремальных условиях, но и к изменению окружающей среды под себя. При глубинном захоронении ЖРО в среде обитания микробов появляются новые факторы: дополнительное загрязнение нитратами, сульфатами, тяжелыми металлами и радионуклидами, но также есть возможность для попадания источников питания (например, ацетата, оксалата и т.п.). Следовательно, можно предположить, что приток веществ может вызвать увеличение активности в ближней зоне, включая инженерную барьерную систему, а значит есть вероятность как негативного, так и положительного влияния на безопасность хранилища, например:

- микробиологическая коррозия металлических контейнеров за счет образования агрессивных метаболитов (органических кислот, сероводорода и различных активных окислителей). Особую роль в этом процессе играют сульфатредуцирующие бактерии.

- выделение биогенного газа (в основном  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ ), накопление которого в хранилище может привести к снижению эффективности барьеров на основе бентонита и / или естественных барьеров.
- растворение минералов в минеральных барьерах (в глине в том числе) или вымывание определенных элементов из этих минералов с возможным негативным воздействием на целостность и эффективность этого барьера.
- адсорбция радионуклидов, высвобождаемые из нарушенных контейнеров, и фиксация их в биопленках; или коллоидных частицах вызывающих усиление миграции радионуклидов через открытые (или не полностью герметичные) трещины в породе [33].

В многочисленных работах по микробной коррозии стали (таблица 4.2) отмечено, что данный процесс может осуществляться разными группами аэробных и анаэробных бактерий, как по прямому, так и опосредованному механизму. Сульфатредукторы, например, восстанавливая сульфат-ионы в анаэробных условиях приводят к образованию сероводорода, приводящего к химической коррозии железа и марганца; окисляющие Fe и Mn бактерии вызывают прямое окисление железа и марганца стали; железовосстанавливающие организмы образуют малорастворимые оксигидроксиды железа, замедляющие скорость коррозии стали. Сульфидоокисляющие бактерии приводят к образованию сульфат-ионов и сильноокислой среды (pH до 1), что провоцирует кислотную коррозию стали. Продуценты органических кислот (ацетаты, лактаты, сукцинаты и т.д.) образуют коррозионноактивные соединения, растворяющие и хелатирующие железо из стали. Продуценты полисахаридов формируют биогенный слой на поверхности стали, в котором развиваются анаэробные бактерии, провоцирующие образование сульфидов и растворение железа, кроме этого,



полисахариды могут хелатировать железо и образовывать растворимые комплексы, а также коллоидные частицы, которые могут служить основой для псевдоколлоидного транспорта актинидов [34].

Таблица 4.2 Обзор основных работ по микробной коррозии сталей [35]

Микроорганизмы	Условия
Сульфатредукторы: <i>Desulfovibrio</i> sp.; <i>Desulfomonas</i> sp.	Анаэробные: использования $H_2$ для восстановления $SO_4^{2-}$ до $S^{2-}$ : осаднение $H_2S$ и $FeS$ [36]
Fe-Mn окислители: <i>Gallionella</i> sp.; <i>Leptothrix</i> sp.; <i>Mariprofundus</i> sp.	Аэробные: окисление $Fe^{2+}$ до $Fe^{3+}$ и $Mn^{2+}$ до $Mn^{3+}$ [36]
Fe восстановители: <i>Pseudomonas</i> sp.; <i>Shewanella</i> sp.; <i>Geothermobacter</i> sp.	Анаэробные: восстановление $Fe^{3+}$ в $Fe^{2+}$ [36]
Сульфидоокислители: <i>Thiobacillus</i> sp.	Аэробные: окисление $S^{2-}$ и $SO_3^{2-}$ в $H_2SO_4$ [36]
Продуценты кислот: <i>Clostridium</i> sp.; <i>Fusarium</i> sp.; <i>Penicillium</i> sp.; <i>Hormoconis</i> sp.	Аэробные и анаэробные: образование кислот [36]
Продуценты полисахаридов: <i>Clostridium</i> sp.; <i>Bacillus</i> sp.; <i>Desulfovibrio</i> sp.; <i>Pseudomonas</i> sp.	Аэробные и анаэробные: образование биопленок [36]

Дабы предотвратить коррозию абиогенного характера при захоронении стальных контейнеров с ЖРО рассматривается вариант погружения их в глиняные пласты. Однако существует огромное множество разновидностей глин, следовательно необходимо изучить взаимное влияние стали и микробного сообщества в присутствии глины. В лаборатории горных пород Мон-Терри [12] проводились два эксперимента in-situ, направленных на изучении скорости коррозии углеродистой стали в контакте с опалиной глиной и в контакте с бентонитом различной плотности, а также о влиянии местного микробного сообщества на скорость коррозии. Микробиологическое

исследование выявило наличие термофильных сульфат- и тиосульфатредуцирующих бактерий на поверхности металла в низких концентрациях. Эти бактерии были ответственны за образование сульфида железа на поверхности углеродистой стали, что может увеличить скорость коррозии металла и сократить срок службы контейнера, создавая таким образом опасность попадания ЖРО в окружающую среду. Однако такой вариант возможен только в режиме высокой диффузии. Эксперимент с бентонитом показал, что жизнеспособность микробов в бентоните снижается по мере увеличения плотности, а значит снижается и скорость микробной коррозии. Схожие результаты [13] о влиянии микробного сообщества на коррозию в присутствии бентонита получили в Hard Rock Laboratory (Äspö, Швеция). Кроме того, при использовании глины в качестве одного из барьеров при захоронении контейнеров (то есть при внесении глины извне), есть шанс увеличения числа микробов, так как глина может не только являться источником питания, но и ввиду своей нестерильности источником дополнительной микрофлоры. Уплотненный бентонит [13], смешиваясь с водой образует поры гораздо меньшего диаметра, чем средние размеры бактерий, что позволяет сократить вероятность миграции сульфатредуцирующих микробов.

Таким образом, на основании литературных данных можно судить о чрезвычайно сложных микробных процессах в хранилищах радиоактивных отходов, инициированных как занесенной, так и аборигенной микрофлорой, протекающих во всех зонах ИББ, и стимулированных процессами, и их продуктами сопровождающими захоронение: разогревом, радиолизом, коррозией, влиянием внешних факторов вмещающих пород. Поэтому на современном этапе развития микробной биогеохимии при захоронении РАО необходимо комплексно решать данные вопросы для получения многопараметрической модели, позволяющей прогнозировать безопасность на длительный период.

На начальном этапе исследований для ПГЗРО НКМ стала очевидной необходимость проведения оценки роли микробных процессов с точки зрения особенностей российской концепции барьерных материалов. В настоящее время окончательная концепция ИББ не до конца определена, однако первостепенными барьерными материалами, лежащими в основе дальнейшей детализации ИББ являются углеродистая сталь и бентонитовая глина с высоким содержанием монтмориллонита.

С одной стороны при захоронении РАО в стальных контейнерах они местное микробное сообщество способны вызывать коррозию стали, с другой стороны при захоронении жидких РАО они могут способствовать созданию восстановительных условий, оптимальных для биогеохимического барьера от радионуклидов.

*Использование подземных сульфатредуцирующих микроорганизмов в технологиях in situ биоремедиации*

Загрязнение подземных вод, возникшее в результате диффузии радионуклидов и других загрязняющих компонентов может быть остановлено с использованием подходов in situ биоремедиации. Биоремедиация in-situ с использованием местного микробного сообщества требует одновременной оценки подземной гидрогеологии, взаимодействия загрязняющих веществ с минеральной породой, влияние компонентов загрязнения на микроорганизмы и их биохимию, то есть постоянного мониторинга [37]. Такая система должна быть разработана на основе данных, полученных в результате исследований, и обеспечивать оптимальные условия при введении субстратов и питательных веществ, с целью усилить микробные процессы.

Поскольку часть питательных веществ и доноров электронов уже поступают в систему с закачиваемыми отходами, то остается лишь дополнять среду компонентами, которые необходимы для стимуляции полезных нам процессов. В случае с сульфатредукцией дополнительными компонентами

будет являться сульфат, как акцептор электронов, и субстрат, который будет служить донором водорода и обеспечит микроорганизмы углеродом [38].

Тем не менее опыт показывает [37], что геологическая неоднородность обычно приводит к очень плохому контакту между любой закачиваемой жидкостью и загрязненным водными горизонтами. Из чего можно сделать вывод, что добавки, которые мы планируем вносить в не должны сильно изменять физико-химические параметры раствора.

Согласно расчетам при биоремедиации процессы, протекающие за счет денитрификации, приводят к резкому снижению окислительно-восстановительного потенциала среды и образованию новых минеральных фаз с преобладанием сульфидов (пирит, халькопирит и сфалерит). Добавление органических веществ будет способствовать образованию новых малорастворимых фосфатных фаз металлов – стренгиту ( $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), фосфату марганца ( $\text{MnHPO}_4$ ), гидроксиапатиту  $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ ; сульфидных фаз железа – пириту ( $\text{FeS}_2$ ), пирротину ( $\text{FeS}$ ), а также сфалериту и фазам восстановленного урана (нингиониту  $\text{CaUP}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ураниниту  $\text{UO}_2$ , коффиниту  $\text{USiO}_4$ ). Согласно исследованию [37], осадки сульфида железа, образовавшиеся в условиях восстановления сульфата, могут создать буфер нерастворимых твердых фаз и предотвратить повторное окисление U(IV) даже если окислители снова внедряются в зону восстановленных пластовых вод.

Таким образом, в результате стимулирования микробных процессов в пластовых условиях будет формироваться сульфидно-минеральный геохимический барьер, создающий условия для иммобилизации актинидов и тяжелых металлов [39]. Подобные полевые эксперименты были проведены на ряде предприятий в мире [40], в том числе и в России в подземных водах в районе хранилища Б2 [41 - 43].

#### *Заключение*

В России проблема захоронения РАО решается на данный момент с использованием старых и новых подходов. Остаются морально устаревшие

поверхностные открытые хранилища ЖРО, создающие высокие риски загрязнения подземных вод и почв, требующие консервации. Используется метод глубинной инъекции, зарекомендовавший себя как сравнительно безопасный и достаточно надежный метод, однако не соответствующий современным требованиям МАГАТЭ. В ближайшие десятилетия глубинные хранилища будут консервироваться. Захоронение РАО в отвержденном виде с использованием многоступенчатой системы защиты находится в состоянии проектирования. Во всех случаях контакт РАО с геологической средой будет сопровождаться развитием микробных процессов. Сульфатредуцирующие микроорганизмы наиболее распространенные представители подземных экосистем могут играть как положительную, так и отрицательную роль. В условиях загрязнения приповерхностных горизонтов и для консервации глубинных горизонтов они могут служить основой для создания биогеохимического сульфидного барьера, препятствующего иммобилизации радионуклидов и будут снижать нагрузку по азоту. В условиях захоронения отвержденных отходов они могут вызывать негативные процессы коррозии стали в системе защитных барьеров. С другой стороны, при деградации системы инженерных барьеров они могут служить также основой биогеохимического барьера иммобилизации радионуклидов. Таким образом, в данной работе мы попытались изучить некоторые аспекты микробной сульфатредукции и её влияние при захоронении РАО.

#### *Список литературы*

1. Каченовский, В. П. Подземное захоронение жидких радиоактивных отходов в России. Радиационная безопасность для населения. // Международная научно-практическая конференция «Радиоэкология XXI века», сборник материалов [Электронный ресурс]. — Красноярск: Сибирский федеральный ун-т, 2011. — Режим доступа: [http://conf.sfu-kras.ru/conf/radioecology-XXI/report?memb\\_id=1688](http://conf.sfu-kras.ru/conf/radioecology-XXI/report?memb_id=1688), свободный.

2. Косарева И.М., Савушкина М.К., Кабакчи С.А. и др. Оценка безопасности жидких радиоактивных отходов при долговременном нахождении в глубинных хранилищах. - Атомная энергия, 2006, т. 100, вып. 2, с. 86-92.
3. Classification of Radioactive Waste General Safety Guide IAEA Safety Standards Series No. GSG-1 [Электронный ресурс]. — Vienna, 2014. — Режим доступа: <https://www.iaea.org/publications/8154/classification-of-radioactive-waste>, свободный.
4. Баранов С. В. и др. Теченский каскад водоемов ФГУП «ПО «Маяк»: текущее состояние и перспективы //Вопросы радиационной безопасности. – 2011. – №. 1. – С. 5.
5. Игумина В. А. и др. Судьба озера Карачай, как самого грязного озера в России //Молодежный научный форум. – 2020. – С. 34-38.
6. Крупская В. В. и др. Применение природных глинистых материалов в рамках работ по повышению уровня ядерной и радиационной безопасности объектов ядерного наследия //Радиоактивные отходы. – 2018. – №. 2. – С. 30-43.
7. Сафонов А. В. и др. Биологические противомиграционные барьеры в подземных водоносных горизонтах при консервации хранилищ жидких радиоактивных отходов //Вопросы радиационной безопасности. – 2015. – №. 3. – С. 99.
8. Сафонов А. В. Экологические аспекты локализации жидких радиоактивных отходов в хранилище «Северный»: автореферат на соискание уч. ст. к. х. н. по спец. 03.00.16./ИФХЭ им //Фрумкина РАН. Ин-т микробиологии им. Виноградского РАН. – 2009.
9. Михайлова Н. А. и др. Способ захоронения жидких радиоактивных отходов. – 2007.
10. Литвинов Б.В., Международные исследования, подтвердившие безопасность глубинных хранилищ / сборник Чернобыль: долг и мужество, том 2. М., 2015. С. 1-5
11. Прогнозы миграции жидких радиоактивных отходов на полигоне подземного захоронения СХК методом математического моделирования / Л. М. Самсонова, Л. Н. Александрова, А. А. Зубков, А. И. Зинин // Разведка и охрана недр. – 2008. – № 10. – С. 32-36.
12. Necib S. et al. Corrosion of carbon steel in clay environments relevant to radioactive waste geological disposals, Mont Terri rock laboratory (Switzerland) //Mont Terri Rock Laboratory, 20 Years. – Birkhäuser, Cham, 2018. – С. 331-344.
13. Fru E. C., Athar R. In situ bacterial colonization of compacted bentonite under deep geological high-level radioactive waste repository conditions //Applied microbiology and biotechnology. – 2008. – Т. 79. – №. 3. – С. 499-510.

14. Krall L., McCartin T., Macfarlane A. Siting Deep Boreholes for Disposal of Radioactive Waste: Consequences for Tight Coupling between Natural and Engineered Systems //Environmental science & technology. – 2020. – Т. 54. – №. 2. – С. 629-646.
15. Сафонов А. В., Болдырев К. А. Исследование биогенных процессов в ПИЛ ПГЗРО в Нижнеканском массиве //Радиоактивные отходы. – 2019. – №. 2. – С. 92-100.
16. Подземная исследовательская лаборатория в Нижнеканском массиве [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.norao.ru/about/underground>, свободный.
17. Cooper M. J., Tasker P. W. The Nirex Safety Assessment Research Programme; Annual Report for 1987/88 Nirex Rpt NSS R-102 – 1988.
18. West J. M., Hooker P. J., McKinley I. G. Geochemical Constraints on the Microbial Contaminaion of a Hypothetical UK Deep Geological Repository Br Geological Survey, FLPU 84-8 – 1984.
19. European microbiology related to the subsurface disposal of nuclear waste N Christof, JC Philp - Microbiology of the Deep Subsurface CRC ..., – 1997.
20. West J. M., Grogan H. A., McKinley I. A. N. G. The role of microbiology in the geological containment of radioactive wastes //Developments in Geochemistry. – Elsevier, 1991. – Т. 6. – С. 205-215.
21. Jannasch H. W. et al. Microbial degradation of organic matter in the deep sea //Science. – 1971. – Т. 171. – №. 3972. – С. 672-675.
22. Griebler C., Lueders T. Microbial biodiversity in groundwater ecosystems //Freshwater Biology. – 2009. – Т. 54. – №. 4. – С. 649-677.
23. Amy P. S. Microbiology of the terrestrial deep subsurface. – CRC press, 2018.
24. Parkes R. J. et al. Prokaryotes stimulate mineral H<sub>2</sub> formation for the deep biosphere and subsequent thermogenic activity //Geology. – 2011. – Т. 39. – №. 3. – С. 219-222.
25. Nealson K. H., Inagaki F., Takai K. Hydrogen-driven subsurface lithoautotrophic microbial ecosystems (SLiMEs): do they exist and why should we care? //Trends in microbiology. – 2005. – Т. 13. – №. 9. – С. 405-410.
26. Yuzvinsky T. et al. Electrical transport along bacterial nanowires //Biophysical Journal. – 2011. – Т. 100. – №. 3. – С. 132a.
27. Назина Т. Н. и др. Микробиологические процессы в глубинном хранилище жидких радиоактивных отходов “Северный” //Микробиология. – 2010. – Т. 79. – №. 4. – С. 551-561.
28. Назина Т. Н. и др. Биогеохимические процессы в подземных водах, загрязненных радиоактивными отходами //Российская конференция «Фундаментальные аспекты



- безопасного захоронения РАО в геологических формациях»: г. Москва, 15-16 октября 2013.–М: Издательский дом «Граница», 2013.-158 с., ил. – 2013. – С. 101.
29. Trüper H. G. Microorganisms and the sulfur cycle //Studies in Inorganic Chemistry. – Elsevier, 1984. – Т. 5. – С. 351-365.
30. Шлегель Г. Общая микробиология. – Рипол Классик, 1972.
31. Jørgensen B. B., Findlay A. J., Pellerin A. The biogeochemical sulfur cycle of marine sediments //Frontiers in microbiology. – 2019. – Т. 10. – С. 849.
32. Small J. Final Synthesis Report for MIND WP1 //MIND project deliverable D. – 2019. – Т. 1.
33. Косарева И. М., Сафонов А. В., Ершов Б. Г., Назина Т. Н. Вопросы оценки биогенного преобразования состава РАО, инкорпорированных в глубинный пласт-коллектор // Вопросы радиационной безопасности. – 2007. № 3. С. 50—57.
34. Francis A. J., Gillow J. B., Dodge C. J., Dunn M., Mantione K., Strietelmeier B. A., Pansoy-Hjelvik M. E., Papenguth H. W. Role of bacteria as biocolloids in the transport of actinides from a deep underground radioactive waste repository. Radiochim Acta. – 1998, v. 82, pp. 347—354.
35. Matschiavelli N. et al. The Year-Long Development of Microorganisms in Uncompacted Bavarian Bentonite Slurries at 30 and 60° C //Environmental science & technology. – 2019. – Т. 53. – №. 17. – С. 10514-10524.
36. Kip N., Van Veen J. A. The dual role of microbes in corrosion //The ISME journal. – 2015. – Т. 9. – №. 3. – С. 542-551.
37. Bastani M., Harter T. Source area management practices as remediation tool to address groundwater nitrate pollution in drinking supply wells //Journal of contaminant hydrology. – 2019. – Т. 226. – С. 103521.
38. Miao Z. et al. Sulfate reduction in groundwater: characterization and applications for remediation //Environmental geochemistry and health. – 2012. – Т. 34. – №. 4. – С. 539-550.
39. Safonov A. V. et al. Geochemical Modeling of the Uranium Behavior in Groundwater near the Sludge Storages during Bioremediation //Geochemistry International. – 2021. – Т. 59. – №. 1. – С. 56-65.
40. Kneeshaw T. A. et al. In situ rates of sulfate reduction in response to geochemical perturbations //Groundwater. – 2011. – Т. 49. – №. 6. – С. 903-913.
41. Safonov A. V. et al. Biogenic factors of radionuclide immobilization on sandy rocks of upper aquifers //Radiochemistry. – 2019. – Т. 61. – №. 1. – С. 99-108.

42. Safonov A. V. et al. Biogeochemical modelling of uranium immobilization and aquifer remediation strategies near nccp sludge storage facilities //Applied Sciences. – 2021. – Т. 11. – №. 6. – С. 2875.
43. Boguslavsky A. E. et al. Environmental monitoring of low-level radioactive waste disposal in electrochemical plant facilities in Zelenogorsk, Russia //Applied Geochemistry. – 2020. – Т. 119. – С. 104598.
44. Зубков А.А. и др. Мониторинг состояния недр на полигоне захоронения ЖРО [Электронный ресурс] – 2012. Режим доступа: <https://www.atomic-energy.ru/articles/2012/02/20/31086>.

## **Каталитическое действие Тс при восстановлении нептуния(VI) гидразином**

Герман К.Э., Волков М.А., Ситанская А.Ю.

### *Введение*

Технеций входит в состав продуктов деления, образующихся в процессе работы ядерного реактора. Его накопление зависит от природы делящегося нуклида и от глубины выгорания топлива. Перерабатываемое в настоящее время ОЯТ имеет достаточно высокие значения выгорания топлива, следствием чего является увеличение содержания технеция в потоках перерабатываемых отработанных твэлов в сравнении с растворами от получения плутония, для которых изначально предлагались системы разделения с использованием жидкостно-жидкостной экстракции на основе трибутилфосфата (ТБФ).

В середине 80-х годов было обнаружено, что поскольку концентрация технеция в растворах топлива, подвергающегося регенерации водными (экстракционными) методами, значительна, он способен влиять на валентное состояние урана и плутония на отдельных стадиях технологической схемы PUREX – процесса (**P**lутonium – **U**ранium **E**xtraction).

Накопление технеция в топливе АЭС составляет порядка 850 г/т U. После растворения топлива, если не приняты специальные меры, в современных вариантах PUREX процесса он на  $\sim 93 \div 98$  % экстрагируется в условиях головного аппарата и вместе с экстрактом урана и плутония поступает на операцию их восстановительного разделения, создавая на этой стадии существенные проблемы.

Поведение технеция на стадии восстановительного разделения урана и плутония представляет большой интерес, как для химиков – исследователей, так и для технологов – практиков, поскольку при сбоях этого процесса не

удается решить поставленную технологическую задачу – разделение и очистку урана и плутония.

Попытки моделирования поведения технеция в процессе жидкостно-жидкостной экстракции в многокомпонентных системах на основе трибутилфосфата, по данным французских и российских авторов не приводят к получению картины, отражающей реальное распределение технеция по экстракционным стадиям, по-видимому, из-за недоучета некоторых экстрагируемых форм технеция.

Ввиду того, что все возможные сочетания комплексных экстрагируемых форм технеция(VII) для пар элементов: Tc-U, Tc-Pu, Tc-Zr к настоящему времени уже описаны и заложены в модель, нам представилось более вероятным, что эти отклонения связаны с проявлением роли нестабильных форм Tc (V и VI). Основной и наиболее устойчивой формой существования технеция в водных растворах является Tc (VII) в форме аниона  $TcO_4^-$ . В растворах  $HNO_3$ , обладающих окислительными свойствами, ионы Tc располагаются в следующей последовательности по устойчивости:  $Tc(VII) > Tc(IV) > Tc(V) > Tc(VI)$  [1]. В течение ряда лет довольно интенсивно изучается реакция между  $TcO_4^-$  ионом и азотсодержащими восстановителями (гидразином, гидроксиламином и др.) в азотнокислой среде.

Данный вопрос весьма актуален, поскольку если в процессе переработки отработанного уранового топлива технеций не локализовать на начальной стадии, то технеций обнаруживается на различных стадиях технологического процесса, где оказывает мешающее действие на поведение элементов в PUREX процессе.

Основное негативное действие Tc заключается в том, что Tc является катализатором химического окисления гидразина азотной кислотой, тем самым, нарушая процесс восстановительного разделения урана и плутония.

Гидразин является восстановителем средней силы. Хотя стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары  $N_2 / N_2H_5^+$  в кислой среде

составляет  $-0,23\text{ V}$  [2], реальный потенциал значительно положительнее и, по данным [3], составляет  $+0,3\text{ V}$  (в среде  $1\text{ моль/л HNO}_3$ ).

Учитывая данные значения и окислительно-восстановительный потенциал пары  $\text{TcO}_4^- / \text{TcO}^{2+}$ , равный  $+0,68\text{ V}$  [4], установили, что в среде  $\text{HNO}_3$  гидразин способен восстанавливать  $\text{Tc(VII)}$  до  $\text{Tc(IV)}$ .

Необходимо отметить, что смеси азотной кислоты и азотсодержащих восстановителей термодинамически не устойчивы.

Они существует только благодаря кинетическим факторам, нарушение которых приводит к лавинообразному окислению гидразина и как следствие с недопустимостью остановок процесса восстановления плутония на сколько-нибудь продолжительное время, увеличением времени пребывания водной фазы в аппарате при временном снижении производительности или попытках повысить концентрирование плутония без изменения других параметров процесса [5].

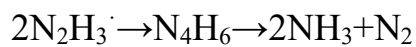
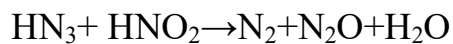
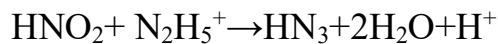
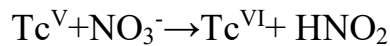
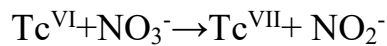
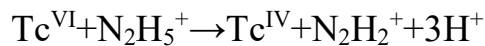
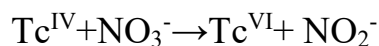
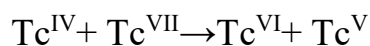
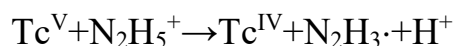
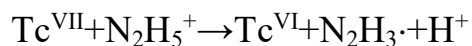
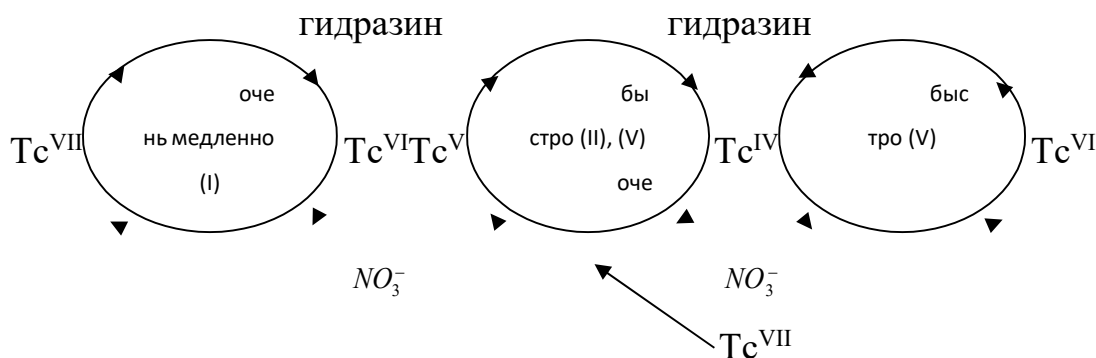
Знание скоростей окисления гидразина необходимо для определения оптимальной концентрации гидразина в резкстрагирующей смеси, поскольку недостаток может привести к окислению плутония в аппарате, а излишнее количество экономически нецелесообразно.

Химия восстановления  $\text{TcO}_4^-$  - иона весьма сложна: так, например, авторами работы [6] было установлено, что в результате микробиологического восстановления (haloalkaliphilic bacteria) в щелочной анаэробной среде ( $\text{pH}=10$ ) образуется  $\text{Tc(III)}$ . Специфичность выбранных условий объяснялась высокой чувствительностью  $\text{Tc(III)}$  к кислороду: при смене условий (на аэробную среду) прозрачный раствор вновь окрашивался в розовый цвет, и хроматографический, и спектрофотометрический анализы показывали присутствие только  $\text{Tc(IV)}$ .

Гидразин применяется в большинстве схем водной переработки облученного топлива в качестве стабилизирующего агента, предохраняю-

щего ионы актиноидов низших валентностей, например U(IV), Pu(III), Np(V), от окисляющего воздействия  $\text{HN}\text{O}_2$ .

Присутствие  $\text{TcO}_4^-$  – иона в азотнокислом растворе приводит к разрушению гидразина, причем технеций играет роль эффективного катализатора. Появление в растворе ионов  $\text{Tc}^{\text{III}}$ ,  $\text{Tc}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Tc}^{\text{V}}$  за счет реакции восстановления  $\text{Tc}^{\text{VII}}$  до низших степеней окисления приводит к возникновению цепочек реакций, сопряженных с обратной реакцией окисления  $\text{Tc}^{\text{IV}}$  азотной кислотой, и, таким образом, каталитический цикл замыкается [7 – 9]:



Однако большинство исследователей пришли к выводу, что предложенное поведение [9] Tc (VII) в азотнокислой среде в присутствии гидразина является весьма «упрощенным».

Одним из опаснейших продуктов, образующихся по схеме окисления – восстановления Tc (VII), является азид.

Соли азида с тяжелыми металлами, например, продукты коррозии аппаратуры, являются взрывчатыми веществами. Поэтому необходимо надежно контролировать все возможные химические процессы, протекающие в данной системе, с тем, чтобы не допускать: 1 - перерасхода реагентов (гидразина), 2 - неполноты разделения U - Pu, 3 - образования взрывоопасных отходов, 4 – падения кислотности в аппарате ниже оптимальной, что может спровоцировать сорбцию на стенках аппаратов или осаждение малорастворимых соединений технеция ( $Tc^{IV}$ ,  $Tc^V$  и др.).

Для уменьшения каталитического влияния Tc предлагалось его более эффективное удаление за счет дополнительной промывки экстракта азотной кислотой высокой концентрации в первом цикле экстракции (французский завод UP – 3) [10] или введением комплексонов, щавелевой кислоты, или ДТПА (РТ – 1), замедляющих или блокирующих каталитические цепочки за счет образования устойчивых комплексов с технецием.

Однако это не стало решением проблемы: время от времени в технологическом режиме происходят сбои. И как результат, Tc вместо того, чтобы вместе с Pu уходить в резэкстракт в виде плохо экстрагируемого Tc (IV), окисляется до Tc (VII) и, соэкстрагируясь с U, оказывается в органической фазе, что служит началом «размазывания» Tc по системе и мешающего влияния на остальные процессы, протекающие в системе.





Tс<sup>(VI)</sup> крайне не устойчив в растворах [11, 12], образуется в рассматриваемой системе в следовых количествах.

Tс (VI) подвергается диспропорционированию:  $3Tс(VI) \rightarrow 2Tс(VII) + Tс(IV)$ , причем процесс протекает с очень высокой скоростью (константа скорости при 25°C составляет  $\sim 3 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ).

Авторами работ [13, 14] было установлено, что: 1)- при растворении  $((CH_3)_4N)_2TсO_4$  в нейтральной деаэрированной воде протекает:  $2TсO_4^{2-} \rightarrow TсO_4^- + Tс(V)$  (по результатам дс-полярографии); 2)- результаты измерения одноэлектронного восстановления  $TсO_4^-$  - иона при рН = 11,05 ~ 12,25 нормальной пульсационной полярографией показали строгую независимость конечного продукта,  $TсO_4^{2-}$ , от ионной силы раствора и длительности импульса.

Вследствие чрезвычайно высокой скорости реакции диспропорционирования  $TсO_4^{2-}$  более надежные значения окислительно-восстановительного потенциала, по сравнению со стандартными электрохимическими методами, были рассчитаны по методу быстрого сканирования в присутствии желатина [15 – 17].

Среди полученных ранее значений восстановительного потенциала реакции:  $TсO_4^- + e^- \rightleftharpoons TсO_4^{2-}$  значение потенциала [18] является наиболее реальным. Поскольку ионная сила исследуемого раствора была низкой, её без поправки можно считать равной I=0 и  $E^0(298,15^0K) = - (0,64 \pm 0,03) \text{ V}$ ,

$$\lg K_0(298,15^0K) = - (10,8 \pm 0,5) \text{ V}.$$

Из-за нестабильности  $TсO_4^{2-}$  в термодинамические расчеты не включают значения  $E^0$  и  $\lg K^0$ , в отличие от константы скорости диспропорционирования.

В реальных химических процессах  $TсO_4^{2-}$  играет одну из главных ролей в вопросе поведения Tс в PUREX процессе.

$TcO_4^{2-}$  никогда не будет стабильным в водной фазе, но как показывают процессы, протекающие в «заводских условиях», в органической фазе наблюдается стабилизация Tс(VI) – образование так называемого фиолетового раствора.

В этой связи изучение условий стабилизации Tс (VI) в органической фазе является весьма актуальным.

*Существование тетраоксоанионов Tс(VI) в органических растворителях*

$TcO_4^{2-}$  ионы весьма чувствительны к воде. дс-полярографическое и контролируемое потенциальное калориметрическое восстановление  $TcO_4^-$  до Tс (V) в органической фазе от восстановления в водном растворе, заключается не только в отрицательном значении  $E_{1/2}$ : в водном растворе:  $E_{1/2} = -0,84$  V; в ацетонитриле, в диметилсульфоксиде, в диметилацетоамиде до  $TcO_4^{2-}$ :  $E_{1/2} = -1,74$  V;  $E_{1/2} = -1,86$  V;  $E_{1/2} = -1,78$  V, соответственно, но и изменением электродного процесса на одноэлектронное перемещение. Kissel., Feldberg [19] доказали, что в щелочной среде в присутствии желатина  $TcO_4^-$  электрохимически восстанавливается до  $TcO_4^{2-}$ , дальнейшее восстановление до пятивалентного состояния блокируется желатином.

В апротонных органических растворителях технетат – ионы стабилизируются благодаря отсутствию  $H^+$  – ионов. Более того, стабилизация может привести к образованию нерастворимых солей тетраметиламмония.

Отрицательное увеличение  $E_{1/2}$  на 1000 mV в ацетонитриле, в диметилсульфоксиде, в диметилацетоамиде демонстрирует, что а) органические растворители препятствуют электрохимическому восстановлению деполяризаторов, б) отрицательное увеличение  $E_{1/2}$  из-за низких значений диэлектрических постоянных органических растворителей и изменением активности деполяризаторов [20].

## Tc (V)

Технеций (V) образуется в результате двухэлектронного восстановления пертехнетат-иона:  $TcO_4^{2-} + 2e^- \longrightarrow 2Tc(V)$ . Tc(V) весьма неустойчив и тотчас же диспропорционирует по схеме:  $3Tc(V) \rightarrow Tc(VII) + 2Tc(IV)$ .

Colton et. al. [21] обнаружили, что в 0,1 М КОН протекает следующий процесс:  $TcO_4^- + e^- \rightleftharpoons TcO_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Tc(IV)$ . Miller, Kelley, Thomson [22] получили те же самые значения  $E$  ( $0,57 \pm 0,03$  В) в 0,1 М NaOH, в щелочном растворе KCl и  $NH_4Cl$ , и при pH=10 в боратном буфере.

Astheimer и Schwochau [23] изучили восстановительный потенциал в растворах: 0,1 М, 0,5 М, 1 М NaOH и LiCl. До тех пор пока результирующий потенциал зависит от ионной силы раствора, потенциалы LiCl и NaOH – одинаковые.

Russel и Cash [24] так же обнаружили, что восстановительный потенциал реакции,  $TcO_4^{2-} + 2e^- \longrightarrow 2Tc(V)$ , не зависит от pH раствора.

Эти исследования показали, что не  $H^+$  участвуют в 2 – х электронном восстановлении  $TcO_4^{2-}$  в нейтральной и щелочной среде. На данный момент нет четкого подтверждения того, что  $Tc^V$  является химической формой при электрохимическом восстановлении  $TcO_4^{2-}$ , т.к.  $Tc^V$  не является стабильным, и быстро диспропорционирует.

В работе [25] Rard рассчитал окислительно-восстановительный потенциал пары  $TcO_4^- / Tc^V$ :  $E^0$  (298,15 К) = – ( $0,60 \pm 0,05$ ) В. Впоследствии верность расчета была подтверждена [26].

Так как Tc (V) неустойчив, и отсутствуют точные расчеты значений степени гидролиза Tc (V) в нейтральных и щелочных средах, точное значение энергии Гиббса образования для Tc (V) так же отсутствует [26].

В общем, в кислотно-основной химии Tc (V) в некомплексующих средах на данный момент существует много «белых пятен».

Литературный анализ показал отсутствие данных о поведении Tc(V) в органической фазе. Но это не говорит о том, что Tc в органической фазе ведет себя точно так же и в неорганике. Имеющиеся данные показывают нам, что с высокой вероятностью Tc (V) может стабилизироваться в органической фазе вследствие «затормаживания» процессов.

### Tc (IV) и оксиды Tc (IV)

В восстановительной среде Tc (IV) – самое важное восстановленное состояние технеция. Поскольку растворимость  $TcO_2 \cdot H_2O$  не зависит от pH раствора, очевидно, что незаряженные ионные формы Tc (IV) преобладают в некомплексобразующих средах с pH=3~10. Объективно установлено, что  $TcO(OH)_2$  является главной формой существования Tc (IV) в водных растворах с низкой ионной силой и pH= 3~10 [27,28].

Окислительно-восстановительный потенциал пары реакции:  

$$TcO_4^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow TcO(OH)_2 + H_2O$$
 равен  $(0,579 \pm 0,016)$  В [26].

$TcO_2$  - наиболее важное и устойчивое соединение Tc (IV), представляющее собой парамагнитный порошок черного цвета с плотностью  $6,9 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  и обладающее следующими термодинамическими параметрами:  $-\Delta H_{обр.}^0 = (457,8 \pm 11,7) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  [29];  $S_{обр.}^0 = (50 \pm 4) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  [30];  $-\Delta G_{обр.}^0 = (401,8 \pm 11,8) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  [30]. Кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами решетки:  $a = (5,6872 \pm 0,0012) \text{ \AA}$ ,  $b = (4,7635 \pm 0,0014) \text{ \AA}$ ,  $c = (5,9195 \pm 0,0012) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 120^\circ$  [31]. Методом EXAFS установлено, что в структуре  $TcO_2$  расстояние Tc–Tc равно  $2,61 \text{ \AA}$  и Tc – O =  $1,98 \text{ \AA}$  [32].

$TcO_2$  вполне устойчивое на воздухе при комнатной температуре соединение. В деаэрированных нейтральных и кислых водных растворах оно остается устойчивым; напротив, в аэрированном водном растворе наблюдается быстрое окисление  $Tc^{IV}O_2$  с его последующим растворением со скоростью  $\sim 1 \text{ (масс)\%}$  за 10 дней с образованием  $Tc^{VII}O_4^-$  [33].

Диоксид технеция(IV) имеет две формы – негидратированную ( $\text{TcO}_2$ ) и гидратированную ( $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Из-за недостаточности информации о форме присутствия Tc в гидратированном оксиде наиболее надежным значением числа гидратации,  $x$ , для термодинамических расчетов принято 1,6 [34].

На практике большое значение имеют только Tc (VII) и Tc (IV), которые могут существовать в азотнокислом растворе и определять распределение Tc между органической и водной фазами, и, следовательно, миграцию Tc по технологической схеме.

В то же время промежуточные формы Tc(V) и Tc(VI), неустойчивые и реакционноспособные, играют существенную роль в механизме и кинетике окислительно-восстановительных реакций с участием ионов Tc.

Причин тому много: 1) исключительная возможность технеция (VI) образовывать устойчивые нитридокомплексы, образующиеся при взаимодействии восстановленных форм технеция с азид – ионами в кислой среде и дальнейшее их осаждение органическими катионами, 2) замедление восстановления технеция (VII) в присутствии органических катионов, 3) стабилизация технетат – иона в органических растворителях [14].

### Химия нитридокомплексов технеция

Исключительная стабильность связи  $\text{Tc} \equiv \text{N}$  позволила получить нитридокомплексы технеция с большим разнообразием лигандов [35 – 38].

Наиболее часто используемым стартовым материалом для реакций обмена лигандов является  $\text{R}[\text{TcNX}_4]$  ( $\text{R} = \text{AsPh}_4$  или  $\text{NBu}_4$   $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ).  $\text{R}[\text{TcNCl}_4]$  с высоким выходом получили в результате взаимодействия пертехнетата с азидом натрия в присутствие концентрированной галогеноводородной кислоты и дальнейшим осаждением под действием органического катиона [39].  $[\text{Tc}^{\text{VI}}\text{N}]^{3+}$  легко восстанавливается, и в результате реакции замещения

$R[TcNX_4]$  с лигандами – восстановителями, например, тиолами и фосфинами, образуются комплексы, содержащие  $[Tc^{VI}N]^{2+}$ . Нитридолиганд,  $N^{3-}$ , изоэлектронен с оксолигандом,  $O^{2-}$ . Оба лиганда являются сильными  $\pi$ -электронными донорами, эффективно стабилизирующими переходные металлы в высших степенях окисления. Следует отметить, что  $[Tc^{VI}N]^{2+}$  изоэлектронен стабильному  $[Tc^{VO}]^{3+}$ .

Свойства  $Cs_2[Tc^{VI}NCl_5]$  и его оксоаналога  $Cs_2[Tc^{VO}Cl_5]$  весьма различны.

Так, равновесие  $[TcOCl_4]^- + Cl^- \leftrightarrow [TcOCl_5]^{2-}$ , устанавливаясь в конц. соляной к-те, смещено в сторону образования  $[TcOCl_4]^-$ , [40], в то время как равновесие ( $[TcNCl_4]^- + Cl^- \leftrightarrow [TcNCl_5]^{2-}$ ) по данным ЭПР исследований смещено полностью в сторону  $[TcNCl_4]^-$  [41]. Оказывается, что анион  $[Tc^{VI}NCl_5]^{2-}$  существует только в твердом состоянии, когда дополнительный хлоро-лиганд в транс-положении к нитриднему азоту приводит к смещению  $Tc=N$  полосы к  $1027\text{ см}^{-1}$  в  $Cs_2[TcNCl_5]$  в сравнении с  $1076\text{ см}^{-1}$  в  $(Ph_4As)[TcNCl_4]$ .

Исследования ЭПР показали, что даже в растворах, содержащих значительные концентрации хлорид-ионов, координационное положение транс – относительно нитридолиганда или занимает молекула растворителя (воды - в водных растворах), или остается вакантным [42]. В интервале концентраций соляной кислоты 5 – 11,3 М растворы  $Cs_2[Tc^{VI}NCl_5]$  содержат только  $[TcNCl_4]^-$  ( $\lambda_{max}=398\text{ нм}$ ). При  $[HCl] = 0,5\text{ М}$  в растворе образуется розовый комплекс ( $\lambda_{max}=540\text{ нм}$ ). В результате растворения  $Cs_2[Tc^{VI}NCl_5]$  в 1,25 М соляной кислоте в растворе устанавливается равновесие между  $[TcNCl_4]^-$  и розовыми ионными формами. Добавление одного объема воды к твердому  $Cs_2[Tc^{VI}NCl_5]$ , с последующим добавлением двух объемов 5М соляной кислоты, приводит к образованию темно-синего комплекса ( $\lambda_{max}=558\text{ нм}$ ). Со временем при комнатной температуре происходит превращение окрашенных комплексов в  $[TcNCl_4]^-$ , при нагревании данный процесс

ускоряется. ЭПР исследования и измерения магнитной восприимчивости по методу Эванса показали, что окрашенные комплексы, и розовые и синие, диамагнитны. Поведение  $\text{Cs}_2[\text{Tc}^{\text{VI}}\text{NCl}_5]$  в растворе соляной кислоты напоминает поведение парамагнитного иона,  $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ , в высококонцентрированном растворе  $\text{HCl}$  ( $>10$  моль/л), который при низких концентрациях соляной кислоты превращается в парамагнитный  $\mu$  – оксо – мостиковый димер  $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_8]^{4-}$  с дальнейшим превращением в диамагнитный ди –  $\mu$  – оксо – мостиковый  $[\text{Mo}_2\text{O}_4]$  [43]. Однако явных доказательств образования промежуточных парамагнитных  $\mu$  – оксо – мостиковых ионов нет.

Наибольшее различие между  $[\text{TcOCl}_4]^-$  и  $[\text{TcNCl}_4]^-$  заключается в поведении данных ионов в водных растворах:  $\text{Cs}_2[\text{TcOCl}_5]$  при растворении в воде быстро диспропорционирует на  $\text{TcO}_4^-$  и  $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [44]. В отличие от этого,

При растворении  $\text{Cs}_2[\text{Tc}^{\text{VI}}\text{NCl}_5]$  в воде вначале наблюдается окрашивание раствора в оранжевый цвет, которое впоследствии меняется на коричнево – фиолетовое, и наблюдается осаждение нитридотехнециевой кислоты [45]. В ИК-спектре осадка имеется два пика:  $1054$  ( $\text{Tc}\equiv\text{N}$ ) и  $708\text{ см}^{-1}$  ( $\text{Tc}-\text{O}-\text{Tc}$ ), и не проявляется ни одного пика, который можно было бы отнести к  $\text{Tc}=\text{O}$  связи. После высушивания осадка в вакуумном эксикаторе в присутствии твердого  $\text{KOH}$  проведен анализ, установивший формулу –  $[\text{TcN}(\text{OH})_3]$ . Вероятнее всего, нитридотехнециевая(VI) кислота является полимерной и ее формулу следует писать так:  $[\text{TcN}(\text{OH})_3]_n$ . Пик при  $708\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре указывает на присутствие  $\text{Tc}-\text{O}-\text{Tc}$  мостиков, поэтому нитридотехнециевую кислоту предложено считать гидратом, содержащим мостиковые  $\text{O}$  – группы.

$[\text{TcN}(\text{OH})_3]_n$  легко растворяется в соляной кислоте, добавление  $\text{AsPh}_4\text{Cl}$  к данному раствору приводит к осаждению  $\text{AsPh}_4[\text{TcNCl}_4]$ . Если  $[\text{TcN}(\text{OH})_n]$



смешать с раствором КОН и вновь добавить HCl, то вновь образуется  $[\text{TcNCl}_4]^-$ .

Нитридоокси кислоты уникальны, и известны только для Os.  $[\text{Os}^{\text{VIII}}(\text{N})\text{O}_3\text{H}]$  подобно  $[\text{TcN}(\text{OH})_n]$  устойчива к гидролизу [46], но не является полимерной кислотой [47,48].

Осмиевые соли,  $\text{M}[\text{Os}^{\text{VIII}}(\text{N})\text{O}_3]$ , хорошо известны, они восстанавливаются соляной кислотой до  $\text{Os}^{\text{VI}}$  с образованием,  $[\text{OsNCl}_4]^-$ .

Соли анионов  $[\text{Re}^{\text{VII}}(\text{N})\text{O}_3]^{2-}$  и  $[\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{N})\text{O}_3]^{3-}$ ; также были синтезированы, но они быстро разлагаются водой с образованием аммиака. Обычно связи  $\text{M}\equiv\text{N}$  чувствительны к гидролизу [46]. Связи  $\text{Tc}\equiv\text{N}$  и  $\text{Os}\equiv\text{N}$  совершенно уникальны в этом отношении за счет их устойчивости.

Свежеосажденная холодной водой  $[\text{TcN}(\text{OH})_n]$  хорошо растворима в органических и неорганических кислотах, что позволяет получить  $\text{TcN}$ -координационные комплексы с разнообразными лигандами, избежав конкуренции за координационно-ненасыщенные позиции со стороны сильно мешающих хлорид – ионов [49].

ЭПР спектр  $2 \cdot 10^3$  М раствора  $\text{Cs}_2[\text{TcNCl}_5]$  в 50% - ной фтороводородной кислоте показал присутствие следующих ионов:  $[\text{TcNF}_4]^-$ ,  $[\text{TcNCl}_4]^-$ , а так же смешано-лигандных  $[\text{TcNF}_3\text{Cl}]^-$ ,  $[\text{TcNF}_2\text{Cl}_2]^-$ ,  $[\text{TcNFCl}_3]^-$ . Добавление одного эквивалента  $\text{AgF}$  (образующийся  $\text{AgCl}$  удаляют центрифугированием) приводит к исчезновению пиков,  $[\text{TcNCl}_4]^-$  и  $[\text{TcNFCl}_3]^-$ , на спектре. При добавлении трех эквивалентов  $\text{AgF}$  спектр содержит два пика,  $[\text{TcNF}_4]^-$  и  $[\text{TcNF}_3\text{Cl}]^-$ . При пяти эквивалентах  $\text{AgF}$  спектр содержит единственный пик,  $[\text{TcNF}_4]^-$ . Следует отметить, что раствор  $2 \cdot 10^3$  М  $\text{Cs}_2[\text{TcNCl}_5]$  в концентрированной бромоводородной кислоте дает на спектрограмме только один пик, соответствующий  $[\text{TcNBr}_4]^-$ .  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствор  $[\text{TcN}(\text{OH})_3]_n$  в 50%-ной фтороводородной кислоте так же обнаруживает единственный пик,  $[\text{TcNF}_4]^-$ . добавление к раствору соляной кислоты –  $[\text{TcNCl}_4]^-$ . Добавление  $\text{KF}$  к  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствору  $[\text{TcN}(\text{OH})_3]_n$  в 50%-ной фтороводородной кислоте приводит к

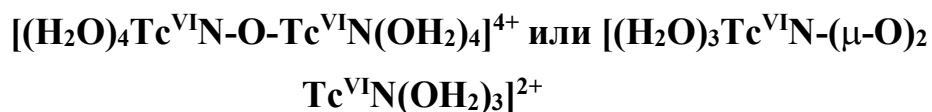
исчезновению ЭПР сигнала, возможно, из-за образования фторомостиковых димерных или полимерных форм. Подобным образом,  $\text{Cs}_2[\text{TcNCl}_5]$  в растворе 10 М KF не обнаруживает ЭПР сигнала.

Как  $\text{Cs}_2[\text{TcNCl}_5]$ , так и  $[\text{TcN}(\text{OH})_3]_n$  быстро растворяются в цианиде калия, образуется желтый раствор, не дающий ЭПР сигналов [50]. Добавление  $\text{AsPh}_4\text{Cl}$  позволяет изолировать  $(\text{AsPh}_4)_2[\text{TcN}(\text{CN})_4(\text{OH}_2)] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  с хорошим выходом. Рентгеноструктурный анализ установил, что комплекс  $\text{Tc}^{\text{V}}$  содержит исключительно длинную транс- $\text{NTc-OH}_2$  связь (2,559(9)Å). Добавление концентрированной соляной кислоты к желтому  $\text{Cs}_2[\text{TcNCl}_5]$  или  $[\text{TcN}(\text{OH})_3]_n$  цианидному раствору дает интенсивное пурпурное окрашивание раствора. ЭПР спектр данного раствора показывает присутствие трех ионных форм  $\text{Tc}^{\text{VI}}$ :  $[\text{TcNCl}_4]^-$ ,  $[\text{TcNCl}_3(\text{CN})]^-$ ,  $[\text{TcNCl}_2(\text{CN})_2]^-$ . Со временем две циано ионные формы превращаются в  $[\text{TcNCl}_4]^-$ . Эти результаты показывают, что  $[\text{TcN}]^{3+}$  может окислять  $[\text{TcN}]^{2+}$  в присутствии соляной кислоты. Окисление  $[\text{Tc}^{\text{V}}\text{N}(\text{CN})_4(\text{OH}_2)]^{2-}$  до  $\text{Tc}^{\text{VI}}$  протекает на стадии замещения цианолиганда на хлоридлиганд.

П – толуенсульфоновая кислота (HPTS) широко использовалась, как сильная кислота и неактивная восстановительная среда со слабым координационным взаимодействием, при исследовании гидратированных ионов молибдена [51]. Растворение нитридотехнециевой кислоты в 1 М п – толуенсульфоновой кислоте приводит к образованию раствора желтого цвета. Используя электрофорез на бумаге (с 0,5 М HPTS в качестве *поддерживающего электролита*) было установлено, что при растворении нитридотехнециевой кислоты (VI) в 0,5 М п – толуенсульфоновой кислоте в растворе присутствуют только катионы (акванитридотехнетат катионы), а анионы и нейтральные формы отсутствуют. Раствор  $\text{Cs}_2[\text{Tc}^{\text{VI}}\text{NCl}_5]$  в 1М HPTS окрашен в пурпурно-красный цвет и при электрофорезе на бумаге (в 0,5 М HPTS) в результате диссоциации образуются желто-коричневые катионные

формы. Отсутствие  $TcO_4^-$  означает, что диспропорционирование  $Tc^{VII}$  не происходит.

**Структура акванитридотехнетат катиона:**



Структура  $[NTc^{VI}-O-Tc^{VI}N]^{4+}$  была установлена рентгеноструктурным анализом в циклическом тетрамерном  $(AsPh_4)_4[Tc_4N_4(O)_2(ox)_6]$  ( $ox$ =оксалат).

$(AsPh_4)_4[Tc_4N_4(O)_2(ox)_6]$  был приготовлен путем взаимодействия раствора щавелевой кислоты и  $(AsPh_4)_4[TcNCl_4]$  в ацетоне [52].  $[Tc_4N_4(O)_2(ox)_6]^{4-}$  обладает центральной симметрией и состоит из двух фрагментов  $[(ox)TcN-O-TcN(ox)]$ , соединенных двумя квадридентатными оксалат лигандами.

$[NTc^{VI}-O-Tc^{VI}N]^{4+}$  является «азотным аналогом»  $[OTc^{VI}-O-Tc^{VI}O]^{4+}$ , однако, если образование  $[OTc^{VI}-O-Tc^{VI}O]^{4+}$  характерно для ряда переходных металлов, то  $[Tc_4N_4(O)_2(ox)_6]^{4-}$  - единственный пример  $[NM-O-MN]^{n+}$ .

*Образование акванитридотехнетат катиона в слабокоординирующих средах имеет особое значение, поскольку Tc – единственный переходный металл, представляющий подлинную катионную акванитридную химию.* Отметим, что помимо исключительного фундаментального значения в неорганической химии Tc, развитие химии этой ионной формы может привести к созданию новых методов выделения Tc из растворов (например на катионитах).

$[TcOCl_4]^-$  быстро диспропорционирует в водных растворах, образуя  $TcO_4^-$  и нерастворимый  $TcO_2 \cdot nH_2O$ , нежелательный «термодинамический провал» в химии водных растворов Tc. Бальдас с соавторами находит удивительным тот факт, что можно провести растворение  $Cs_2[Tc^VOCl_5]$  в 1М НPTS без осаждения, при этом образуется коричневый раствор. Используя метод электрофореза на бумаге (0,5 М НPTS) было установлено присутствие  $TcO_4^-$  и одной катионной формы Tc, и отсутствие нейтральных форм.

При растворении  $\text{Cs}_2[\text{TcNCl}_5]$  в 10% – растворе пероксида водорода образуется раствор желтого цвета, который при медленном испарении при комнатной температуре в вакуумном эксикаторе в присутствии твердого KOH осаждается в виде желто-оранжевых кристаллов,  $\text{Cs}_2[\text{TcN}(\text{O}_2)_2\text{Cl}]$  [53]. Рентгеноструктурный анализ показал, что  $\text{Cs}_2[\text{TcN}(\text{O}_2)_2\text{Cl}]$  – пентагональная пирамида с нитридолигандом в вершине ( $\text{Tc}\equiv\text{N}$ , 1,63(2)Å). Пероксо лиганды располагаются по бокам пирамиды с длиной O – O: 1,41(2) и 1,46(2) Å. И.К. спектр  $\text{Cs}_2[\text{TcN}(\text{O}_2)_2\text{Cl}]$  показывает пики при 1063 ( $\text{Tc}\equiv\text{N}$ ), 910 и 894 (O–O), 657 ( $\text{Tc}(\text{O}_2)$ )  $\text{cm}^{-1}$ . При нагревании кристаллы  $\text{Cs}_2[\text{TcN}(\text{O}_2)_2\text{Cl}]$  начинают растрескиваться ( $t=110^\circ\text{C}$ ) и взрываться ( $t=160^\circ\text{C}$ ).

$\text{Cs}_2[\text{TcN}(\text{O}_2)_2\text{Cl}]$  хорошо растворимы в воде и концентрированной соляной кислоте, восстанавливаясь образует  $[\text{TcNCl}_4]^-$ . Нитридотехнециевая кислота (VI), растворяясь в 10% – растворе пероксида водорода, образует раствор желтого цвета. При испарении происходит разрушение окрашенных комплексов. Раствор может быть использован для приготовления пероксокомплексов, содержащих такие лиганды, как оксалат или 2,2' – бипиридин.

Выведение нитридопероксо комплекса из реакционной системы приводит к быстрому окислению пероксидом водорода соединений Tc до  $\text{TcO}_4^-$ . Растворение  $\text{Cs}_2[\text{Tc}^{\text{V}}\text{OCl}_5]$  в 10% – растворе пероксида водорода привело только к изолированию  $\text{Cs}[\text{TcO}_4]$ .

Образование  $\text{Tc}^{\text{VII}}$  нитридопероксо комплексов имеет очень большое значение, т.к.  $\text{Cs}_2[\text{TcN}(\text{O}_2)_2\text{Cl}]$  – первый пример нитридопероксо комплекса переходного металла, а так же металла в степени окисления +7.

И нитридотехнециевая кислота (IV) и  $\text{Cs}_2[\text{Tc}^{\text{VI}}\text{NCl}_5]$  отражают важность и многогранность интермедиатов во всесторонней химии.

Образование акванитридотехнетат катиона и  $\text{Tc}^{\text{VII}}$  нитридопероксо комплексов не имеет аналога в нитридохимии переходных металлов, и подчеркивает стабильность связи  $\text{Tc}\equiv\text{N}$ .

## Аналитическая химия технеция

Технеций – d-переходный элемент, типичный комплексообразователь. Эти свойства используются в качественном и количественном определении элемента, идентификации его соединений и степеней окисления. Особенно важно это для определения технеция в растворах, содержащих посторонние радионуклиды, в частности в ЖРО и в технологических растворах заводов по переработке ОЯТ, когда высокий радиационный фон раствора делает определение Тс по радиоактивности невозможным. Поскольку в ряде работ отмечалось образование окрашенных комплексов Тс, в нашей работе мы уделили особенное внимание получению спектральных характеристик различных химических форм Тс, образование которых потенциально возможно в растворах ОЯТ.

В дипломной работе для идентификации и дальнейшего изучения физико – химических свойств неустойчивых форм Тс был применен спектрофотометрический анализ, в основе которого легло исследование окислительно – восстановительной реакции между перекисью водорода и Тс (IV) в растворе концентрированной серной кислоты (использованной для стабилизации неустойчивых форм Тс).

Из экспериментальных и квантохимических расчетов известно, что Тс (VII) в виде  $TcO_4^-$  - иона имеет  $d^0$  - конфигурацию и большую величину энергетической щели, поэтому его спектр полностью локализован в УФ – области.

Соединения технеция в степенях окисления ниже +7 окрашенные. Эта окраска определена энергией расщепления d – орбиталей атома технеция. Интенсивность и длины волн изменяются в зависимости от природы лиганда и степени окисления технеция.

Все комплексы Тс (IV) с оксо - и нитратными лигандами окрашены в коричневый цвет. Комплексы Тс (V) – красный. Комплексы Тс (VI) - фиолетово- синий, а с лигандом  $N\equiv$  образует бесцветный комплекс.

Проведенный анализ литературы показал, что малоизученная на данный момент химия валентных форм Тс (V и VI) вероятно является одной из главных причин проблемы “Тс в PUREX процессе”.

Проблема усугубляется еще и тем, что данный вопрос практически не освещен в научной литературе.

### Система $Np - Tc - N_2H_4 - HNO_3$

Основными химическими формами Тс в ОЯТ считаются  $UO_2(TcO_4)_2 \cdot nH_2O$ ,  $Pu(TcO_4)_4 \cdot nH_2O$  и  $ZrO(TcO_4)_2 \cdot nH_2O$ ,  $NpO_2(TcO_4)_2 \cdot nH_2O$ , а так же их смешанные комплексы с добавлением нитрат – лигандов в структуру [54].

В PUREX процессе контролирование потока Np осуществляется посредством окислительно – восстановительных реакций Np с гидразином. Вследствие наличия у Np нескольких окислительных состояний, управление потоком Np оказывается весьма проблематичным [55].

Необходимо отметить, что «проблема Np» была успешно решена только на заводе РТ – 1 (Россия): нептуний максимально полно экстрагируется на первом урановом цикле, а затем выводится в отдельный поток на аффинажных операциях [56].

Но ряд вопросов по Np остался недостаточно освещенным, а именно взаимное поведение Тс и Np.

Авторами работы [57] посредством спектрофотометрического анализа было установлено, что в водных растворах отсутствует комплексообразование между  $NpO_2^+$  – и  $TcO_4^-$  – ионами, однако хотя монокристаллов соединений Np(V) и Тс(VII) получить не удалось, для Np(VI) и Тс(VII) рентгеноструктурный анализ кристалла показал: присутствие ионов Тс (VII) в

координационной сфере Np (VI) – в данной системе наблюдается не внешнесферное комплексообразование, а внутрисферное.

Нам не удалось найти литературных данных о совместном поведении окислительных состояний Tc (V и VI) и Np в доступной литературе.

О поведении нептуния известно, что Np (VI) очень быстро восстанавливается гидразином до Np (V), который в свою очередь очень медленно восстанавливается гидразином до Np (IV) в отсутствие технеция в азотной кислоте [1].

Остается открытым вопрос, что будет происходить с этой системой, если в ней будет присутствовать Tc. На этот вопрос важно знать ответ, поскольку Tc и Np являются одними из ключевых элементов PUREX процесса.

Поэтому одной из целей моей дипломной работы стала демонстрация процессов протекающих в системе:  $\text{Np} - \text{Tc} - \text{N}_2\text{H}_4 - \text{HNO}_3$ .

Таким образом, малоизученная на данный момент химия валентных форм Tc (V и VI) вероятно является одной из главных причин нерешенной проблемы “Tc в PUREX процессе”.

Подведем промежуточные итоги.

Проблема “Tc в PUREX процессе” заключается в том, что в неводной среде – органической фазе – на этапе восстановительного разделения урана и плутония наблюдается образование фиолетового раствора. Это явление можно объяснить тем, что процессы окисления и диспропорционирования Tc (V и VI) в неводной среде в значительной степени замедляются: наблюдается относительная стабилизация во времени различных по своей природе комплексов Tc (V и VI).

Данный вопрос практически не освещен в научной литературе. Существует большое количество различающихся точек зрения относительно интерпретации и анализа спектров растворов технеция в УФ и видимой



области, что не позволяет в ряде случаев провести однозначное отнесение пиков к тем или иным формам Тс.

**Закономерности формирования кристаллических структур  
однократно- и двукратнопротонированных азотистых гетероциклов  
пуринового ряда с тетраэдрическими анионами**

Новиков Антон Петрович

**ВВЕДЕНИЕ:**

В последние годы смертность от онкологических заболеваний составляет значительную долю от общей смертности людей. Для снижения этих характеристик и увеличения эффективности борьбы со злокачественными опухолями, разрабатываются новые клинические процедуры лечения рака, в том числе радиодиагностики и радиотерапии на основе радионуклидов, используемых в ядерной медицине [1]. Одними из самых распространённых препаратов для терапевтических и диагностических целей являются препараты на основе  $^{188}\text{Re}$  и на основе перренат-иона. Перренат-ион доступен от генератора  $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ , что открывает возможности его применения в клинических центрах, не имеющих собственных ускорителей-циклотронов.

В настоящее время разрабатываются транспортные молекулы для доставки перренат-аниона в клетки различных органов и тканей. Нейтральные хосты сложного строения на основе азотистых оснований с внутренними полостями могут быть перспективными транспортными молекулами в случае их эффективного связывания с  $\text{ReO}_4^-$  [2]. Молекулы азотистых гетероциклов пуринового ряда, производных пурина, являются важными простейшими молекулярными компонентами при моделировании создания подобных хостов для перренат-аниона.

Аденин относится к группе соединений – производных цитокининов, пуриновых нуклеотидных оснований, и является одним из предшественников нуклеотидов РНК, АТФ и ДНК, наряду с гуанином, тиминном, урацилом и цитозином [3–6]. Эта органическая группа идентифицируется по активности относительно клеток, инфицированных вирусом иммунодефицита человека

(ВИЧ), и известна как клеточная мишень для многих цитотоксических противораковых агентов в течение нескольких десятилетий [7].

Хотя водородные связи классифицируются в химии как слабые, они очень важны как для формирования структур в твердых соединениях, так и в протекании основных жизненно важных органических реакций, например ферментативных. Что касается гибридных соединений, содержащих органические и неорганические компоненты, эти связи отвечают за размерность и стабилизацию кристаллической структуры.

Электронейтральная молекула аденина содержит пять атомов азота, один из которых входит в аминогруппу, а остальные в пяти- и шестичленные кольца, причем атом азота пятичленного кольца, находящийся в *транс*положении к аминогруппе, протонирован (рис. 1). Взаимодействие неорганических кислот с молекулами аденина приводит к образованию гибридных соединений, таких как сульфат адениния [8], гидрат гемисульфата адениния [9], динитрат адениния [10], фосфат адениния [11], гидрат диперхлората адениния [12] и бис(гидросульфат) сульфат бис(адениния) [13] и других, которые также рассмотрены в данной выпускной работе.

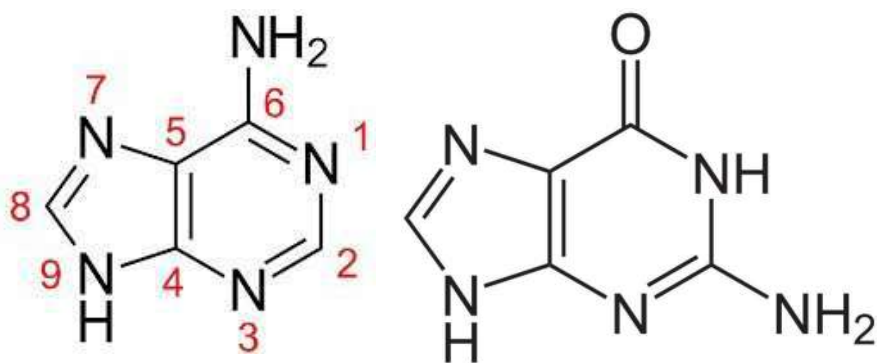


Рис. 1. Схема молекулы аденина(слева) и гуанина(справа).

## 1.1 Однозарядный катион и двухзарядный тетраэдрический анион

### 1.1.1 Дигидрат селената бис(адениния)

Работа Хассена с соавторами [14] посвящена исследованиям термических свойств и колебательных спектров нового органического селената амина; а именно дигидрата селената бис(адениния),  $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_5]_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Структурная часть работы Хассена связана с экспериментальной работой, которая включает химическое приготовление и исследование структурных особенностей. Проведены термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) в температурном диапазоне между 27 и 500 °C. Также представлен инфракрасный спектр и спектр комбинационного рассеяния дигидрата селената бис(адениния) в частотных диапазонах 400–4000 и 300–1600  $\text{cm}^{-1}$  соответственно.

Монокристаллы  $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_5]_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  были выращены методом медленного испарения при комнатной температуре. Аденин (1 ммоль), растворенный в воде (100 мл), медленно добавляли при перемешивании селеновой кислоты (0,5 ммоль) и хорошо перемешивали, используя магнитную мешалку, чтобы обеспечить однородную концентрацию во всем объеме раствора. Бесцветные прозрачные кристаллы в форме параллелепипеда начали формироваться через несколько дней.

Дигидрат селената бис(адениния) кристаллизуется в триклинной сингонии, в пространственной группе  $P-1$ , с параметрами решетки:  $a = 7.804(5)$  Å;  $b = 9.686(5)$  Å;  $c = 11.771(5)$  Å;  $\alpha = 84.421(5)$ ,  $\beta = 77.556(5)$ ,  $\gamma = 81.186(5)^\circ$   $V = 856.7(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Асимметричное звено данного соединения показано на рис. 2. Оно состоит из двух кристаллографически независимых катионов адениния, двух молекул воды и одного селенат-аниона.

В структуре можно выделить слои, параллельные плоскости (110) (рис. 3) [15]. Эти слои образованы пересечением двух типов цепочек. Первый состоит из неорганических анионов, а второй состоит из протонированных органических групп.

Обычно в соединениях такого типа селенатные группы и молекулы воды связаны четырьмя неэквивалентными водородными связями  $O(W)-H \cdots O(T)$  с расстояниями  $O(W) \cdots O(T)$  в диапазоне 2.841(4)–2.892(5) Å, где «W» и «T» относятся к молекулам воды и анионам  $[SeO_4]^{2-}$  соответственно [16].

Эти четыре водородные связи образуют два различных графических мотива, обозначенных  $R^2_4(12)$ , образуя одномерные цепочки вдоль направления [10–1] (Рис. 4а) [16].

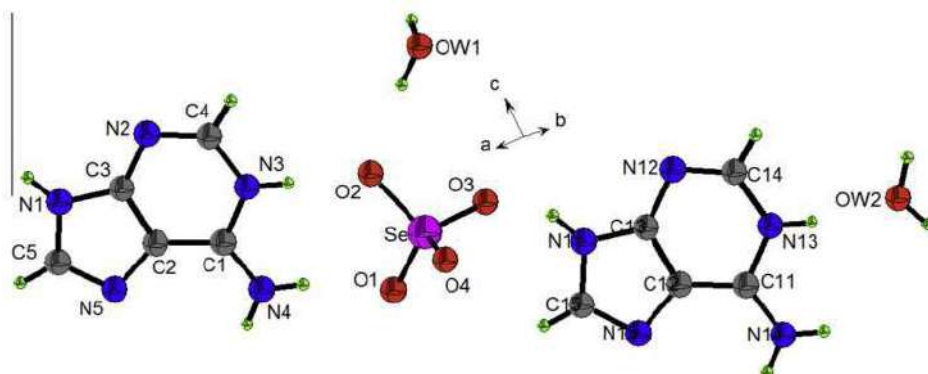


Рис. 2. Асимметричный фрагмент структуры  $[C_5H_6N_5]_2SeO_4 \cdot 2H_2O$ .

Органические группы связаны между собой четырьмя неэквивалентными водородными связями  $N-H \cdots N$  с длинами, лежащими в диапазоне 2.931(5)–2.958(4) Å. (Рис. 4б).

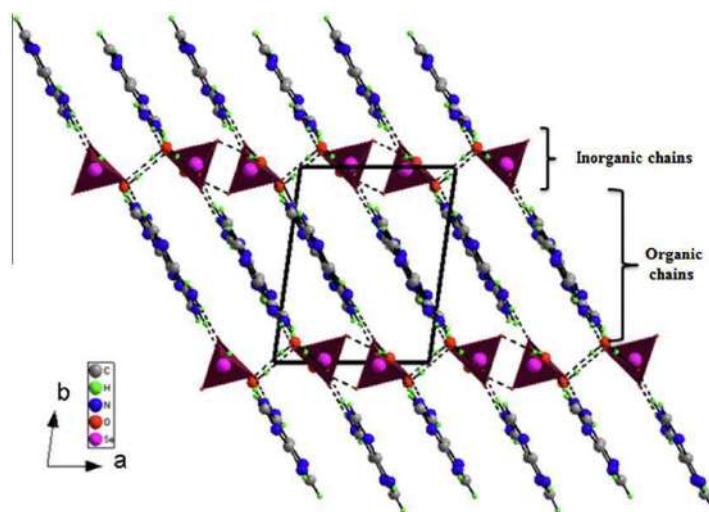


Рис. 3. Кристаллическая упаковка  $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_5]_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в проекции вдоль оси  $c$ .

Пересечение органических и неорганических цепочек обеспечивается четырьмя водородными связями (Три  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}(\text{T})$  и одна  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}(\text{W})$ ), длины которых лежат в диапазоне 2.629(4)–2.749(4) Å (рис. 4с).

Что касается геометрии органических групп, длины связей  $\text{C}-\text{C}$  и  $\text{C}-\text{N}$  варьируются от 1.300(5) до 1.409(5) Å, углы  $\text{C}-\text{C}-\text{N}$ ,  $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{N}-\text{C}$  и  $\text{N}-\text{C}-\text{N}$  находятся в диапазоне от 105.3(3) до 130.3(2) °.

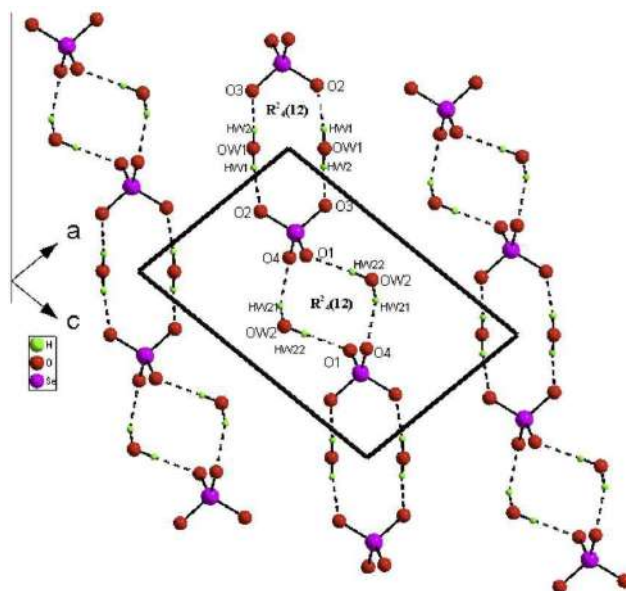


Рис. 4а. Проекция вдоль оси  $b$  неорганических фрагментов  $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_5]_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . (Н-связи представлены пунктирными линиями).

Пересечение органических и неорганических цепочек обеспечивается четырьмя водородными связями (Три  $N-H\cdots O(T)$  и одна  $N-H\cdots O(W)$ ), длины которых лежат в диапазоне 2.629(4)–2.749(4) Å (рис. 4с).

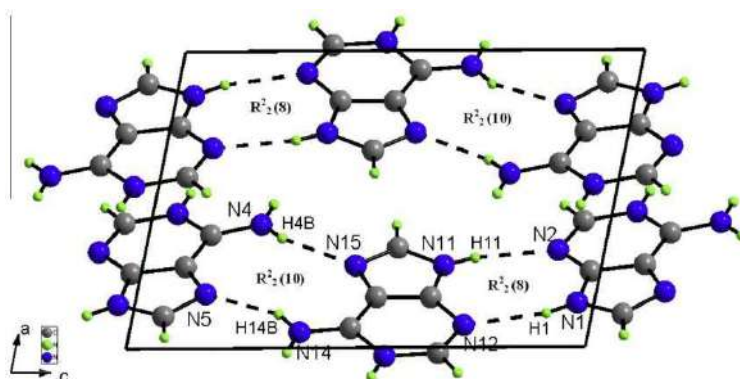


Рис. 4б. Водородные связи между органическими фрагментами в кристаллической структуре  $[C_5H_6N_5]_2SeO_4 \cdot 2H_2O$  (водородные связи представлены пунктирными линиями).

Тетраэдры  $SeO_4^{2-}$  искажены, при этом расстояния  $Se-O$  варьируются от 1.617(4) до 1.654(2) Å. Валентные углы  $O-Se-O$  изменяются от 108.19(2) до 111.24(2) ° [17]. Небольшая разница в длине связи  $Se-O$  обусловлена количеством и прочностью водородной связи. Атом кислорода O4 участвует в одной водородной связи, которая имеет самое короткое расстояние  $Se-O$ , и оно составляет 1.617(4) Å. Самые длинные расстояния  $Se-O$  соответствуют O1, O2 и O3. Каждый из этих атомов кислорода участвует в двух водородных связях, при этом расстояния связей  $Se-O$  составляют примерно 1.646(3), 1.654(2) и 1.624(3) Å соответственно. В работе [14] было предложено использовать различия в длинах связей, чтобы определить, какой O в связях  $N-H\cdots O$  и  $O-H\cdots O$  более ассоциирован. Также в работе Хассена было проведено термическое разложение прекурсоров, изученное с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), которые указывают на существование двух областей потери массы, соответствующих дегидратации и разложению  $[C_5H_6N_5]_2SeO_4 \cdot 2H_2O$ , соответственно.



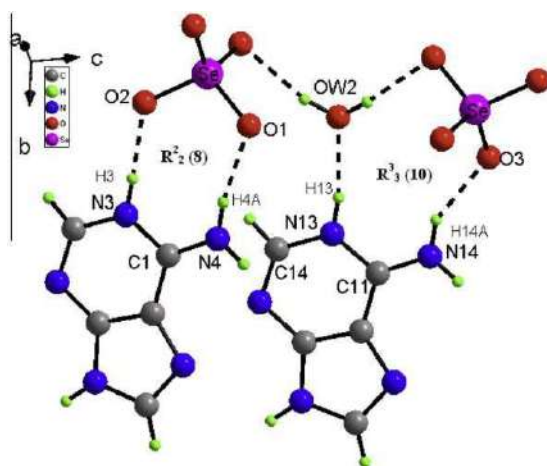


Рис. 4с. Водородные связи между органическими и неорганическими фрагментами в кристаллической структуре  $[C_5H_6N_5]_2SeO_4 \cdot 2H_2O$  (Н-связи представлены пунктирными линиями).

#### 1.1.2 Дигидрат гидрофосфата бис(адениния)

Кристаллическая и молекулярная дигидрата гидрофосфата бис(адениния) была определена в работе [18] с помощью монокристалльного автоматического рентгеновского дифрактометра.

Асимметричный фрагмент соединения представлен на рис. 5. Полученное в работе соединения кристаллизуется в триклинной сингонии и пространственной группе  $P-1$  при температуре 296К с параметрами  $a = 11.420(50)$ ,  $b = 11.670(50)$ ,  $c = 7.900(30)$  Å,  $\alpha = 75.90(10)$ ,  $\beta = 55.60(30)$ ,  $\gamma = 85.90(20)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 839.661$  Å<sup>3</sup>. Структура уточнена с  $R_1 = 0.115$ .

По мнению авторов азотистое основание протонируется по  $NH_2$ -группе. Однако атомы водорода в этой работе объективно локализованы не были. Проведенный нами анализ межатомных расстояний показал наличие коротких контактов  $N \cdots O$ , которые могут свидетельствовать о стандартном способе протонирования по атому азота N1 и N6 шестичленных колец. Кроме коротких контактов  $N \cdots O$  с фосфатной группой также в структуре присутствуют контакты с одной из двух молекул воды.

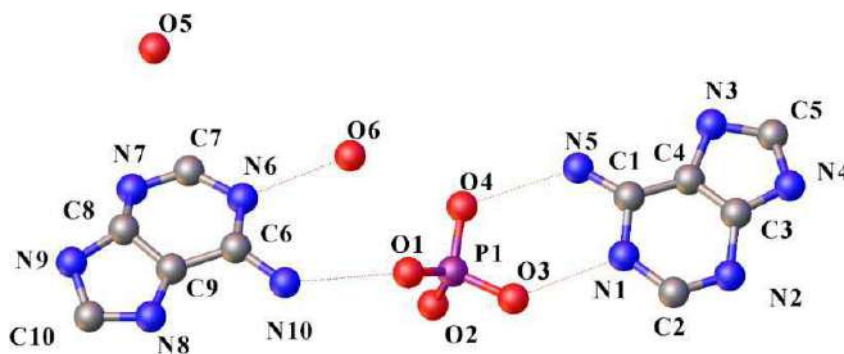


Рис. 5. Фрагмент структуры дигидрата гидрофосфата адениния.

### 1.1.3 Гидрат гидрофосфата бис(гуаниния)

Кристаллическая и молекулярная структура гидрата гидрофосфата бис(гуаниния) была определена в работе [19]. Монокристаллы соединения были получены из водного раствора азотистого основания и фосфорной кислоты.

Кристаллографические данные и некоторые физические параметры  $[2C_5H_6N_5O^+ \cdot HPO_4^{2-} \cdot 2.5H_2O]$ :  $M_r = 445.3$  г/моль, триклинная сингония, пространственная группа  $P-1$ ,  $a = 9.607(4)$ ,  $b = 10.221(4)$ ,  $c = 10.603(9)$  Å,  $\alpha = 84.5(1)$ ,  $\beta = 108.2(1)$ ,  $\gamma = 119.7(1)^\circ$ ,  $V = 856.9$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_x = 1.73$  мг м<sup>-3</sup>,  $T = 293$  К,  $R = 0.07$ .

Гидрат гидрофосфата бис(гуаниния) состоит из двух протонированных оснований гуанина, которые образуют сеть связанных водородными связями лент, идущих параллельно друг другу. Между этими лентами пролегают каналы, содержащие анион гидрофосфата и молекулы воды. Длины связей Р-О составляют 1.44(1)–1.47(1) Å.

Кристаллы  $2C_5H_6N_5O^+ \cdot HPO_4^{2-} \cdot 2.5H_2O$  получали при попытке кристаллизовать монофосфат 2'-дезоксигуанозина. Это соединение, по-видимому, диссоциировало, давая  $2C_5H_6N_5O^+ \cdot HPO_4^{2-} \cdot 2.5H_2O$ . Подобная диссоциация произошла во время попытки кристаллизовать АрТ, аденин-тимин динуклеозид монофосфат, когда образовалось соединение адениния, подобное настоящему соединению [18].

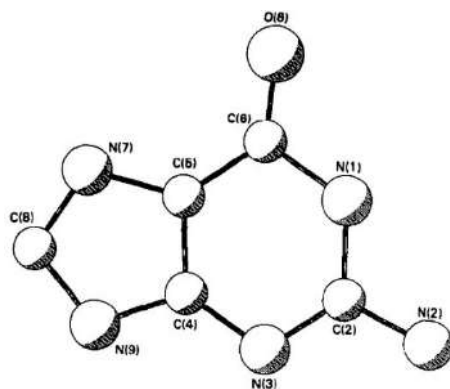


Рис. 6. Схема нумерации атомов в молекуле гуаниния в работе [19].

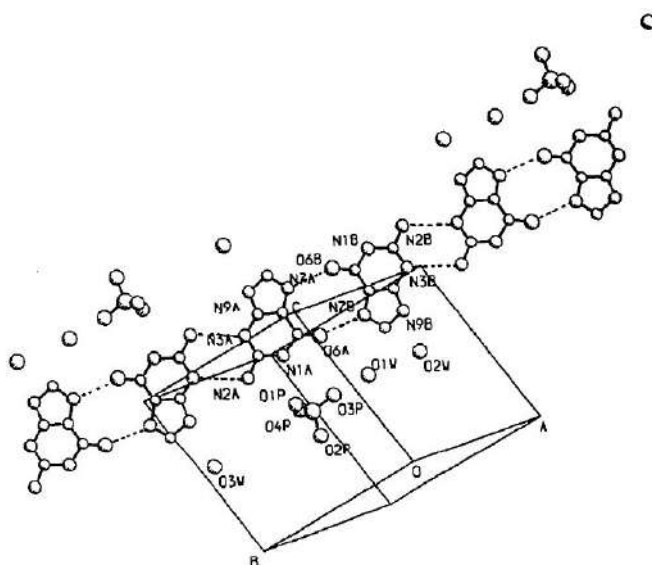


Рис. 7. Вид, показывающий ленту с водородными связями, образованную основаниями.

Схема нумерации атомов в молекуле гуаниния приведена на рис. 6. Два кристаллографически независимых катиона азотистых оснований имеют почти одинаковые длины связей и углы. Основания образуют ленты с водородными связями, как показано на рис. 7:  $N(2A) \cdots N(3A)$  3.03(2),  $N(2B) \cdots N(3B)$  3.01(2),  $N(7A) \cdots O(6B)$  2.69(2),  $N(7B) \cdots O(6A)$  2.71(2) Å. Есть еще несколько коротких контактов, включающих атомы азота оснований, атомы O фосфата и O(1W).  $N(1A) \cdots O(1P)$  2.75(2),  $N(9A) \cdots O(2P)$  2.66(2),  $N(9B) \cdots O(4P)$  2.65(2) и  $N(1B) \cdots O(1W)$  2.74(2) Å. Эти контакты, исходя из их длин и углов, в которых атомы водорода находятся в их расчетных положениях, можно смело считать Н-связями.

## 1.2. Двухзарядный катион и двух зарядный тетраэдрический анион

1.2.1 Сульфат адениния В статье Лангера В. и Хамла К. рассматривается структура сульфата адениния [8]. Кристаллическую и молекулярную структуру, сульфата адениния определяли по 1645 независимым отражениям, полученным на монокристалльном автоматическом рентгеновском дифрактометре. Элементарная ячейка ромбическая с параметрами  $a = 11.664(1)$ ,  $b = 13.685(2)$ ,  $c = 11.023(2)$  Å,  $V = 1759.4(5)$  Å<sup>3</sup> и содержит восемь формульных единиц. Пространственная группа –  $Pbca$ . Для решения данной кристаллической структуры Лангер В. И Хамл К. использовали метод тяжелого атома и уточнили методом наименьших квадратов в блочно-диагональном приближении. Метод тяжелого атома для решения структур предполагает выявление тяжёлых атомов в структуре и принятие их как опорных координат в решении структуры. Окончательный R-фактор равен 0.055.

Кристаллическая структура сульфата адениния определена в рамках комплексной программы изучения передачи энергии и информации в нуклеиновых кислотах, в сотрудничестве с Институтом физики Карлова университета в Праге. Монокристаллы сульфата адениния служат хорошей физической моделью для объяснения характеристик эмиссии полинуклеотидов.

Азотистое основание дипротонировано по N(1) и N(7). Асимметричный фрагмент  $C_5H_5N_5 \cdot H_2SO_4$  представлен на рис. 8.

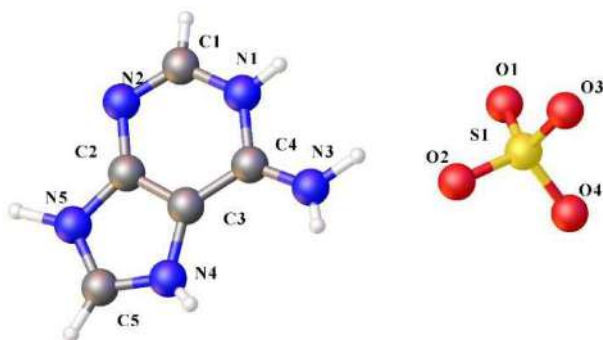


Рис. 8. Асимметричный фрагмент сульфата адениния при 296 К с названиями атомов.

Проекция кристаллической структуры вдоль оси  $c$  показана на рис. 9. Очевидно, что основания аденина образуют параллельные слои. Водородные связи между основаниями отсутствуют. Каждая адениновая группа окружена семью сульфатными группами и связана водородными связями с пятью соседними сульфатными группами; остальные сульфатные группы находятся с двух сторон от основания (рис. 10).

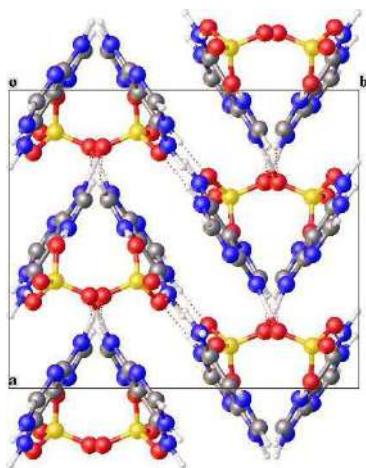


Рис. 9. Проекция кристаллической структуры сульфата адениния вдоль оси  $c$ .

В шестичленном кольце внутренние углы у протонированного и непротонированного атомов азота отличаются, а в пятичленном кольце внутренние углы у протонированных атомов азота близки.

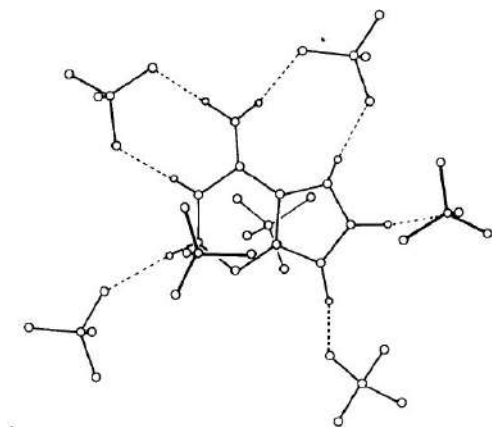


Рис. 10. Вид перпендикулярно плоскости пуринового кольца, показывающий схему водородных связей и взаимодействие аденин-сульфатных групп в сульфате адениния.

### 1.2.2. Гидрат сульфата гуаниния

Моногидрат сульфата гуаниния и дигидрат сульфата гуаниния были получены в работах [20,21]. В работе [20] моногидрат сульфата гуаниния кристаллизуется в моноклинной сингонии, в пространственной группе  $P2_1/c$  с кристаллографическими параметрами при 293 К:  $a = 8.9940(3)$ ,  $b = 10.2020(2)$ ,  $c = 11.0440(3)$  Å,  $\beta = 106.04(2)^\circ$ ,  $V = 973.9(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ .

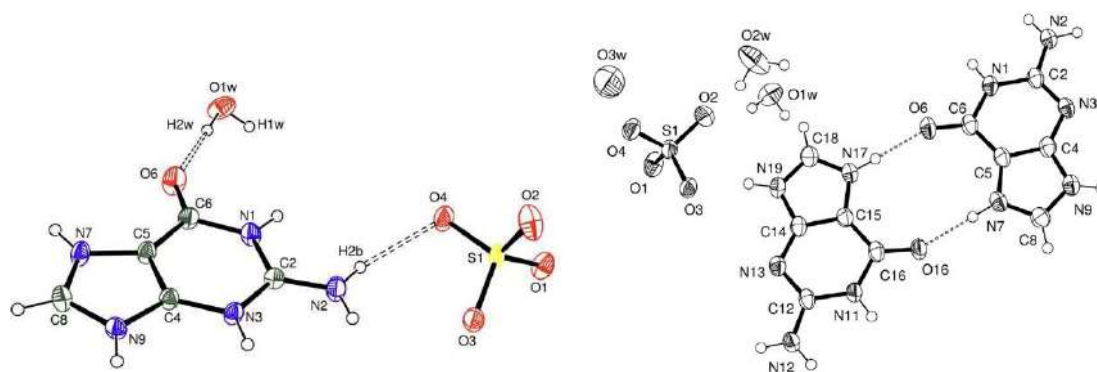


Рис. 11. Асимметричный фрагмент моногидрата сульфата гуаниния (слева) и дигидрата сульфата гуаниния (справа), использованы оригинальные рисунки из работ.

Дигидрат сульфата гуаниния кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственной группе  $P-1$  с кристаллографическими параметрами при 150 К:  $a = 9.6300(19)$   $b = 9.8613(19)$   $c = 10.5872(19)$  Å,  $\alpha = 78.627(15)$ ,  $\beta = 71.518(15)$ ,  $\gamma = 63.260(14)^\circ$ ,  $V = 849.8(3)$  Å<sup>3</sup>.

Размеры сульфат-аниона в [20] (рис. 11) близки к размерам, обнаруженным в других сульфатах [22,23]. Длины связей S-O находятся в диапазоне 1.4653(16) – 1.4874(13) Å, а углы O-S-O находятся в диапазоне от 108.23(8) до 110.88(9)°. Как наблюдалось в дигидрате динитрата гуаниния, иминогруппы пиримидинового и имидазолильного фрагментов (N3 и N7) в гуанине протонированы.

Имеется сложная сеть водородных связей (рис. 12). Дипротонированный гуанин связан водородными связями с четырьмя сульфатными группами [через N1-H1...O2 для первой группы, N3-H3...O3 и N2-H21...O1 для второй группы, N9-H9...O1 для третьей и N2-H21...O3 и N2-

H22...O4 для последней группы]. Молекула воды образует три водородные связи с ионами гуаниния и сульфата в двух режимах: как донор с сульфат-анионом [через O1W-H1W...O4 и O1W-H2W...O6] и как акцептор с ионом гуаниния [через N7-H7...O1W]. Эта система водородных связей между катионами гуаниния, сульфат-анионами и молекулами воды образует последовательность слоев, параллельных диагональной плоскости *ac* (рис. 13). Слои катионов гуаниния и молекул воды связаны прочными водородными связями анион-катион и анион-вода через «сэндвичевые» сульфаты.

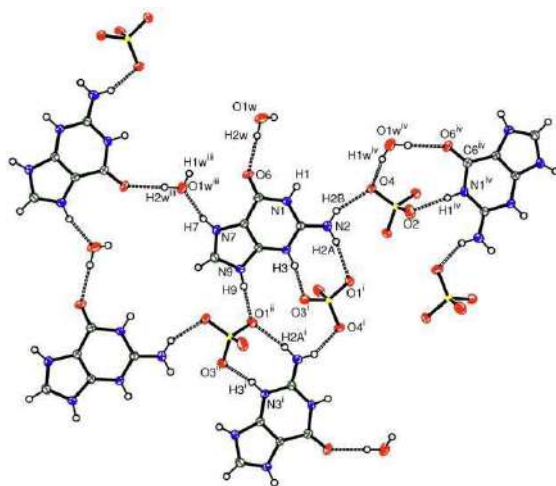


Рис. 12. Фрагмент системы водородных связей в моногидрате сульфатагуаниния.

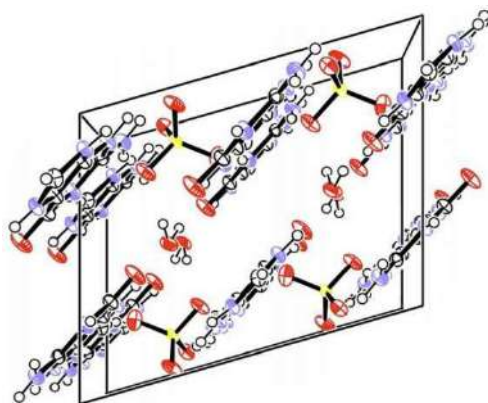


Рис. 13. Вид, показывающий слои в кристаллической упаковке моногидрата сульфата гуаниния.

В структуре дигидрата сульфата гуаниния, как и в моногидрате присутствует сложная система водородных связей между катионами



гуаниния, сульфат-анионами и водой. Катионы гуаниния удерживаются вместе в виде примерно плоских лент за счет водородных связей (рис. 14). Эти ленты уложены друг на друга параллельно направлению [230] и удерживаются вместе за счет водородной связи с сульфатом и водой (рис. 15). Между катионами с водородными связями и анионами образуются каналы, заполненные молекулами воды.

Среднее расстояние между плоскостями катионов гуаниния составляет 3.09(4) Å. Сульфат-анионы лежат между стопками, образуя водородные связи. Каждый сульфат действует как акцептор водородной связи для двух катионов гуаниния в соседних лентах (расстояния N...O равны 2.674(3) и 2.764(3) Å), один к гуанинию в другой стопке (расстояние N...O равно 2.656 (3) Å), и до пары молекул воды (расстояния O...O равны 2.718(3) и 2.741(5) Å).

Расположение гуаниния и сульфата, описанное выше, создает каналы, идущие параллельно направлению [100], которые вмещают 2,5 молекулы воды на формульную единицу[21]. Две молекулы воды (O1W и O2W) были точно локализованы, а атомы водорода назначены из разностных карт Фурье. Структурные уточнения показали, что O2W разупорядочен по двум позициям, связанным центром инверсии, но можно было определить положения присоединенных атомов водорода. Однако третья молекула воды (O3W) не могла быть точно локализована, и атомы водорода не были видны на окончательных разностных картах Фурье. Молекула воды с центром в O3W не имеет коротких расстояний O...O или O...N, указывающих на водородные связи, что не позволило авторам определить положения атомов водорода для молекулы воды в [21].

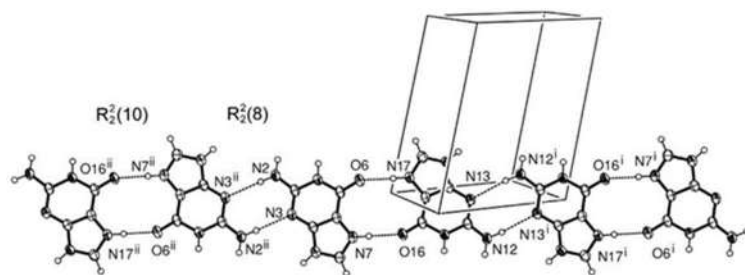


Рис. 14. Вид, показывающий водородные связи между катионами в дигидрате сульфата гуаниния.

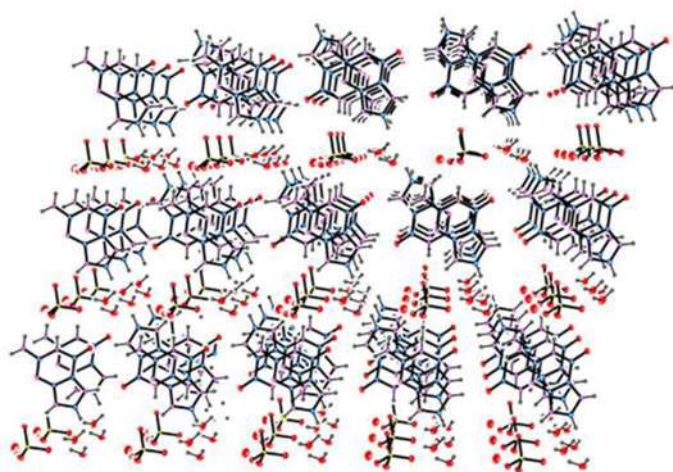


Рис. 15. Вид, показывающий расположение молекул воды внутри каналов в работе [21].

Примечательно, что частичное и полное удаление воды из дигидрата возможно без крупномасштабной потери кристалличности. Частичное удаление воды с получением  $(\text{GH})_2\text{SO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  происходит с очень ограниченным изменением структуры. Можно удалить всю воду с получением «ароhost»,  $\text{G}(\text{GH})_3(\text{SO}_4\text{H})\text{SO}_4$ , который сохраняет многие структурные особенности гидрата, но содержит другую цепочку водородных связей.

### 1.3. Двухзарядный катион и однозарядный тетраэдрический анион

#### 1.3.1 Моногидрат диперхлората адениния

Кристаллы моногидрата диперхлората адениния были получены в работе [12] и структурно охарактеризованы при 120 К. Основной задачей исследования Бенджуду с соавторами стояло изучить водородную связь в кристаллах дипротонированного гидрата диперхлората адениния при 120 К. Кристаллографические параметры: триклинная сингония, пр. гр.  $P-1$ ,  $a = 7.7777(2)$ ,  $b = 8.5114(2)$ ,  $c = 11.0871(3)$  Å,  $\alpha = 88.703(2)^\circ$ ,  $\beta = 70.074(2)^\circ$ ,  $\gamma = 64.789(2)^\circ$ ,  $V = 617.78(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Асимметричный фрагмент  $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_5^+ \cdot \text{ClO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  представлен на рис. 16.

Определение структуры показывает, что имидазолильное и пиримидиновое кольца компланарны. Перхлорат-ионы слегка разупорядочены при 120 К, но остаются тетраэдрическими по форме с расстояниями Cl–O и углами O–Cl–O в диапазоне от 1.4413(11) до 1.471(5) Å и от 107.9(3) до 121.6(2) °.

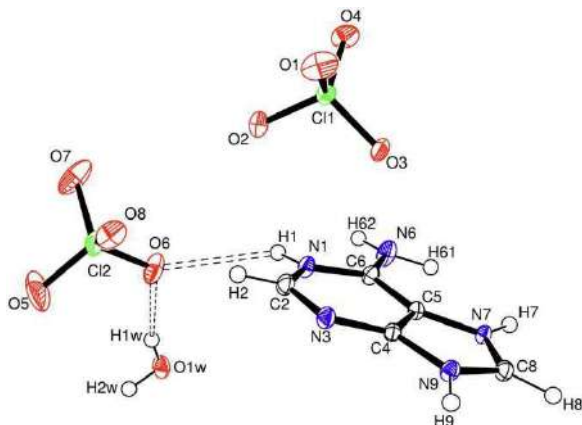


Рис. 16. Вид  $C_5H_7N_5^+ \cdot ClO_4^- \cdot H_2O$  со схемой нумерации атомов и эллипсоидами смещения с 50% вероятностью.

Имидазолильное и пиримидиновое кольца протонированы по атомам азота N1 и N7, как уже наблюдалось в различных кристаллических структурах, содержащих катионы адениния (сульфат адениния, дигидрохлорид аденина и динитрат адениния). Это сопровождается увеличением угла кольца в местах протонирования, а именно N1 и N7. Внутренние углы при N1 и N7 [C6–N1–C2 = 124.02(15) и C8–N7–C5 = 108.31(14) °] увеличились по сравнению с сообщенными значениями 119.8 и 104.4 в непротонированном аденине [24].

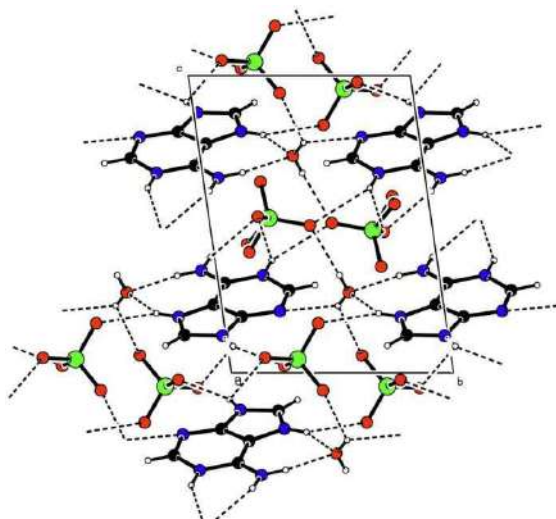


Рис. 17. Вид моногидрата диперхлората адениния, показывающий водородные связи и окружение анионов и катионов.

Дипротонированный катион адениния и перхлорат-анион связаны водородными связями (рис. 17). Атомы N1, N6, N7 и N9 участвуют в наиболее прочных водородных связях N–H $\cdots$ O с перхлорат-анионами. Молекула воды образует прочные водородные связи с ионами адениния и перхлората в двух режимах: в качестве донора с анионом перхлората и ионом адениния, соответственно, и в качестве акцептора с ионом адениния.

#### 1.4. Однозарядный катион и однозарядный тетраэдрический анион

##### 1.4.1 Фосфат адениния

Структура фосфата адениния была определена в рамках исследования передачи энергии и информации в нуклеиновых кислотах и их компонентах [11]. Монокристаллы служат моделью, подходящей для интерпретации оптических измерений полинуклеотидов, проведенных в Институте физики Карлова университета, Прага.

Полученное в работе соединение кристаллизуется, в моноклинной сингонии, пространственной группе  $P2_1/c$ . Кристаллографические параметры при температуре 295K:  $a = 10.904(3)$ ,  $b = 11.261(5)$ ,  $c = 7.234(3)$  Å,  $\beta = 94.36(3)^\circ$ ,  $Z = 4$ . Структура уточнена с  $R = 0.068$ . Основание аденина однократно протонировано по N1 рис 18. В соединении присутствуют водородные связи

между основанием аденина и фосфатными группами, а также между самими основаниями аденина.

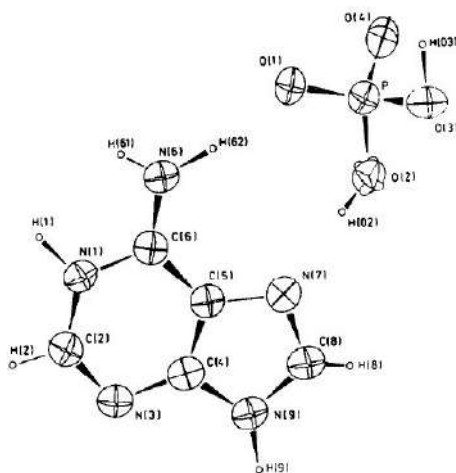


Рис. 18. Асимметричный фрагмент  $C_5H_6N^+ \cdot H_2PO_4^-$ , показывающий нумерацию атомов.

Сравнение длин связей и углов исследуемой структуры с другими адениновыми основаниями, монопротонированными по N1, показывает некоторые существенные различия: N1-C2, 1.351(5) Å, несколько короче, чем значения, найденные [8] [1.371(5) Å] и [25] [1.374(4) Å], но хорошо согласуются со значениями других структур [9]. Это можно объяснить различной кристаллической упаковкой гидробромида и изоморфного гидрохлорида. Такое же объяснение справедливо и для несовпадения угла N1-C2-N3. C5-C6 значительно длиннее, чем в более ранних структурах, но соответствует среднему значению для монопротонированных аденинов [24]. Другие расстояния и углы, показывающие расхождения с некоторыми ранее решенными структурами аденина, например C6-N1, C5-N7, N7-C8 и N3-C4-C5 также хорошо согласовываются с соответствующими средними значениями [24].

Адениновые основания образуют параллельные слои, связанные центром симметрии; перекрытие имидазольных колец и групп  $NH_2$  обуславливает наличие плоскости  $\sigma$ -скольжения. Проекция кристаллической структуры вдоль  $c$  показана на рис. 19.

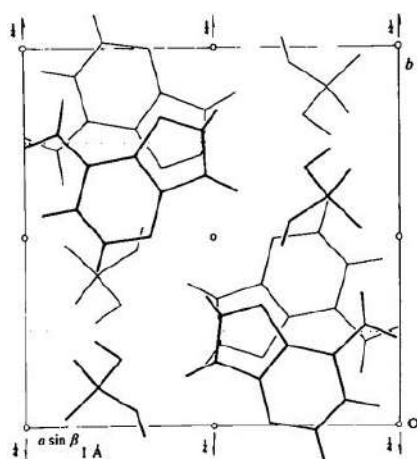


Рис. 19. Проекция структуры  $C_5H_6N_5^+ \cdot H_2PO_4^-$  вдоль  $c$ .

Фосфатные группы связаны водородными связями с основанием аденина двумя способами (рис. 20): сначала через  $N1-H1 \cdots O1^{ii}$  и  $N6-H61 \cdots O4^{ii}$  связи, и вторым, через  $N6-H62 \cdots O1^{iii}$  и  $O2-HO2 \cdots N7^{vi}$  связи. Первый чаще встречается при взаимодействии между адениновым основанием и фосфатом и сульфатом [8,9]. Режим взаимодействия, подобный второму, наблюдался между фосфатом и протонированным основанием аденина в нуклеотидах [26] и для сульфата [8,27].

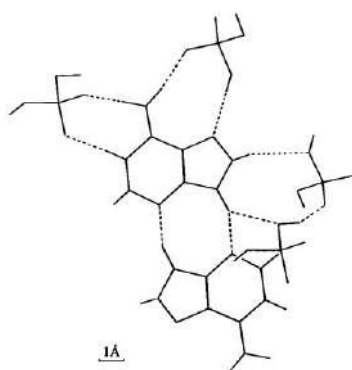


Рис. 20. Схема водородных связей  $C_5H_6N^+ \cdot H_2PO_4^-$ . Проекция вдоль плоскости  $c$ .

Также существуют водородные связи между основаниями аденина, то есть  $N9-H9 \cdots N3^{iv}$ , и связью, связанной центром симметрии. Этот способ спаривания оснований аденина был впервые описан для гидрата гемисульфата аденина [9].

#### 1.4.2 Гидрат гемисульфата адениния

Кристаллическая и молекулярная структура гидрата гемисульфата адениния была определена в работе [9]. Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии с параметрами:  $a = 7.844(5)$ ,  $b = 11.663(8)$ ,  $c = 9.565(7)$  Å,  $\alpha = 96.85(6)$ ,  $\beta = 80.83(6)$ ,  $\gamma = 103.88(5)^\circ$ ,  $V = 835.8(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ .

Пространственная группа –  $P-1$ . Кристаллическая структура решена прямыми методами и уточнена методом наименьших квадратов в блочно-диагональном приближении. Окончательное значение  $R$  составило 0.067. Оба независимых адениновых основания протонированы по N1.

Кристаллы гидрата гемисульфата адениния, использованные в этом исследовании, были получены в Институте физики Карлова университета, Прага. Схема нумерации гидрата гемисульфата адениния представлена на рис. 21.

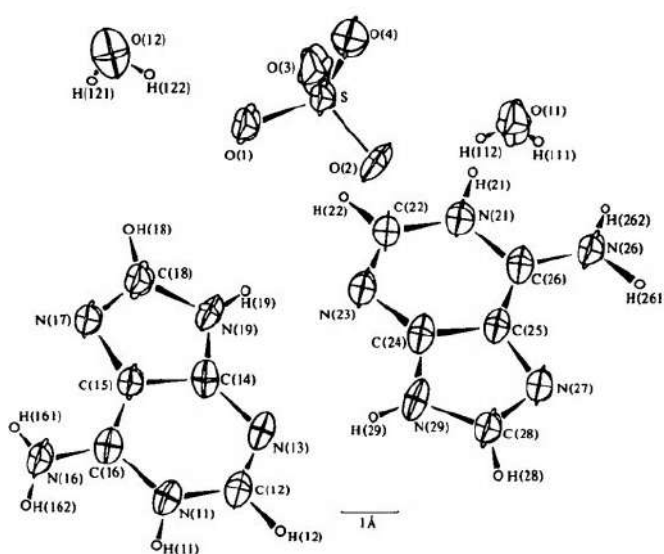


Рис. 21. Асимметричный фрагмент  $C_5H_5N_5 \cdot 1/2 H_2SO_4 \cdot H_2O$ . Тепловые эллипсоиды нарисованы с вероятностью 50% для неводородных атомов. Проекция по оси  $a$ .

Проекция кристаллической структуры вдоль оси  $c$  показана на рис. 22. Видно, что основания аденина образуют параллельные слои, связанные центром симметрии. В кристаллической структуре существует система водородных связей между основаниями аденина, сульфат-анионом и молекулами воды. В сульфате адениния присутствуют два типа водородных



связей: N(16)–H(16)⋯N(27H), N(26)–H(26)⋯N(17) и N(19)–H(19)⋯N(23), N(29)–H(29)⋯N(13) (рис. 23). Основание аденина 1 имеет двойную водородную связь с одной сульфатной группой, как в сульфате адениния [8]. Этот способ водородной связи обычен во взаимодействиях между основанием и фосфатной группой [11].

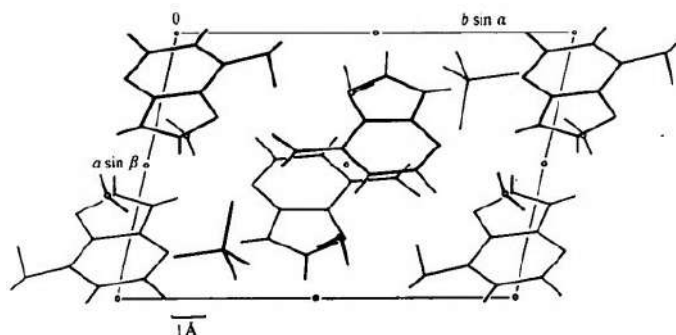


Рис. 22. Кристаллическая структура гидрата гемисульфата адениния по оси *c*.

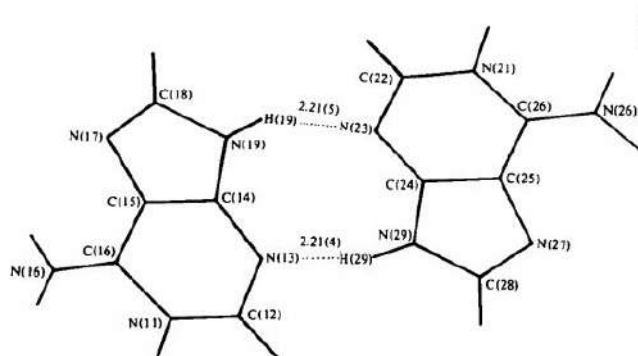


Рис. 23. Система водородных связей между катионами в  $C_5H_5N_5 \cdot 1/2H_2SO_4 \cdot H_2O$ .

При сравнении длин связей и валентных углов обоих независимых адениновых оснований а работе [9] было обнаружено существенное различия только в связи C(6)–N(1) и валентном угле N(1)–C(6)–N(6). Эти расхождения объясняются тем, что атомы N(16) и N(11) аденинового основания 1 находятся в контакте с одним и тем же сульфат-анионом, тогда как N(26) и N(21) основания 2 находятся в контакте с сульфатной группой и с молекулой воды соответственно.

### 1.4.3 Дигидрат тетрафторбората аденина-адениния

Тетрафторборат аденин-адениния дигидрат,  $C_5H_5N_5 \cdot C_5H_6N_5 \cdot BF_4 \cdot 2H_2O$ , был впервые получен и структурно охарактеризован с помощью рентгеновской дифракции при 298K в работе [28]. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа  $P2_1/m$ .

Кристаллографические данные и некоторые физические параметры  $[C_5H_5N_5 \cdot C_5H_6N_5 \cdot BF_4 \cdot 2H_2O]$ :  $M_r = 394.10$  г/моль,  $a = 5.358(1)$ ,  $b = 19.468(7)$ ,  $c = 7.905(2)$  Å,  $\beta = 104.75(2)^\circ$ ,  $V = 797.4(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_x = 1.641$  г·см<sup>-3</sup>

Окончательное  $R = 0.062$ .

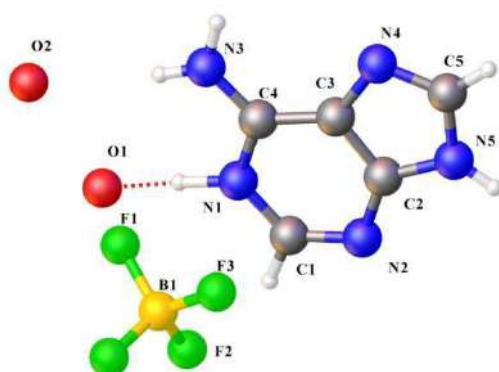


Рис. 24. Асимметричный фрагмент  $C_5H_5N_5 \cdot C_5H_6N_5 \cdot BF_4 \cdot 2H_2O$ .

После рассмотрения различных факторов в работе [28] было определено, что в структуре содержатся как молекула аденина, так и молекула адениния в соотношении 1:1, разупорядоченные по одному положению. Анион  $BF_4^-$  и две кристаллизационные молекулы воды лежат в зеркальных плоскостях. Атомы Н на C(2), N(6), C(8) и N(9) аденина были локализованы на разностных картах Фурье и уточнены, но протоны на молекулах воды не были обнаружены в работе [28]. Асимметричный фрагмент структуры представлен на рис. 24. Участок протонирования, необходимый для баланса заряда, мог быть либо N(1) аденинового фрагмента, либо кристаллизационной молекулой воды, и был назначен N(1), где занятость этого протона составляет 0,5. При сравнении углов у внутреннего кольца при N(1), C(2) и C(6) обеих адениновых групп если одно из адениновых оснований протонировано должно было наблюдаться сильное различие в этих углах.

Сильного различия в углах не наблюдалось из чего авторы сделали заключение, что в данном случае невозможно решить является ли какая-либо адениновая группа протонированной или нет.

Адениновые основания связаны вместе водородными связями (рис. 25), двумя разными способами, обычно встречающихся в других солях аденина [9,24,29].

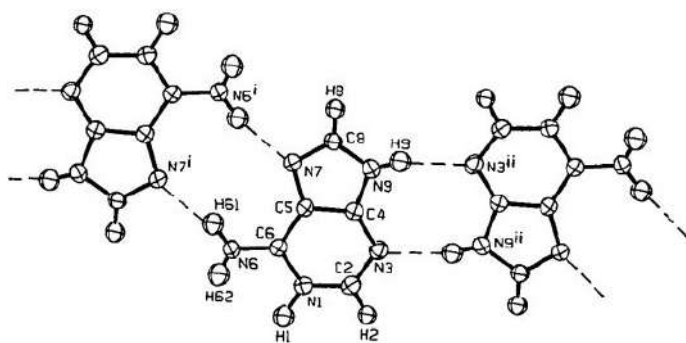


Рис. 25. Фрагмент водородной связи в дигидрате тетрафторбората аденина-адениния.

#### 1.4.4 Перхлорат адениния

При анализе литературы было найдено два вида перхлората адениния. В более ранней работе [30] описан дигидрат перхлората аденин-адениния ( $C_5H_6N_5^+ \cdot ClO_4^- \cdot C_5H_5N_5 \cdot 2H_2O$ ). В этой работе соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, в пространственной группе  $P2_1/c$ . Кристаллографические параметры при 150 К:  $a = 7.7750(2)$ ,  $b = 20.1180(5)$ ,  $c = 10.5900(3)$  Å,  $\beta = 103.8880(15)^\circ$ ,  $V = 1608.04(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ .

Кристаллическая структура содержит как катионы адениния ( $AdeH^+$ ), так и нейтральные молекулы аденина ( $Ade$ ). Положительный заряд иона  $AdeH^+$  уравнивается перхлорат-анионом. Асимметричный фрагмент также содержит две молекулы воды (рис. 26). О подобном соединении содержащем  $AdeH^+$  и  $Ade$  сообщалось в работе [28] с тетрафторборатом в качестве аниона.

Параметры углов и длины связей в Ade и AdeH<sup>+</sup> сравнимы с размерами свободного основания [24] и, например, с гидрохлоридом аденина [25]. В соответствии с относительной основностью атомов N в аденине (N9>N1>N7>N3>N10<sub>exocyclic</sub>), атомы N9 протонированы как в Ade, так и в AdeH<sup>+</sup>. Кроме того, протонирование атома N1 происходит в катионе AdeH<sup>+</sup>. В результате этого протонирования угол C2A-N1A-C6A на 4° больше, чем угол C2B-N1B-C6B в нейтральной молекуле аденина.

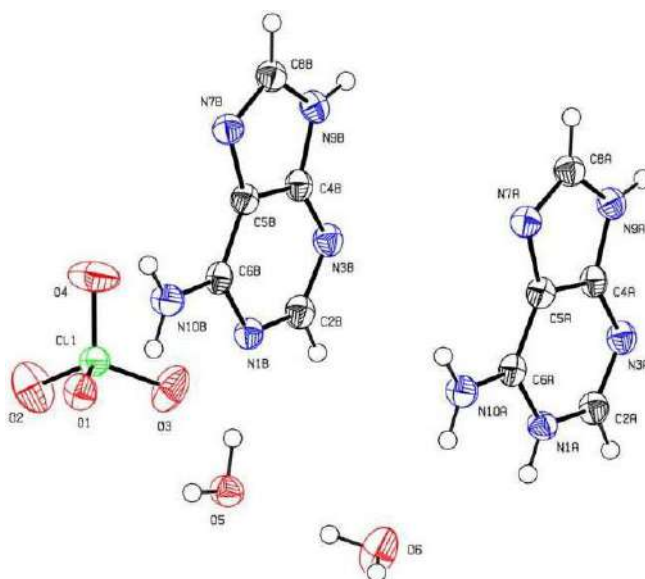


Рис. 26. Асимметричный фрагмент, показывающий схему нумерации атомов в C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>5</sub><sup>+</sup>·ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>·C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub>·2H<sub>2</sub>O. Эллипсоиды смещения нарисованы с вероятностью 50%.

Длины связей Cl-O и углы O-Cl-O демонстрируют почти идеальную тетраэдрическую геометрию, и они сопоставимы со значениями, указанными для перхлората в дигидрате диперхлората аденина [12].

Все атомы азота AdeH<sup>+</sup> и Ade участвуют в образовании водородных связей, которые соединяют эти их в направлении [101]. Кроме того, N10 и N1A (в AdeH<sup>+</sup>) и атом N1B (в Ade) образуют водородные связи с молекулами воды. Эти водородные связи объединяют молекулы в трехмерный каркас (рис. 27). Молекулы воды связаны друг с другом водородными связями в направлении [001]. Перхлорат-анионы связаны водородными связями O-H···O с

молекулами воды O6 и слабыми взаимодействиями C-H...O с молекулами Ade и AdeH<sup>+</sup> (рис. 28).

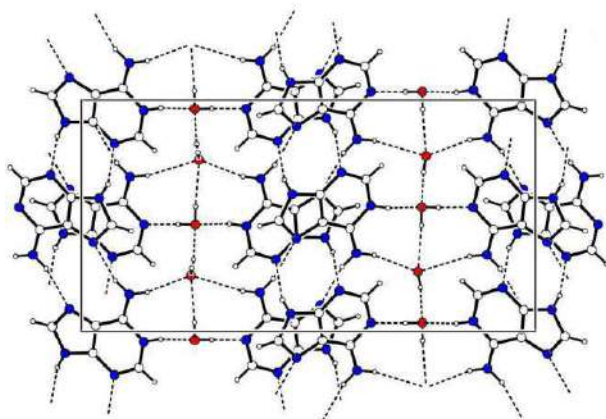


Рис. 27. Вид по оси *a* кристаллической упаковки в C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>5</sub><sup>+</sup>•ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>•C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub>•2H<sub>2</sub>O. Анионы перхлората для ясности не приведены.

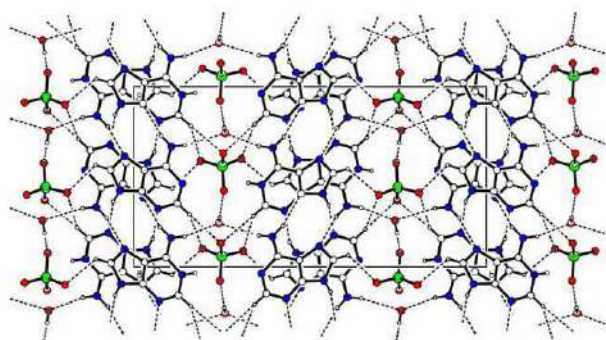


Рис. 28. Вид упаковки, показывающий контакты O-H...O и C-H...O, образованные перхлорат-анионами в C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>5</sub><sup>+</sup>•ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>•C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub>•2H<sub>2</sub>O. Молекулы воды O5 не приведены для ясности.

В работе [31] описан перхлорат адениния в котором присутствует один катион адениния и перхлорат-анион (рис. 29). Соединение кристаллизуется в той же пространственной группе и сингонии, как и в [30]. Кристаллографические параметры при 105 К:  $a = 8.7614(2)$ ,  $b = 4.8234(1)$ ,  $c = 21.0758(4)$  Å,  $\beta = 112.070(1)^\circ$ ,  $V = 825.39(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . Молекула адениния (C1–C5/N1–N5) практически плоская, на что указывает максимальное отклонение от плоскости 0.038(1) Å при атоме C1.

Вся молекула перхлорат-аниона (Cl/O1–O4) разупорядочена по двум позициям с уточненной заселенностью 0.589(13) и 0.411(13). Все геометрические параметры согласуются с описанной ранее структурой

перхлората адениния [30]. Все атомы водорода участвуют в образовании водородных связей между катионом и анионом. Межмолекулярные водородные связи ( $N1-H1 \cdots O3$ ,  $N3-H3 \cdots O4$ ,  $N5-H5 \cdots N4$ ,  $N5-H5 \cdots O2$ ,  $C3-H3 \cdots O1$ ,  $C3-H3 \cdots N2$  и  $C5-H5 \cdots O4$ ) соединяют ионы в трехмерную супрамолекулярную структуру (рис. 30).

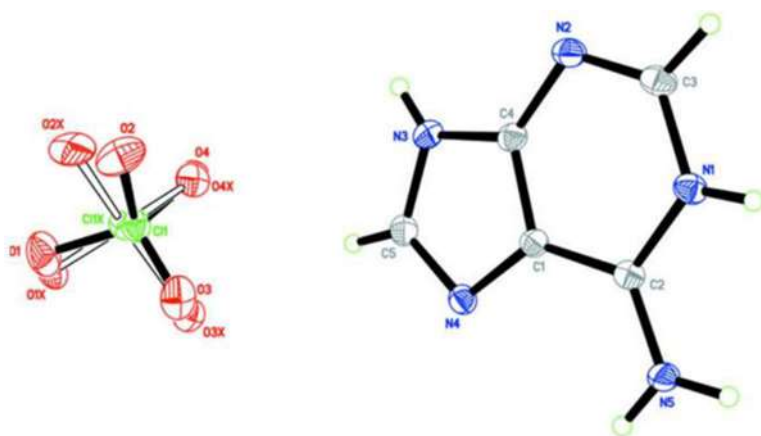


Рис. 29. Асимметричный фрагмент перхлората адениния, показывающий названия атомов

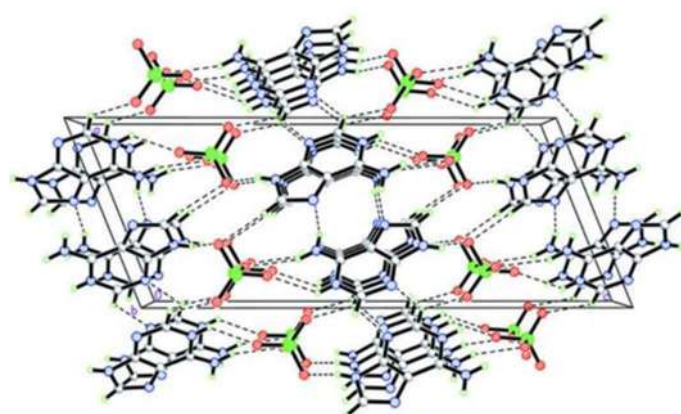


Рис. 30. Кристаллическая структура перхлората адениния, проекция по оси  $b$ , показывает трехмерную супрамолекулярную структуру перхлората адениния.

#### .Дигидрат гидрофосфита гуаниния

Дигидрат гидрофосфита гуаниния  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_3^- \cdot 2H_2O$  был впервые получен и структурно охарактеризован в работе [32]. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственной группе  $P2_1/c$ , с параметрами:  $a = 4.7340(2)$ ,  $b = 24.0450(3)$ ,  $c = 9.5050(4)$  Å,  $\beta = 98.860(4)^\circ$ ,  $V = 1069.03(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  при 293 К. Асимметричный блок содержит один катион гуаниния, один моногидрофосфит-анион и две молекулы воды (рис. 31).



У катиона гуаниния протонирована только иминогруппа имидазолильной части (N7) в реакции с фосфористой кислотой, в то время как иминогруппа пиримидиновой части (N3) не протонируется, как это наблюдалось в дигидрате динитрата гуаниния [33] и моногидрате сульфата гуаниния [20]. Молекулы воды играют важную роль в когезии и стабильности кристаллической структуры. Первая молекула воды (O1W) участвует в трех водородных связях, вторая в четырех.

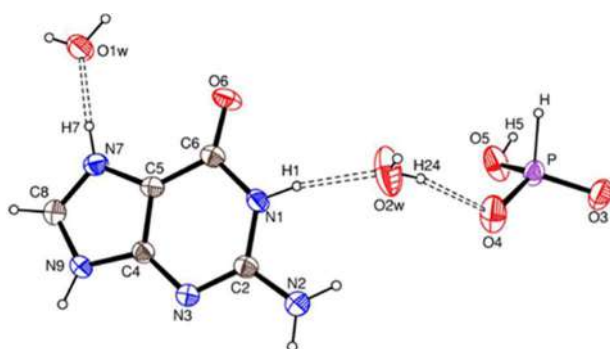


Рис. 31. Асимметричный фрагмент структуры  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_3^- \cdot 2H_2O$ .

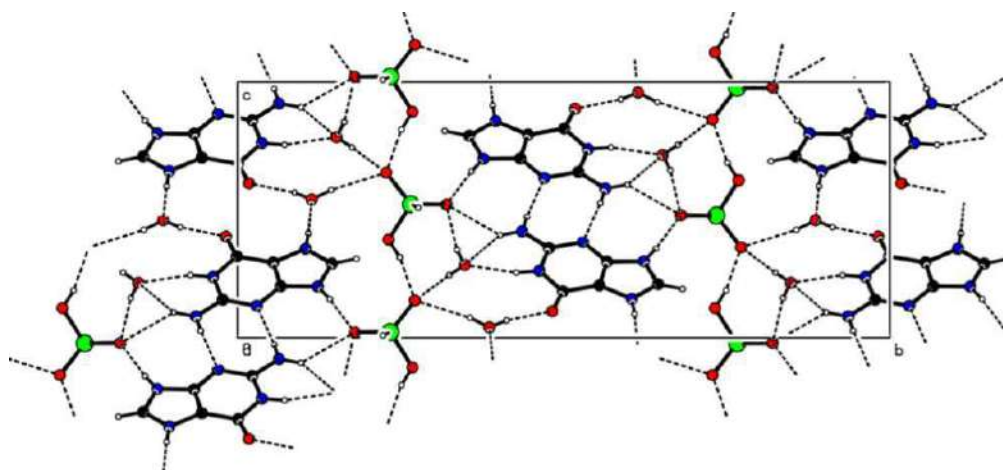


Рис. 32. Система водородных связей в  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_3^- \cdot 2H_2O$ .

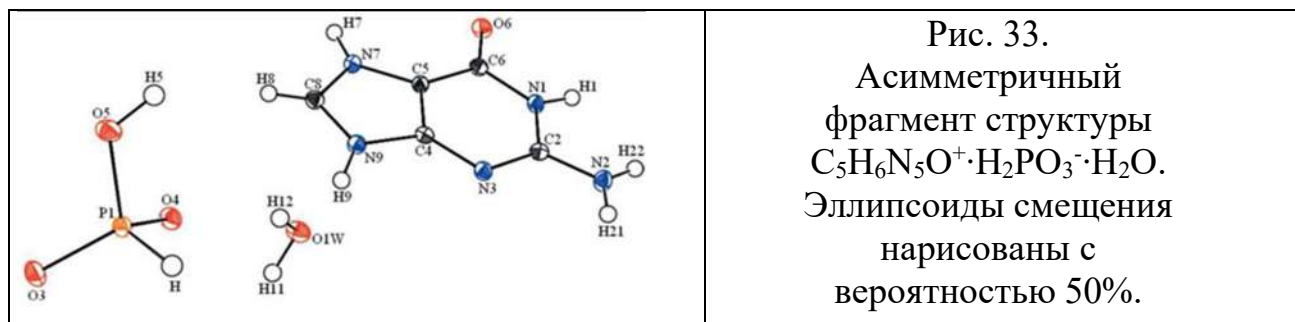
Кристаллическая упаковка  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_3^- \cdot 2H_2O$ , состоит из слоев, в которых органические катионы зажаты между неорганическими слоями  $H_2PO_3^-$  (рис. 32). В кристаллической структуре анионы фосфита связаны короткими прочными водородными связями ( $P-O-H \cdots O-P$ ), образуя



двумерную сетку. Катионы связаны водородными связями с анионами, молекулами воды и между собой. Прочные водородные связи отвечают за сцепление между органическими и неорганическими слоями и поддерживают стабильность структуры. В работе [34] были получены дигидрат и гидрат гидрофосфита гуаниния и сняты при 100 К. Оба соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии. При этом первый изоструктурен полученному ранее в [32]. Кристаллографические параметры  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_3^- \cdot H_2O$ :  $a = 4.9700(2)$ ,  $b = 12.7506(7)$ ,  $c = 15.0499(8)$  Å,  $\beta = 92.293(4)^\circ$ ,  $V = 952.96(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . В дигидрате, полученном в работе [34] образуется такая же система водородных связей, как и в [32] и кристаллическая упаковка может быть представлена чередующимися слоями катионов и анионов, параллельных плоскости (100).

Асимметричный фрагмент  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_3^- \cdot H_2O$  представлен на рис. 33. Катионы гуаниния, фосфит-анионы и молекула воды образуют почти перпендикулярные слои (рис. 33). Главная особенность такой упаковки - наличие центросимметричного  $(H_4P_2O_6)^{2-}$  димера, удерживающего два слоя вместе прочными водородными связями. Гуанинии связаны вместе двумя связями N-H...N, а также четырьмя N-H...O и одной O-H...O водородными связями с  $H_2O_3P^-$  и молекулами воды (рис. 34). Их межмолекулярная упаковка, по-видимому, контролируется трехмерной сеткой водородных связей.

Моногидрогенфосфит-анион в  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_3^- \cdot H_2O$ , как и ожидалось, демонстрирует искаженную тетраэдрическую конфигурацию, что согласуется с уже описанной в [35,36].



Анион действует как донор водородных связей (через атом O5) и как акцептор (через атомы O3, O4 и O5). Оба атома O3 и O4 являются акцепторами разветвленных водородных связей через атомы N1 и N22 и через атомы N5 и N7 соответственно, в то время как атом O5 действует как донор водородной связи через атом N5 и как акцептор через атом N11. Эти разные роли объясняют существенные различия между расстояниями P—O в тетраэдре  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ . Эти связи генерируют centrosymmetrichный  $(\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6)^{2-}$  за счет двух прочных водородных связей между атомами O4 и O5 (рис. 34).

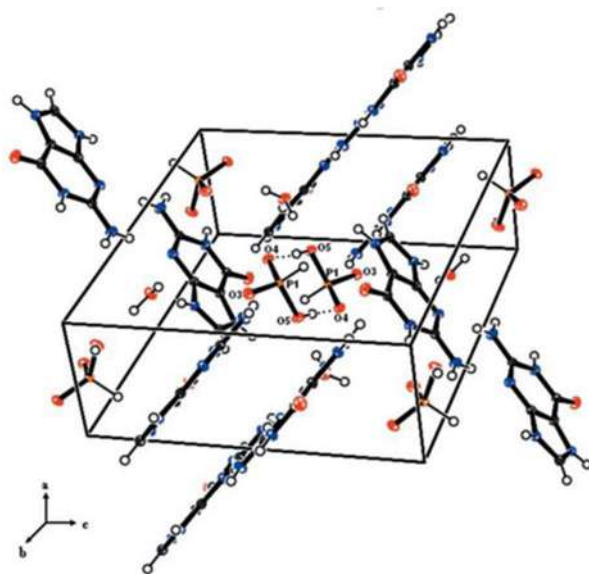


Рис. 34. Вид, показывающий кристаллическую упаковку в  $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_5\text{O}^+\cdot\text{H}_2\text{PO}_3^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

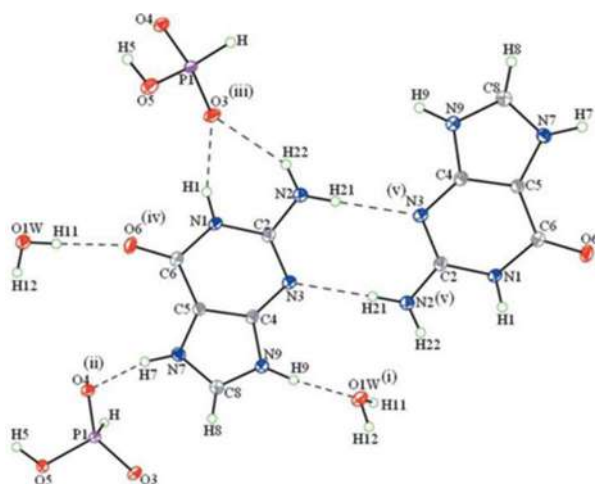


Рис. 35. Водородная связь с участием катионов гуаниния в  $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_5\text{O}^+\cdot\text{H}_2\text{PO}_3^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Катионы гуаниния связаны водородными связями с анионными слоями тремя способами: двумя сильными водородными связями ( $N7-H7\cdots O4$  и  $N1-H1\cdots O3$ ) и более слабой ( $N2-H22\cdots O3$ ; рис. 35). Органические катионы связаны только одной водородной связью от аминогруппы  $N2$  к иминогруппе пиримидина  $N3$  ( $N2-H21-N3$ ) с образованием бесконечных перпендикулярных слоев. Молекула воды участвует в трех прочных водородных связях, соединяющих два катиона гуаниния через  $N9-H9\cdots O1W$  и  $O1W-H11\cdots O6$ , и один моногидрофосфит-анион через  $O1W-H12\cdots O5$ , играя важную роль в устойчивости структуры.

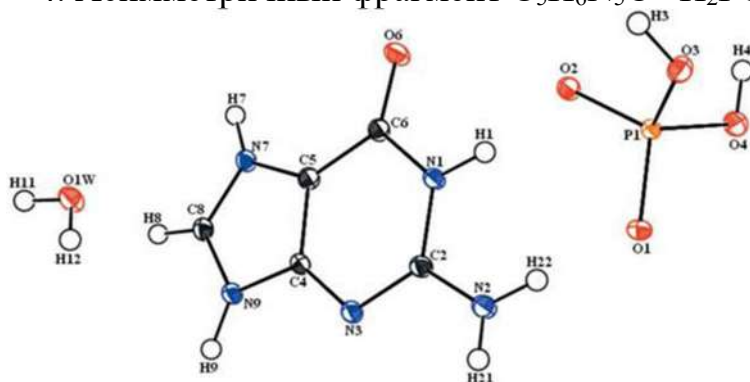
Геометрия вокруг атома  $P$  тетраэдрически искажена в каждой структуре: внутри тетраэдра  $H_2PO_3$  связь  $P-O4$  [ $1.523(1)\text{\AA}$ ] относительно длиннее, чем связь  $P-O3$  [ $1.490(1)\text{\AA}$ ]. Это существенное различие в расстояниях связей  $P-O$  связано с тем фактом, что  $O4$  участвует в сильных водородных связях с  $O5$  и  $N7$  [ $O5-O4$   $2.535(2)$  и  $N7-O4$   $2.698(2)\text{\AA}$ ] по сравнению с  $O3$ , соединенного через более слабую водородную связь с атомом  $N1$  пиримидинового кольца [ $N1O3$   $2.714(2)\text{\AA}$ ] и по сравнению с атомом  $N2$  аминогруппы [ $N2-O3$   $2.967(2)\text{\AA}$ ]. Каждый тетраэдр  $H_2PO_3$  связан с эквивалентным тетраэдром инверсионной симметрией через две сильные водородные связи между атомами  $O4$  и  $O5$ . Этот тип агрегации приводит к образованию прочно связанных димеров  $(H_4P_2O_6)_2$ , характеризующихся короткими межмолекулярными расстояниями  $O5-O4$  [ $2.535(1)\text{\AA}$ ] между звеньями  $H_2PO_3$ , которые имеют тот же порядок величины, что и расстояния  $O\cdots O$  в тетраэдрический блок. Внутреннее расстояние  $P1\cdots P1$  составляет  $4.139(5)\text{\AA}$ . Подобные межанионные связи наблюдались в других родственных структурах органических фосфитов, таких как  $2A5NP^+ \cdot H_2PO_3$  [37],  $C_6H_8N \cdot H_2PO_3$  [38] и  $C_7H_8NO_2 \cdot H_2PO_3$  [39].

Двугранный угол между имидазольным и пиримидиновым кольцами составляет  $2,2(2)^\circ$ , это можно объяснить сильной взаимосвязью катиона гуаниния с двумя димерами ( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ ) **2** в цис-конформации. Отклонение amino- и карбонильных групп от плоскости наименьших квадратов пиримидиновых колец составляет  $0,068(1)$ ,  $+0,018(1) \text{ \AA}$ . В заключение, сила межмолекулярных взаимодействий водородных связей согласуется с небольшими изменениями длины внутримолекулярной связи.

В (**I**) катионы гуаниния связаны с анионными слоями тремя водородными связями  $\text{N-H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{N7-H7}\cdots\text{O4}$ ,  $\text{N1-H1}\cdots\text{O3}$  и  $\text{N2-H22}\cdots\text{O3}$ . Сильная водородная связь  $\text{N7-O4}$   $2,698(2) \text{ \AA}$ , которая напрямую связывает моногидрофосфит-анион  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$  и атом иминогруппы **N7** (рис. 35), позволяет предположить, что основание гуанина существует в таутомерной форме **N9H**. Молекулы воды играют важную роль в трехмерной сети. Они поддерживают сцепление между органическими и неорганическими слоями в стопке кристаллической структуры.

#### 1.4.5 Гидрат дигидрофосфата гуаниния

Кристаллическая структура гидрата дигидрофосфата гуаниния описана в работе [34]. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственной группе  $P2_1/n$  с кристаллографическими параметрами:  $a = 4.5414(3)$ ,  $b = 12.5774(6)$ ,  $c = 18.1485(9) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93.689(5)$ ,  $V = 1034.48(10) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ . Асимметричный фрагмент  $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_5\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{PO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  представлен на рис. 36.



Дигидрофосфат анион представляет собой искаженный тетраэдр, заметно удлинение двух связей P—O, атом кислорода которых связан с кислым протоном, как это обычно наблюдается в дигидрофосфатных группах [37]. Как и в фосфитах гуаниния [32,34], молекула гуанина в дигидрофосфате протонирована по N7.

Катионы гуаниния прикреплены к двум группам  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , принадлежащим двум разным цепочкам (рис. 37), четырьмя водородными связями: один анион  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  взаимодействует с катионом гуаниния через прочные водородные связи [ $\text{O4}\cdots\text{O6}$  2.592(1) и  $\text{N7}\cdots\text{O2}$  2.651(1) Å], тогда как другой анион  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  слабо связан с катионом гуаниния [ $\text{N1}\cdots\text{O2}$  2.751 (1) и  $\text{N2}\cdots\text{O1}$  2.838(2) Å]. Наконец, катионы гуаниния связаны вместе водородными связями  $\text{N2}\cdots\text{N3}$ .

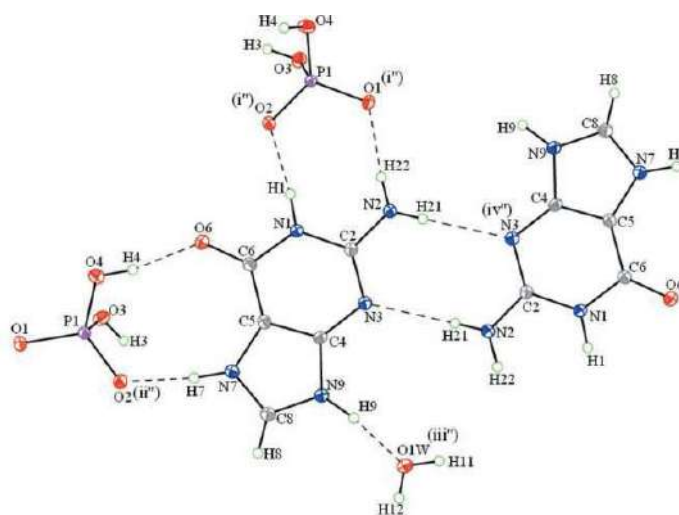


Рис. 37. Система водородных связей в структуре  $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_5\text{O}^+\cdot\text{H}_2\text{PO}_4^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ , показывающая окружение катиона.

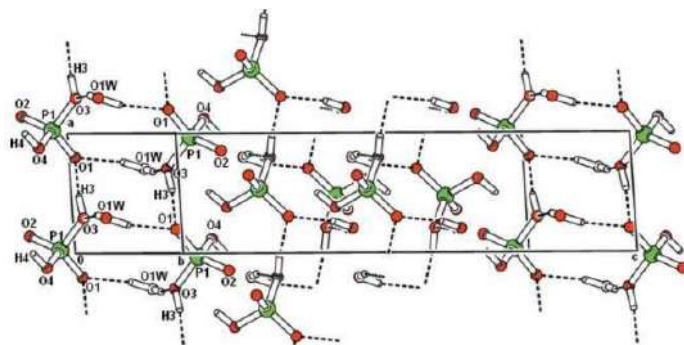


Рис. 38. Кристаллическая упаковка и система водородных связей между слоями в  $C_5H_6N_5O^+ \cdot H_2PO_4^- \cdot H_2O$ .

Кристаллическую упаковку можно описать, как состоящую из цепочек  $H_2PO_4^-$  групп, направленных вдоль  $a$  и чередующихся со слоями гуаниния  $C_5H_6N_5O^+$ , и молекулами воды. Внутри неорганических цепочек тетраэдры  $H_2PO_4^-$  связаны между собой прочной водородной связью  $[O3 \cdots O1 \ 2.567(1) \text{ \AA}]$  и образуют бесконечные цепочки, идущие вдоль направления  $a$ , с расстоянием  $P \cdots P \ 4.541(5) \text{ \AA}$  (рис. 38). Молекулы воды также участвуют в водородных связях выполняя как роль донора, так и роль акцептора. Авторы отмечают, что из-за большого межслоевого расстояния в  $3.6105 \text{ \AA}$ , отсутствует взаимодействие слой-слой.

На основании проведенного анализа данных рассмотренных литературных источников можно сделать заключение:

1. При анализе литературы было найдено всего несколько результатов для аденина и гуанина с тетраэдрическими анионами (двух и однозарядными). При этом даже при расширении поискового запроса до пурина с атомами рения или технеция была найдена только одна работа [38] с рением(IV), в виде гексахлорида и гексабромид рения(IV);
2. Как правило, азотистые основания однократно протонированны, для двукратно протонированных оснований есть данные только о сульфатах аденина и гуанина и перхлорате аденина;

3. Молекула аденина обычно протонируется по атому азота шестичленного кольца, находящемуся в *орто*-положении к амино-группе, гуанина же по атому азота пятичленного кольца. Был найден только один случай, когда протонирование аденина происходило по  $\text{NH}_2$ -группе, в данной работе не были локализованы атомы водорода, и по проведенному нами анализу коротких контактов можно сделать вывод о классическом способе протонирования аденина;
4. Только в одной работе [34] был проведен анализ  $\pi$ -взаимодействий, которые не были в ней обнаружены, авторы остальных работ их не рассматривали. Но при анализе самих структур нами были найдены  $\pi$ -стэкинговые взаимодействия между катионами в однократно протонированной молекуле аденина с однозарядным ( $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\frac{1}{2}(\text{SO}_4^{2-})$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), одним двухзарядным ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) тетраэдрическими анионами.  $\pi$ -стэкинговые взаимодействия присутствуют и в моногидрате диперхлората адениния. Для гуаниния  $\pi$ -стэкинговые взаимодействия в описанных выше соединениях обнаружены не были.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Новиков А.П., Легкодимова Н.С. Дизайн рецепторов для селективного распознавания перрената и пертехнетата: водородные и галогенные связи // ИСТОРИЧЕСКИЕ РЕТРОСПЕКТИВЫ И СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, РАДИОХИМИИ И КОРРОЗИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ. Под редакцией проф. К.Э. Германа. 2020. Р. 419–437.
2. Ravi A. et al. Finding a receptor design for selective recognition of perrhenate and pertechnetate: Hydrogen: vs. halogen bonding // Chem. Commun. 2018. Vol. 54, № 38. Р. 4826–4829.
3. Biradha K. et al. Supramolecular assembly of protonated xanthine alkaloids in their perchlorate salts // Cryst. Growth Des. American Chemical Society, 2010.



Vol. 10, № 2. P. 937–942.

4. Barral K. et al. Synthesis, in vitro antiviral evaluation, and stability studies of novel  $\alpha$ -borano-nucleotide analogues of 9-[2-(phosphonomethoxy)ethyl]adenine and (R)-9-[2-(phosphonomethoxy)propyl]adenine // J. Med. Chem. American Chemical Society, 2006. Vol. 49, № 26. P. 7799–7806.
5. Sirajuddin M., Ali S., Badshah A. Drug-DNA interactions and their study by UV-Visible, fluorescence spectroscopies and cyclic voltametry // Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. Elsevier, 2013. Vol. 124. P. 1–19.
6. Wang X. et al. Guanine-guided time-resolved luminescence recognition of DNA modification and i-motif formation by a terbium(III)-platinum(II) complex // Biosens. Bioelectron. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 150. P. 111841.
7. Wang X. et al. Structural Biology of Shared Cytokine Receptors. 2009.
8. Langer V., Huml K. The crystal and molecular structure of adeninium sulphate,  $C_5H_5N_5 \cdot H_2SO_4$  // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1978. Vol. 34, № 4. P. 1157–1163.
9. Langer V., Huml K., Lessinger L. The crystal and molecular structure of adeninium hemisulfate hydrate,  $C_5H_5N_5 \cdot 0.5H_2SO_4 \cdot H_2O$  // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. International Union of Crystallography (IUCr), 1978. Vol. 34, № 7. P. 2229–2234.
10. Hardgrove Jnr G.L., Einstein J.R., Wei C.H. Structure of p-(p-nitroanilino)phenyl isothiocyanate,  $C_{13}H_9N_3O_2S$  // Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. International Union of Crystallography (IUCr), 1983. Vol. 39, № 5. P. 616–620.
11. Langer V., Huml K., Zachová J. The crystal and molecular structure of adeninium phosphate,  $C_5H_6N_5^+ \cdot H_2PO_4^-$  // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1979. Vol. 35, № 5. P. 1148–1152.
12. Bendjeddou L. et al. Diprotonated adeninium diperchlorate hydrate at 120 K //

- Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online. 2003. Vol. 59, № 5. P. 649–651.
13. Guenifa F. et al. Bis(adeninium) bis(hydrogensulfate) sulfate // Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online. International Union of Crystallography, 2012. Vol. 68, № 12. P. o3266–o3267.
  14. Ben Hassen C., Boujelbene M., Mhiri T. Structural determination; Vibration study and thermal decomposition of  $[C_5H_6N_5]_2SeO_4 \cdot 2H_2O$  // J. Mol. Struct. Elsevier B.V., 2015. Vol. 1079. P. 147–154.
  15. Soukrata S. et al. Synthesis, Crystal Structure, and Characterization of A New Adduct Bis-(2-Amino-3-Benzyloxypyridinium) Selenate Monohydrate  $[C_{12}H_{13}N_2O]_2SeO_4 \cdot H_2O$  // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. Taylor & Francis Group, 2014. Vol. 189, № 3. P. 422–431.
  16. Bernstein J. et al. Patterns in Hydrogen Bonding: Functionality and Graph Set Analysis in Crystals // Angewandte Chemie International Edition in English. John Wiley & Sons, Ltd, 1995. Vol. 34, № 15. P. 1555–1573.
  17. Marchewka M.K. et al. Crystal structure, vibrational spectra and nonlinear optical properties of tetrakis(2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-ium) bis(selenate) trihydrate crystal // Solid State Sci. Elsevier Masson SAS, 2003. Vol. 5, № 4. P. 643–652.
  18. R.J.Walker, P.Tollin J.N.L. BIS(ADENINIUM) HYDROGENPHOSPHATE  $C_{10}H_{13}N_{10}O_4P_2H_2O$  // Cryst.Struct.Comm. 1982. Vol. 11. P. 579.
  19. Low J.N. et al. Structure of bis(guaninium) hydrogenphosphate 2·5-hydrate // Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. International Union of Crystallography (IUCr), 1986. Vol. 42, № 8. P. 1045–1047.
  20. Cherouana A., Benali-Cherif N., Bendjeddou L. Guaninium sulfate monohydrate // Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online. 2003. Vol. 59, № 2. P. 180–182.
  21. Hoxha K., Prior T.J. Retention of crystallinity in bis(guaninium) sulfate hydrate upon partial and full dehydration // Solid State Sci. Elsevier Masson,

2013. Vol. 23. P. 102–108.
22. Cherouana A. et al. Diglycinium sulfate // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*. International Union of Crystallography (IUCr), 2002. Vol. 58, № 12. P. o1351–o1353.
  23. Srinivasan N., Sridhar B., Rajaram R.K. Bis( D -phenylglycinium) sulfate monohydrate // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*. International Union of Crystallography (IUCr), 2001. Vol. 57, № 8. P. o754–o756.
  24. Voet D., Rich A. The Crystal Structures of Purines, Pyrimidines and Their Intermolecular Complexes // *Prog. Nucleic Acid Res. Mol. Biol.* Academic Press, 1970. Vol. 10, № C. P. 183–265.
  25. Kistenmacher T.J., Shigematsu T. Adenine hydrochloride hemihydrate: three-dimensional data and refinement // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* International Union of Crystallography (IUCr), 1974. Vol. 30, № 1. P. 166–168.
  26. Hecht S.M., Sundaralingam M. Stereochemistry of Nucleic Acids and Their Constituents. XXVI. The Crystal and Molecular Structure of a 1:1 Adduct of Ethanol and 3'-Deoxy-3'- (dihydroxyphosphinylmethyl) adenosine, an Analog of Adenosine 3'-Monophosphate // *J. Am. Chem. Soc.* American Chemical Society, 1972. Vol. 94, № 12. P. 4314–4319.
  27. Prusiner P., Sundaralingam M. Stereochemistry of nucleic acids and their constituents. XXIX. Crystal and molecular structure of allopurinol, a potent inhibitor of xanthine oxidase // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* International Union of Crystallography (IUCr), 1972. Vol. 28, № 7. P. 2148–2152.
  28. Young A.C.M., Dewan J.C., Edwards A.J. Structure of an adenine tetrafluoroborate salt // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* International Union of Crystallography, 1991. Vol. 47, № 3. P. 580–584.
  29. Hingerty B.E., Einstein J.R., Wei C.H. Structure of bisadeninium dinitrate monohydrate, (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>5</sub><sup>+</sup>.NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct.*

- Crystallogr. Cryst. Chem. International Union of Crystallography (IUCr), 1981. Vol. 37, № 1. P. 140–147.
30. Zelenák V., Vargová Z., Císařová I. Adeninium perchlorate adenine dihydrate // Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online. 2004. Vol. 60, № 5. P. 742–744.
  31. Fun H.K. et al. Adeninium perchlorate // Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online. 2011. Vol. 67, № 2.
  32. Bendheif L., Bouchouit K., Benali-Cherif N. Guaninium dihydrogenphosphite dihydrate // Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online. 2003. Vol. 59, № 9. P. 1407–1409.
  33. Bouchouit K. et al. Guaninium dinitrate dihydrate // Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online. International Union of Crystallography (IUCr), 2002. Vol. 58, № 12. P. o1397–o1399.
  34. Bendeif E.E. et al. Tautomerism and hydrogen bonding in guaninium phosphite and guaninium phosphate salts // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. 2007. Vol. 63, № 3. P. 448–458.
  35. Harrison W.T.A. Triethanolammonium dihydrogenphosphite // Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online. International Union of Crystallography, 2003. Vol. 59, № 9. P. o1267–o1269.
  36. Bendeif E.E. et al. Isostructural phase transition in m-carboxyphenylammonium monohydrogenphosphite // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. International Union of Crystallography, 2005. Vol. 61, № 6. P. 700–709.
  37. Pecaut, J. & Bagieu-Beucher, M. (1993). Acta Cryst. C49, 834–837.
  38. Paixaõ, J. A., Matos Beja, A., Ramos Silva, M. & Martin-Gil, J. (2000). Acta Cryst. C56, 1132–1135.
  39. Bendeif, E. E., Dahaoui, S., Francarone, M., Benali-Cherif, N. & Lecomte, C. (2005). Acta Cryst. B61, 700–709.
  40. Masse R., Durif A. Syntheses and crystal structures of a methyl alaninium

- dihydrogen monophosphate and Lβ methyl alaninium dihydrogen monophosphate. An approach for the design and preparation of polar organic-inorganic materials // Zeitschrift für Krist. - New Cryst. Struct. 1990. Vol. 190, № 1–2. P. 19–32.
41. Armentano D. et al. Enhancement of intermolecular magnetic exchange through halogen ... halogen interactions in bisadeninium rhenium(IV) salts // Cryst. Growth Des. 2017. Vol. 17, № 10. P. 5342–5348.

## Теоретические аспекты анализа поверхности Хиршфельда для визуализации и количественного анализа молекулярных кристаллов.

Новиков Антон Петрович

В последние несколько лет быстро приобрел популярность анализ молекулярных кристаллических структур с использованием инструментов на основе поверхностей Хиршфельда [1]. Этот подход представляет собой попытку выйти за рамки существующей парадигмы - межъядерных расстояний и углов, диаграмм упаковки кристаллов с молекулами, представленными с помощью различных моделей, и идентификация тесных контактов, которые считаются важными, а рассматривать молекулы как «органическое целое», тем самым принципиально заменив обсуждения частных межмолекулярных взаимодействий на беспристрастную идентификацию и количественную оценку совокупности всех коротких контактов (сохранив возможность разделения этих взаимодействий по их типам).

### *Что такое поверхность Хиршфельда?*

Поверхность Хиршфельда (ПХ) возникла в результате попытки определить пространство, занимаемое молекулой в кристалле, с целью разделения электронной плотности кристалла на молекулярные фрагменты [2]. Поверхности Хиршфельда были названы в честь Ф.Л. Хиршфельда. Оригинальная статья Хиршфельда об этом разделении на сегодняшний день привлекла около 800 ссылок, из них более 75% - за последние пять лет. Он предложил схему разделения электронной плотности в кристалле и весовую функцию для каждого атома в молекуле [3].

$$w_a(r) = \rho_a^m(r) / \sum_{i \in \text{molecule}} \rho_i^m(r) \quad (1)$$

где отдельные  $\rho_i^{\text{at}}(r)$  представляют собой сферически усредненные электронные плотности различных атомов. Таким образом, электронная плотность атомного фрагмента может быть определена как:

$$\rho_a(r) = w_a(r) \rho^{\text{mol}}(r) \quad (2)$$

где  $\rho^{\text{mol}}(r)$  - молекулярная электронная плотность.

Эти простые уравнения оказались на удивление трудными для интерпретации для тех, кто не знаком с электронной плотностью, но они имеют глубокие последствия, и некоторые из них стоит обсудить более подробно. Во-первых, поскольку атомные концентрации электронов резко достигают пика около ядер и экспоненциально затухают, весовая функция для атома  $a$ ,  $w_a(r)$  в уравнении (1), является непрерывной скалярной функцией в трех измерениях, ограниченной значениями 1,0 на ядре  $a$ , и ноль на удалении от ядра. Поскольку знаменатель в уравнении (1) является суммой сферически усредненных плотностей атомных электронов для молекулы, сумма всех атомных весовых функций в любой точке пространства обязательно равна единице, и, следовательно, сумма атомных фрагментов  $\rho^{\text{at}}(r)$  в уравнении (2) — это просто  $\rho^{\text{mol}}(r)$ . Это означает, что схема разделения Хиршфельда исчерпывает все пространство, но атомные фрагменты перекрываются, а не дискретны, как в схеме QTAM [4].

По аналогии с идеей Хиршфельда, весовая функция может быть определена для молекулы в кристалле,

$$\begin{aligned} w_A(r) &= \sum_{i \in \text{molecule } A} \rho_i^{\text{at}}(r) / \sum_{i \in \text{crystal}} \rho_i^{\text{at}}(r) \\ &= \rho_{\text{promolecule}}(r) / \rho_{\text{procrystal}}(r) \end{aligned} \quad (3)$$

где числитель представляет собой сумму по атомам в интересующей молекуле (промолекуле), а знаменатель представляет собой аналогичную сумму по кристаллу (прокристалл). Что касается исходного разбиения,  $w_A(r)$  - непрерывная функция с  $0 < w_A(r) < 1$ .



Хотя молекулярные свойства, полученные интегрированием по взвешенной электронной плотности  $w_A(r)\rho^{at}(r)$ , были описаны Коппенсом, Моссом, Хиршфельдом и другими для ряда соединений [5], точная природа функции молекулярной массы  $w_A(r)$  ранее не исследовались, хотя это явно зависит от конкретной атомной электронной плотности (например, углерод является гораздо более диффузным атомом, чем фтор), а также близости и идентичности соседних атомов.

На рис. 1 показаны контуры  $w_A(r)$  (где  $w_A(r)$ - весовая функция молекулы в кристалле), окружающей молекулу бензола в кристалле. Контуры расположены близко друг к другу и окружают молекулу вблизи ван-дер-ваальсовой поверхности. Таким образом, весовая функция очень плоская по всей молекуле, с  $w_A(r) > 0,9$ , быстро уменьшаясь до значений менее 0,1. Это поведение подкрепило решение Спакмана и Джаятилаки исследовать изоповерхности  $w_A(r)$ , и оказалось, что изоповерхность, определяемая  $w_A(r) = 0.5$  была особенной. Эта изоповерхность, **поверхность Хиршфельда** - охватывает молекулу и определяет объем пространства, в котором электронная плотность промолекулы превышает плотность всех соседних молекул. Это гарантирует максимальную близость соседних молекулярных объемов, но объемы никогда не перекрываются из-за характера весовой функции. Расчеты весовой функции в данной выпускной работе не приводятся.

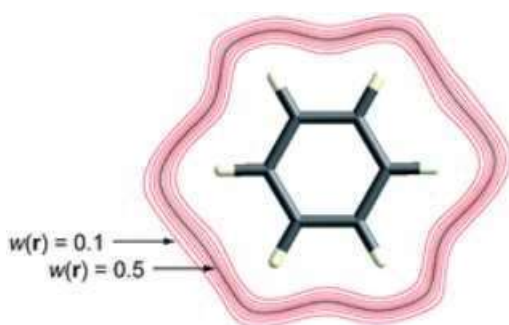


Рис. 1. Контуры  $w_A(r)$ , окружающей молекулу бензола в кристалле.

Практические подробности, касающиеся вычисления поверхности Хиршфельда, были описаны в других источниках [6,7], а набор инструментов для анализа поверхности Хиршфельда, описанный в этом обзоре, доступен в *CrystalExplorer* [8,9].

Другие молекулярные поверхности определяются только самой молекулой, тогда как поверхность Хиршфельда определяется молекулой и близостью ее ближайших соседей и, следовательно, кодирует информацию о межмолекулярных взаимодействиях.

Это ключевой атрибут, имеющий отношение к анализу молекулярных кристаллических структур, но необходимо признать, что это сравнительное преимущество имеет одну оговорку: кристаллическую структуру необходимо хорошо охарактеризовать. Под этим подразумевается, что все атомы водорода должны быть точно расположены, как и расположение и идентичность молекул растворителя, и любой имеющийся беспорядок должен быть смоделирован, а информация о группах беспорядка должна быть включена в файл CIF. Кроме того, для значимого сравнения кристаллических структур важно, чтобы расстояния связи между атомами H были стандартизированы до реалистичных значений. Аномальные особенности поверхностей Хиршфельда могут быть использованы для быстрого выявления аномалий в кристаллических структурах.

### ***Функции, определяемые из поверхности Хиршфельда***

*Кривизна* - неотъемлемое свойство любой поверхности, и было показано, что она играет важную роль во многих областях биологии, химии и физики конденсированных сред [10]. На основе двух локальных главных выводов кривизны,  $\kappa_1$  и  $\kappa_2$ , вычисленных численно в каждой точке триангулированных поверхностей, индекс формы и кривизна вычисляются в соответствии с таблицей 1.

Индекс формы имеет очень полезное свойство, заключающееся в том, что две формы, которые отличаются только сменой знака, представляют собой дополнительные пары, и благодаря этому карты индекса формы на поверхности Хиршфельда могут использоваться для идентификации дополнительных впадин (красный) и выпуклостей (синий), где две молекулярные поверхности соприкасаются друг с другом. Поверхность индекса формы является функцией среднеквадратичной кривизны поверхности, и карты кривизны обычно показывают большие области зеленого цвета (относительно плоские), разделенные темно-синими краями (большая положительная кривизна).

**Таблица 1** Сводка различных функций расстояния и кривизны, отображаемых на поверхностях Хиршфельда

Функция	Символ и определение	Диапазон отображения
расстояние от точки на поверхности до ближайшего ядра <i>за пределами</i> поверхности	$d_e$	красный (короткие расстояния) через зеленый к синему (большие расстояния)
расстояние от точки на поверхности до ближайшего ядра <i>внутри</i> поверхности	$d_i$	красный (короткие расстояния) через зеленый к синему (большие расстояния)
индекс формы, $S$ , мера «какой» формы, определяемая в терминах главных кривизны $\kappa_1$ и $\kappa_2$	$S = \frac{2}{\pi} \arctan \left( \frac{\kappa_1 + \kappa_2}{\kappa_1 - \kappa_2} \right)$	От -1,0 (вогнутая) до 0,0 (минимальная поверхность) до +1,0 (выпуклая)
кривизна, $C$ , мера «сколько» формы, определяемая в терминах главных кривизны $\kappa_1$ и $\kappa_2$	$C = \frac{2}{\pi} \ln \sqrt{\kappa_1^2 + \kappa_2^2} / 2$	От -4,0 (плоская) до 0,0 (единичная сфера) до +0,4 (единичная)
нормализованное контактное расстояние, определяемое в терминах $d_e$ , $d_i$ и радиусов vdW атомов	$d_{\text{norm}} = \frac{d_i - r_i^{\text{vdW}}}{r_i^{\text{vdW}}} + \frac{d_e - r_e^{\text{vdW}}}{r_e^{\text{vdW}}}$	красный (расстояния короче суммы радиусов vdW) через белый к синему (расстояния больше)

		суммы vdW)	радиусов
--	--	---------------	----------

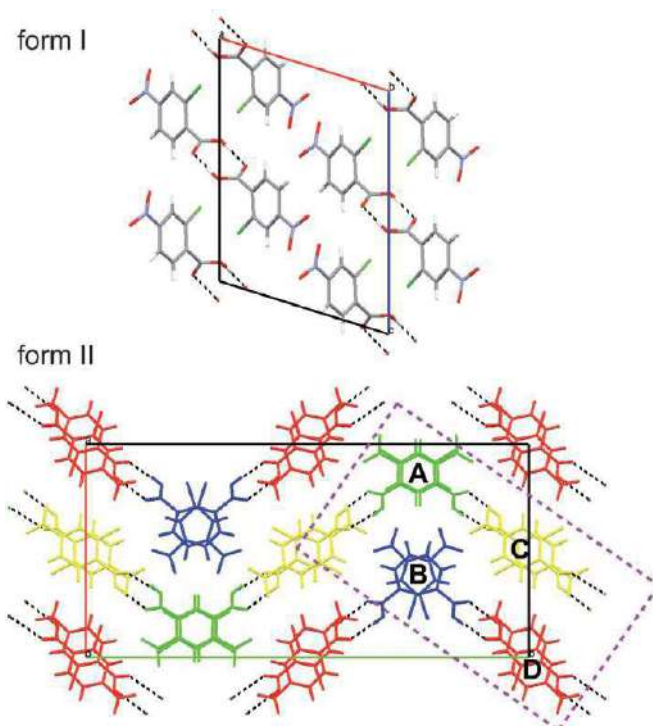


Рис. 2. Диаграммы упаковки для форм I и II 2-хлор-4-нитробензойной кислоты. Четыре молекулы в асимметричной единице формы II окрашены и помечены в соответствии с оригинальной публикацией. [11].

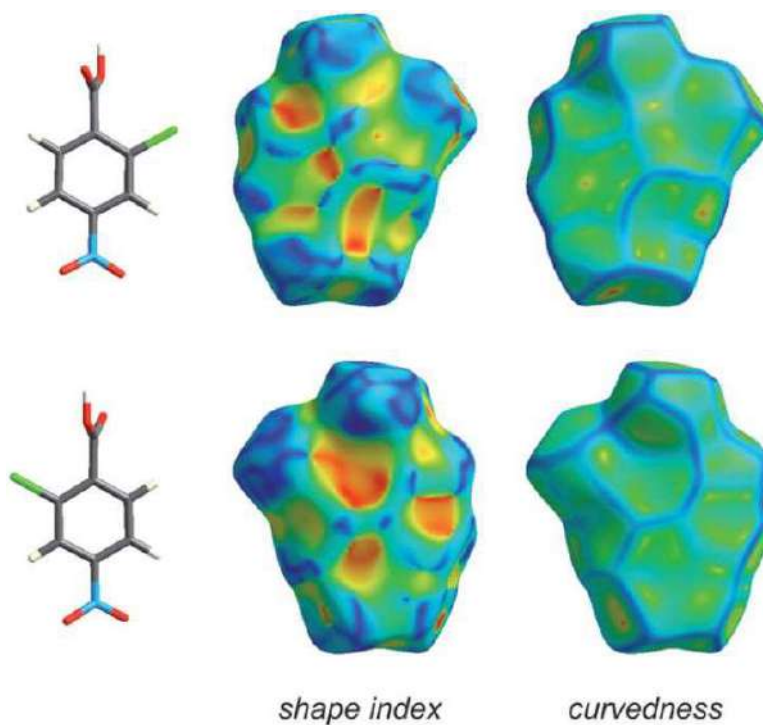


Рис. 3. Вид спереди и сзади поверхности Хиршфельда для формы I 2-хлор-4-нитробензойной кислоты, нанесенный на карту с индексом формы и кривизной (таблица 1).

На рис. 3 и 4 показано, как показатель формы и кривизна могут быть использованы для идентификации характерных режимов упаковки, в частности плоских схем укладки, и даже способов, которыми соседние молекулы контактируют друг с другом. Например, поверхность с показателем формы на рис.3 ясно показывает, что две стороны молекулы вовлечены в совершенно разные контакты с соседними молекулами, и, поскольку графики кривизны не показывают участков плоской поверхности над каждой стороной бензольного кольца, существует нет свидетельств плоского наложения между молекулами в форме I. Ситуация в форме II совершенно иная (рис. 4). Здесь изогнутые поверхности показывают широкие, относительно плоские области, характерные для плоской укладки молекул. Кроме того, на графиках показателя формы можно идентифицировать отличительные особенности, которые можно использовать для анализа способов, которыми различные молекулы упаковываются друг против друга. Желтые эллипсы на рис. 4 очерчивают самокомплементарные области: над каждой есть еще одна идентичная молекула, связанная центром инверсии. Эти пятна видны только на поверхности молекул C и D, которые образуют стопки молекул, связанных центрами симметрии вдоль оси c (рис. 2). Но эти графики содержат еще больше информации об этих стеках. Из вида спереди и сзади кластера на рис. 4 очевидно, что две стороны молекул C и D различны, что является следствием того факта, что есть два разных центра симметрии, чередующихся вдоль оси c для каждой стопки. Дополнительные участки для молекулы A обведены двумя белыми прямоугольниками на рис. 4, а для молекулы B - двумя пурпурными прямоугольниками. Внимательный читатель поймет, что дополнительные красный и синий треугольники любой пары не могут быть сведены воедино с помощью какой-либо комбинации правильных вращений и перемещений. Вместо этого они требуют неправильного вращения, вследствие того факта,

что в пространственных группах, включающих неправильное вращение (например, плоскость зеркала, плоскость скольжения или центр инверсии), каждая молекула в элементарной ячейке имеет партнера, связанного этой операцией, и их поверхности Хиршфельда не будут наложены, если сами молекулы не содержат несоответствующий элемент симметрии. Треугольники на поверхности индекса формы являются диагностическими для тесных межплоскостных контактов  $C\cdots C$  (рис. 4) [12].

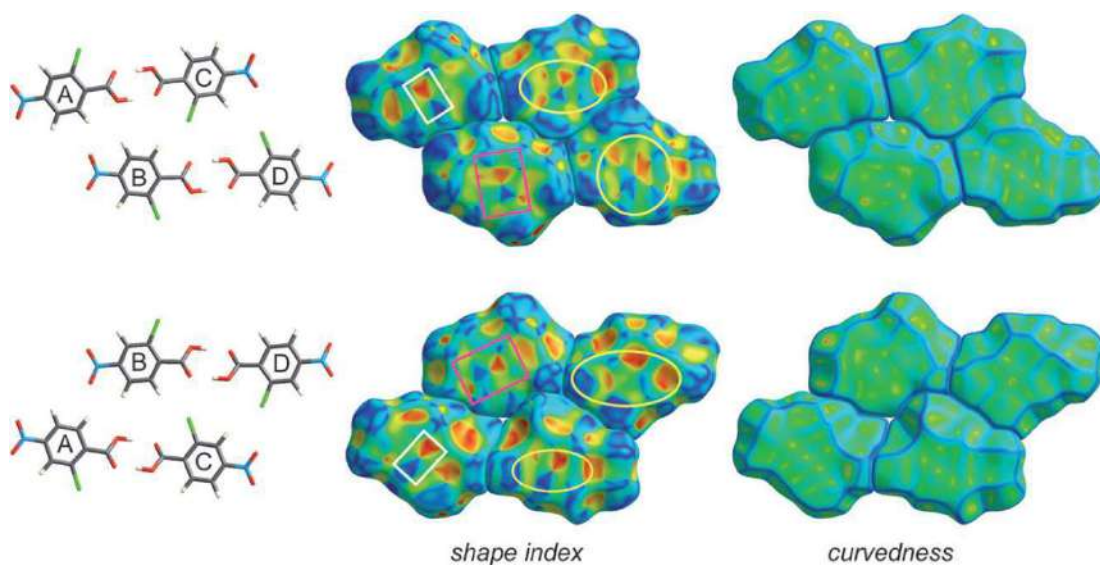


Рис. 4. Поверхности Хиршфельда для кластера из четырех молекул в форме II 2-хлор-4-нитробензойной кислоты, нанесенные на карту с индексом формы и кривизны (табл. 1).

*Расстояния* от поверхности Хиршфельда до ближайшего ядра внутри поверхности (или внутреннего,  $d_i$ ) и вне поверхности (или внешнего,  $d_e$ ) были первыми функциями расстояния, исследованными для отображения на поверхности [13]. Комбинацию  $d_i$  и  $d_e$  в виде 2D-графика отпечатка пальца, обеспечивает более информативное использование этих величин. График отпечатка пальца был изобретен, чтобы преодолеть сложность представления в 2D-формате (напечатанная страница или компьютерный монитор) двух различных, но потенциально полезных мер расстояния, каждая из которых нанесена на трехмерную молекулярную поверхность. Результирующий - и теперь стандартный - график создается путем разбиения пар  $(d_i, d_e)$  с



интервалами 0,01 Å и раскрашивания каждого интервала (по сути, пикселя) результирующей двухмерной гистограммы в зависимости от доли точек поверхности, от синего (несколько точек) до зеленого и красного (много точек).

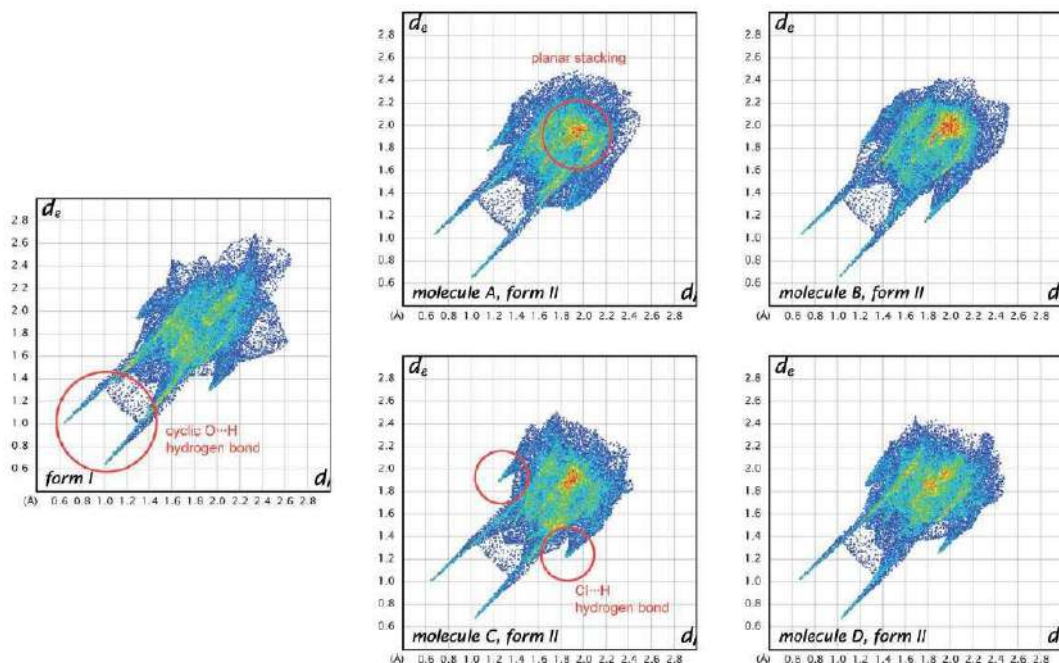


Рис. 5. Сравнение графика отпечатков пальцев для одной молекулы в форме I 2-хлор-4-нитробензойной кислоты и четырех различных молекул в форме II.

На рис.5 сравниваются графики отпечатков пальцев для четырех молекул в форме II 2с4п и формы I. Эти графики убедительно демонстрируют важную особенность графиков отпечатков пальцев: они очень чувствительны к непосредственному окружению молекулы и действительно уникальны для данной молекулы в конкретной полиморфной форме. Таким образом, было обнаружено, что графики отпечатков пальцев исключительно полезны в исследованиях, где проводится поиск сравнения между различными кристаллическими структурами, включающими одну и ту же молекулу, например, различные полиморфы [14] или структуры, определенные при повышенном давлении [15]. На рис. 5 показано, что четыре молекулы в форме II 2с4п более похожи друг на друга, чем на отдельную молекулу в форме I, несмотря на то, что доминирующим взаимодействием в обеих формах



является циклическая водородная связь, характерная для карбоновых кислот. Это взаимодействие проявляется в виде пары выступов в нижнем левом углу графика (т.е. короткие  $d_i$  и  $d_e$ , верхний связан с донорным атомом, нижний - с акцептором), а также в виде диффузных точек между этими всплесками. происходит только для циклических водородных связей [12]. Участие в планарной укладке молекул (например, так называемая  $\pi \cdots \pi$ -укладка) проявляется в виде красной области около центра графика, вблизи  $(d_i, d_e) \sim 1,8-2,0$  Å, диапазон, характерный для межплоскостного расстояния полициклических ароматических углеводородов. Эта особенность совершенно очевидна для всех молекул в форме II  $2c4n$ , но отсутствует для формы I. Третье основное взаимодействие, идентифицируемое на рис.5, связано с водородными связями  $Cl \cdots H$  и проявляется в виде пары шипов, на этот раз с гораздо большим разделением по диагонали графика и при гораздо больших значениях  $(d_i, d_e)$ . Эта особенность является общей для всех молекул в обеих формах  $2c4n$ .

Карты  $d_i$  или  $d_e$  не учитывают различные размеры атомов. Это не проблема для вычисления и интерпретации графиков отпечатков пальцев, и на самом деле это преимущество, потому что это раздвигает особенности на графиках (например, водородные связи с Cl находятся в совершенно другой области графика, чем связи с O, см. рис. 5). Однако когда  $d_e$  отображается на поверхности Хиршфельда, может быть трудно или невозможно выделить тесные контакты с большими атомами, такими как Br или I, в то же время как тесные контакты с H, C и O. Чтобы преодолеть этот недостаток, было предложено расстояние контакта,  $d_{norm}$  (таб.1), который объединяет как  $d_e$ , так и  $d_i$ , каждый из которых нормирован на радиус vdW для конкретных атомов, участвующих в тесном контакте с поверхностью. Используя схему окраски красный – белый – синий, контакты короче, чем разделение vdW, проявляются в виде красных пятен на преимущественно синей поверхности.

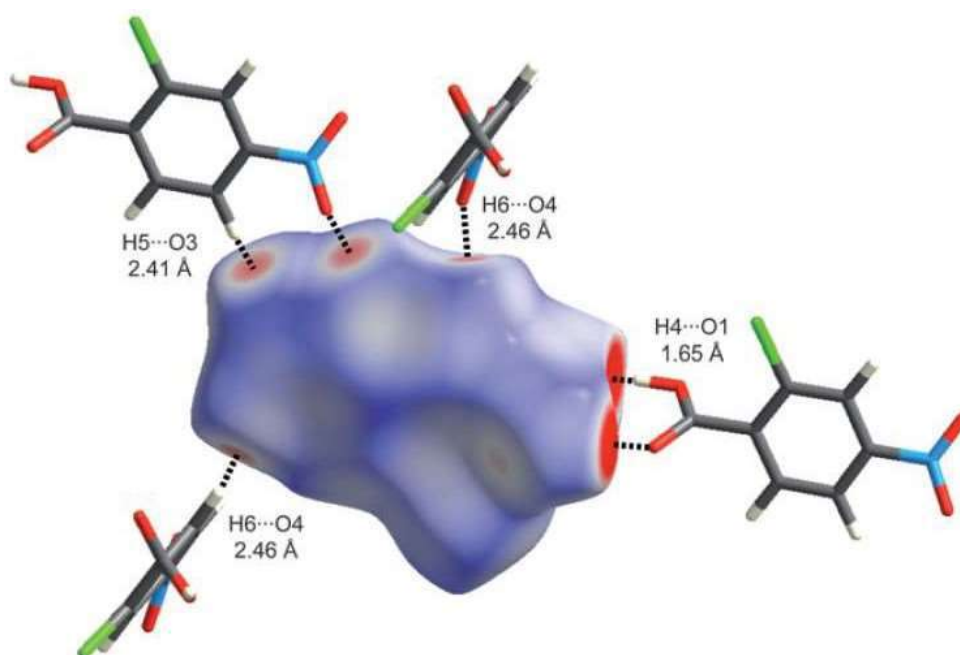


Рис. 6. Поверхность Хиршфельда для формы I 2-хлор-4-нитробензойной кислоты, нанесенная на карту  $d_{\text{norm}}$  (таблица 1) в диапазоне от  $-0,4$  до  $1,4$ . Соседние молекулы, связанные тесными контактами, показаны вместе с расстояниями между задействованными атомами.

Поскольку определение  $d_{\text{norm}}$  является симметричным как для  $d_c$ , так и для  $d_i$ , тесные межмолекулярные контакты появляются как два одинаковых красных пятна (но не обязательно на одной и той же молекуле, если в асимметричной единице более одной молекулы). Пример приведен на рис.6 для формы I 2c4n, где мы видим, что короткая циклическая водородная связь между H4 и O1 связана с двумя большими красными пятнами одинакового размера, в то время как более длинный контакт H5...O3 (также циклический) проявляется как пара идентичных красных пятен гораздо меньшего размера. Еще более длинный контакт H6...O4 характеризуется двумя красными пятнами немного меньшего размера, одним вверху рисунка и одним внизу. Единственное другое слабое красное пятно, видимое на поверхности  $d_{\text{norm}}$  на рис.6, связано с контактом Cl...O2 3.16 Å, что немного короче, чем расстояние vdW 3,27 Å (для ясности другая молекула не показана на рисунке.). Поверхность  $d_{\text{norm}}$  оказалась чрезвычайно полезной в качестве беспристрастного средства идентификации всех тесных контактов в довольно

сложных кристаллических структурах, о чем свидетельствуют недавние исследования комплексов включения *p*-Н-каликс[5]арена [16] и холамида [17].

### *Разбиение поверхности Хиршфельда*

Из определения  $d_{\text{norm}}$  (таблица 1) видно, что ее вычисление в каждой точке на триангулированной поверхности Хиршфельда требует идентификации типов атомов, связанных с расстояниями  $d_e$  и  $d_i$ . Это означает, что относительно легко разбить поверхность на участки, связанные с определенными парами атом-тип/атомный тип, выделить только те области на поверхности и даже суммировать *площади* участков поверхности, связанных с различными контактами, и построить гистограмму относительные области для сравнения молекул в разных средах. Сообщалось о гистограммах такого рода при сравнении бензола, нафталина и антрацена и двух форм парацетамола [18], а также трех полиморфных форм 3-метил-4-метокси-40-нитростильбена (MMONS) [19].

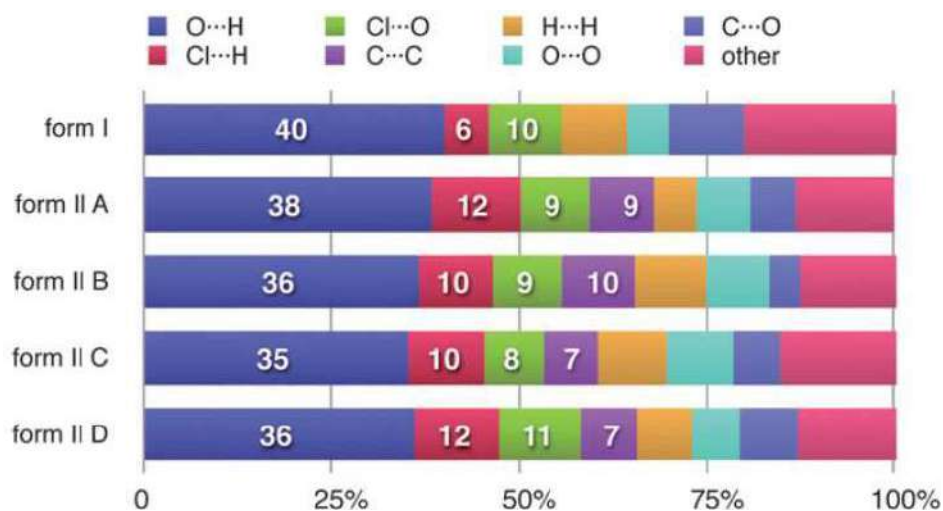


Рис. 7. Процентный вклад в площадь поверхности Хиршфельда для различных коротких межмолекулярных контактов для молекул в формах I и II 2-хлор-4-нитробензойной кислоты.

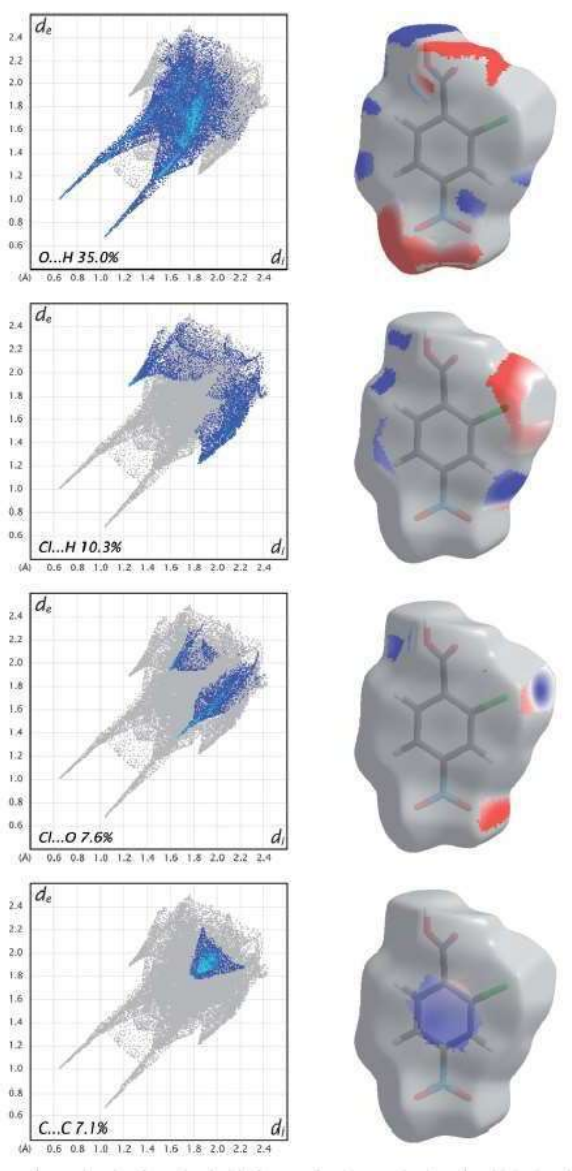


Рис. 8. Графики отпечатков пальцев для молекулы С в форме II 2-хлор-4-нитробензойной кислоты, разбитые на вклады от конкретных пар типов атомов. Для каждого графика серая тень представляет собой контур полного графика отпечатка пальца (см. Рис. 5). Поверхности справа выделяют соответствующие участки поверхности, связанные с конкретными контактами, с отображением электростатического потенциала.

Настоящий пример 2с4п предоставляет нам пять различных молекулярных сред для сравнения, а полученная гистограмма приведена на рис. 7. Из этого сравнения легко увидеть, что для всех пяти молекул взаимодействия водородных связей составляют почти 50% поверхности, и из них (и неудивительно) преобладают контакты  $O \cdots H$ . Хотя контакты  $Cl \cdots H$  очевидны в обеих формах, в форме II они занимают примерно вдвое большую

площадь поверхности, чем в форме I. Возможно, удивительно, что около 10% всех поверхностей молекул связаны с относительно близкими контактами  $Cl \cdots O$  (см. Также рис. 6), наблюдение, которое, было бы невозможным без проведения анализа такого рода. Последнее наблюдение, полученное на рис. 7, касается относительных площадей, связанных с контактами  $C \cdots C$  (часто называемыми контактами  $\pi \cdots \pi$ ) и связанных с плоской компоновкой в форме II. Фактически из рис. 7 мы видим, что чуть менее 10% поверхности может быть идентифицировано как  $C \cdots C$  для всех молекул в форме II, но есть незначительное количество (фактически 0,4%) в форме I. Эти числа очень хорошо подтверждают наблюдения, основанные на графиках отпечатков пальцев на рис.5.

***Некоторые ограничения: разупорядочение, атомы металлов и заряженные частицы***

Ни один метод анализа, подобный этому, не может иметь ограничений, один из основных: кристаллическая структура должна быть хорошо определена и, в частности, атомы водорода должны быть точно локализованы и смоделирован растворитель. Это, конечно, отражает тот факт, что поверхность Хиршфельда для молекулы определяется близостью и идентичностью атомов в соседних молекулах, поэтому неправильная или плохо определенная структура приведет к бессмысленным результатам. Требование, чтобы все атомы водорода были точно расположены, является очевидным, поскольку атомы водорода обычно находятся на периферии молекулы, и ошибки в их положениях - или их пропуски - приведут к появлению анамалий в результатах, особенно на графиках отпечатков пальцев. Это также означает, что применение этих инструментов к белковым структурам вряд ли произойдет обычным образом. Однако этот метод также можно использовать, используя аномалии на графиках отпечатков пальцев для

выявления ошибок или физически нереалистичных близких контактов в структурах.

Это требование также может препятствовать применению метода к кристаллам, демонстрирующим разупорядочение, но это не обязательно, было показано при анализе трех полиморфов 3-метил-4-метокси-40-нитростильбена (MMONS) [19,20]. Один из полиморфов имеет  $Z' = 2$ , причем один сайт упорядочен, а другой занят двумя разными конформерами. Поскольку беспорядок было смоделировано с некоторой уверенностью, анализ поверхности Хиршфельда был выполнен для каждой из возможных упорядоченных структур, в каждом случае предполагая, что занятость узлов в неупорядоченной молекуле равна 1,0 (то есть необходимо отредактировать `_atom_site_occupancy` в файле CIF вручную). Альтернативный подход мог бы включать определение поверхности Хиршфельда соответствующей молекулы путем включения дробных заселенностей неупорядоченных атомов (информация, которая должна быть включена в файл CIF), что равносильно использованию средневзвешенного представления электронной плотности промолекулы [21].

Хотя наши этот метод изначально разрабатывался для анализа органических молекулярных кристаллов, анализ поверхности Хиршфельда ограничивается этими системами. Этот метод подходит также для анализа тесных контактов в металлоорганических или ионных молекулярных системах. Более ранние версии программного обеспечения [22-24] могли работать только с атомами до Xe, но за 15 лет база расширилась практически до всех известных атомов [9].

### *CrystalExplorer*

В данной работе обсуждались больше теория, на которой основан метод анализа поверхности Хиршфельда, а также некоторые, но не все виды данных, которые можно из них извлечь. Обсуждалось только построение некоторых

видов поверхности Хиршфельда. В работе не обсуждался электростатический потенциал[25], энергия слабых взаимодействий и также в принципе программный комплекс *CrystalExplorer*, который часто упоминался в работе. Этот комплекс задумывался его авторами изначально для анализа исключительно ПХ, но на сегодняшний день это мощный пакет для анализа кристаллических структур. Он совмещает в себе хорошую графику для создания красивых картинок, которые украсят любую работу, и сложный аппарат для расчётов, основанный на квантовой химии. В новой версии программы *CrystalExplorer21* появилась стабильно работающая функция для расчёта энергии межмолекулярных взаимодействий и возможно, наиболее важным является возможность взаимодействия с программами *Gaussian* [26], *NWChem* [27] и *Tonto* [28] пакеты квантовой кристаллографии для расчета квантово-механических свойств молекул. Таким образом, исследователи смогут легко придать какое-то реальное значение - энергетику - тому, что до сих пор было просто тесным контактом и по этой причине считалось очень привлекательным. Описанию возможностей данной программы будет посвящена отдельная работа.

### ***Заключение***

Анализ поверхности Хиршфельда представляет собой радикальный - и визуально привлекательный - новый подход к исследованию взаимодействий между молекулами в кристаллах. До этого анализ взаимодействий между молекулами в кристаллах был почти полностью сосредоточен на обсуждении конкретных межъядерных расстояний и углов, диаграмм упаковки кристаллов с молекулами, представленными в виде шаровых или стержневых моделей, а также идентификации тесных контактов между атомами. в соседних молекулах, которые, как считалось, указывают на важные взаимодействия. Синергетическая взаимосвязь, сложившаяся между высокоуровневым



программированием и графикой, квантовой химией и инженерией кристаллов, представляет собой редкий (возможно, даже уникальный) подход.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Spackman M.A., Jayatilaka D. Hirshfeld surface analysis // CrystEngComm. 2009. Vol. 11, № 1. P. 19–32.
2. Spackman M.A., Byrom P.G. A novel definition of a molecule in a crystal // Chem. Phys. Lett. Elsevier, 1997. Vol. 267, № 3–4. P. 215–220.
3. Hirshfeld F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities // Theor. Chim. Acta. Springer-Verlag, 1977. Vol. 44, № 2. P. 129–138.
4. R. F. W. Bader, Atoms in Molecules—A Quantum Theory, Oxford University Press, Oxford, 1990.
5. P. Coppens, G. Moss and N. K. Hansen, in Computing in Crystallography, ed. R. Diamond, S. Ramaseshan and K. Venkatesan, Indian Academy of Sciences, Bangalore, 1980, pp. 16.01--16.18; F. L. Hirshfeld and H. Hope, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem., 1980, 36, 406–415; G. Moss and P. Coppens, Chem. Phys. Lett., 1980, 75, 298–302.
6. J. J. McKinnon, A. S. Mitchell and M. A. Spackman, Chem.--Eur. J., 1998, 4, 2136–2141.
7. J. J. McKinnon, M. A. Spackman and A. S. Mitchell, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., 2004, 60, 627–668.
8. Turner, M. J., McKinnon, J. J., Wolff, S. K., Grimwood, D. J., Spackman, P. R., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2017). *CrystalExplorer17*. The University of Western Australia.
9. P. R. Spackman, M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *J. Appl. Crystallogr.* **2021**, 54, 54. (<https://crystalexplorer.net>)
10. The Language of Shape, ed. S. Hyde, S. Andersson, K. Larsson, Z. Blum, T. Landh, S. Lidin and B. W. Ninham, Elsevier, Amsterdam, 1997.
11. I. Barsky, J. Bernstein, P. W. Stephens and K. H. Stone, New J. Chem., 2008, 32, 1747–1753.
12. McKinnon J.J., Spackman M.A., Mitchell A.S. Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. 2004. Vol. 60, № 6. P. 627–668.
13. Spackman M.A., McKinnon J.J. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals // CrystEngComm. The Royal Society of Chemistry, 2002. Vol. 4, № 66. P. 378–392
14. J. J. McKinnon, F. P. A. Fabbiani and M. A. Spackman, Cryst. Growth

- Des., 2007, 7, 755–769.
15. S. A. Moggach, S. Parsons and P. A. Wood, *Crystallogr. Rev.*, 2008, 14, 143–184.
  16. T. E. Clark, M. Makha, A. N. Sobolev and C. L. Raston, *Cryst. Growth Des.*, 2008, 8, 890–896.
  17. K. Aburaya, K. Nakano, K. Sada, N. Yoswathananont, M. Shigesato, I. Hisaki, N. Tohnai and M. Miyata, *Cryst. Growth Des.*, 2008, 8, 1013–1022.
  18. J. J. McKinnon, D. Jayatilaka and M. A. Spackman, *Chem. Commun.*, 2007, 3814–3816.
  19. P. Munshi, B. W. Skelton, J. J. McKinnon and M. A. Spackman, *CrystEngComm*, 2008, 10, 197–206.
  20. A. S. Mitchell and M. A. Spackman, *J. Comput. Chem.*, 2000, 21, 933–942.
  21. M. Makha, J. J. McKinnon, A. N. Sobolev, M. A. Spackman and C. L. Raston, *Chem.--Eur. J.*, 2007, 13, 3907–3912.
  22. S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, D. Jayatilaka and M. A. Spackman, *CrystalExplorer 2.1*, (2007) University of Western Australia (<http://hirshfeldsurface.net/CrystalExplorer>), Perth.
  23. Turner, M. J., McKinnon, J. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2011). *CrystEngComm*, **13**, 1804–1813.
  24. Turner, M. J., Thomas, S. P., Shi, M. W., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2015). *Chem. Commun.* **51**, 3735–3738.
  25. Thomas, S. P., Spackman, P. R., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2018). *J. Chem. Theory Comput.* **14**, 1614–1623.
  26. Aprà, E., Bylaska, E. J., de Jong, W. A., Govind, N., Kowalski, K., Straatsma, T. P., Valiev, M., van Dam, H. J. J., Alexeev, Y., Anchell, J., Anisimov, V., Aquino, F. W., Atta-Fynn, R., Autschbach, J., Bauman, N. P., Becca, J. C., Bernholdt, D. E., Bhaskaran-Nair, K., Bogatko, S., Borowski, P., Boschen, J., Brabec, J., Bruner, A., Cauët, E., Chen, Y., Chuev, G. N., Cramer, C. J., Daily, J., Deegan, M. J. O., Dunning, T. H. Jr, Dupuis, M., Dylla, K. G., Fann, G. I., Fischer, S. A., Fonari, A., Früchtl, H., Gagliardi, L., Garza, J., Gawande, N., Ghosh, S., Glaesemann, K., Götz, A. W., Hammond, J., Helms, V., Hermes, E. D., Hirao, K., Hirata, S., Jacquelin, M., Jensen, L., Johnson, B. G., Jónsson, H., Kendall, R. A., Klemm, M., Kobayashi, R., Konkov, V., Krishnamoorthy, S., Krishnan, M., Lin, Z., Lins, R. D., Littlefield, R. J., Logsdail, A. J., Lopata, K., Ma, W., Marenich, A. V., Martin del Campo, J., Mejia-Rodriguez, D., Moore, J. E., Mullin, J. M., Nakajima, T., Nascimento, D. R., Nichols, J. A., Nichols, P. J., Nieplocha, J., Otero-de-la-Roza, A., Palmer, B., Panyala, A., Pirojsirikul, T., Peng, B., Peverati, R., Pittner, J., Pollack, L., Richard, R. M., Sadayappan, P., Schatz, G. C., Shelton, W. A., Silverstein, D. W., Smith, D. M. A., Soares, T. A., Song, D., Swart, M., Taylor, H. L., Thomas,

- G. S., Tipparaju, V., Truhlar, D. G., Tsemekhman, K., Van Voorhis, T., Vázquez-Mayagoitia, Á, Verma, P., Villa, O., Vishnu, A., Vogiatzis, K. D., Wang, D., Weare, J. H., Williamson, M. J., Windus, T. L., Woliński, K., Wong, A. T., Wu, Q., Yang, C., Yu, Q., Zacharias, M., Zhang, Z., Zhao, Y. & Harrison, R. J. (2020). *J. Chem. Phys.* **152**, 184102.
27. Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A. V., Bloino, J., Janesko, B. G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H. P., Ortiz, J. V., Izmaylov, A. F., Sonnenberg, J. L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V. G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, J. A. Jr, Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M. J., Heyd, J. J., Brothers, E. N., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T. A., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A. P., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J. M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J. B. & Fox, D. J. (2016). *Gaussian 16. Revision C.01*. Gaussian Inc., Wallingford, Connecticut, USA.
28. Jayatilaka, D. & Grimwood, D. J. (2003). *Computational Science – ICCS 2003*, Lecture Notes in Computer Science, Vol. 2660, edited by P. M. A. Sloot, D. Abramson, A. V. Bogdanov, Y. E. Gorbachev, J. J. Dongarra & A. Y. Zomaya, pp. 142–151. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

## **Использование поверхностей Хиршфельда в анализе взаимодействий бикарбоксилатных аминокислот на примере солей глутаминовой кислоты**

Фролкова Дарья Валерьевна, Новиков Антон Петрович,  
Легкодимова Надежда Сергеевна

Суть метода анализа поверхности Хиршфельда были рассмотрены в предыдущей главе и в данном разделе речь пойдет уже о практическом применении данного метода. В качестве объекта выбраны производные глутаминовой кислоты в виде различных ее ионов, меняющих суммарный заряд в зависимости от кислотности раствора или субстрата.

Аминокислоты по строению являются органическими карбоновыми кислотами, у которых, как минимум, один атом водорода замещен на аминогруппу. Они являются строительными блоками белковых молекул. Несколько аминокислот являются источником для образования нейромедиаторов в ЦНС (гистамин, серотонин, гамма-аминомасляная кислота, дофамин, норадреналин), другие сами являются нейромедиаторами (глицин, глутаминовая кислота).

Глутаминовая кислота ( $\alpha$ -аминоглутаровая) является одной из важнейших аминокислот растительных и животных белков. Глутаминовая кислота не относится к числу незаменимых, однако, тем не менее, служит основой для синтеза многих физиологически активных соединений, необходимых для нормальной жизнедеятельности живого организма, тем самым играет важную роль в обмене веществ. Свободная глутаминовая кислота содержится в различных органах и тканях в большем количестве по сравнению с другими аминокислотами. Так, в сером веществе головного мозга животных определяется до 150 мг% глутаминовой кислоты, в белом – 80, в селезенке – 88, в почках – от 79 до 137, в печени 66 мг% [1]. В значительном количестве эта кислота и ее амид входят в состав белков и ряда важных низкомолекулярных соединений, в частности глутатиона – кофермента. К функциям глутатиона относят защиту SH-групп белков цитоплазмы от окисления. Кроме того, глутаминовая кислота является составной частью фолиевой кислоты. [2]

В организме коллектором всех аминокислотных аминогрупп является глутаминовая кислота, и только она подвергается окислительному дезаминированию с образованием аммиака и  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты. [3,4] Фермент глутаматдегидрогеназа имеется в митохондриях всех клеток организма (кроме мышечных) и катализирует реакцию дезаминирования глутамата. (рис.1) Так как НАДН используется в дыхательной цепи и  $\alpha$ -кетоглутарат вовлекается в реакции цикла трикарбоновых кислот, то реакция активируется при дефиците энергии при помощи АДФ и ингибируется избытком АТФ и НАДН. [5] Если реакция идет в митохондриях печени, аммиак используется для синтеза мочевины. В эпителии канальцев почек реакция необходима для удаления

аммиака в процессе аммониегенеза. Окислительное дезаминирование является основным путем катаболизма аминокислот.

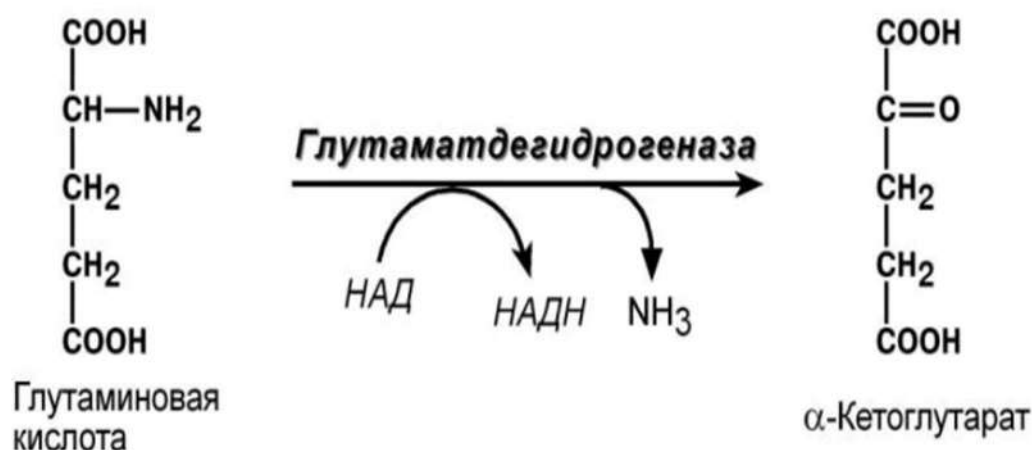


Рисунок 1. Окислительное дезаминирование глутаминовой кислоты

В организме человека глутаминовая кислота принимает участие в нескольких реакциях по обезвреживанию аммиака. Их них выделяют синтез глутаминовой кислоты, глутамина и карбамоилфосфата. [4]

Ровно также, как происходит отщепление углеродного скелета с участием  $\text{NH}_2$ -группы с образованием кетокислот, в ходе восстановительного аминирования синтезируется глутаминовая кислота (рис. 2). В данном случае в качестве кофермента используется НАДФН. Происходит практически во всех тканях, кроме мышечной, но имеет небольшое значение, т.к. для глутаматдегидрогеназы предпочтительным субстратом является глутаминовая кислота и равновесие реакции сдвинуто в сторону  $\alpha$ -кетоглутарата.

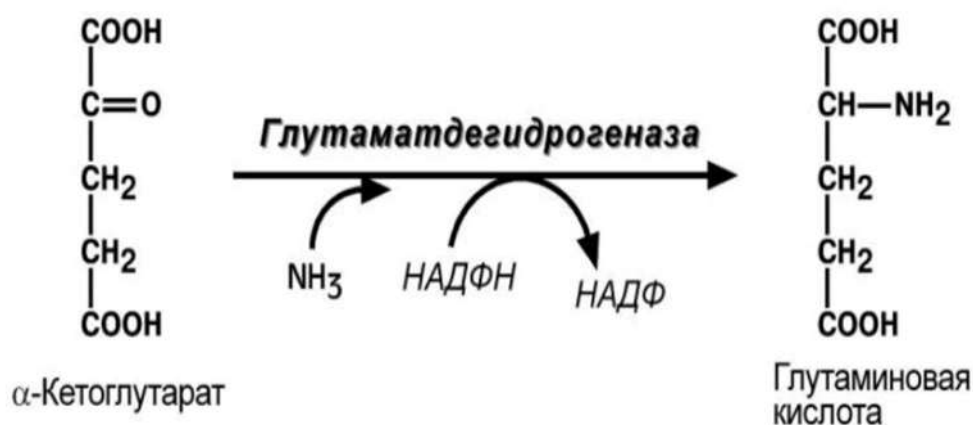


Рисунок 2. Реакция восстановительного аминирования

Главный способ уборки аммиака — это синтез глутамина (рис. 3). Наиболее активно происходит в нервной и мышечной тканях, в почках, сетчатке глаза, печени. Реакция протекает в митохондриях.[6] Образование большого количества

глутамина при обезвреживании аммиака обеспечивает высокие концентрации этого вещества в крови (0,5-0,7 ммоль/л). Так как глутамин проникает через клеточные мембраны путем облегченной диффузии, то он легко попадает не только в гепатоциты, но и в другие клетки, где есть потребность в аминоклупах. Стоит отметить, что азот, переносимый глутамином, используется клетками для синтеза пуринового и пиримидинового колец, гуанозинмонофосфата (ГМФ), аспарагина, глюкозамино-6-фосфата (предшественник всех остальных аминосахаров). [7]

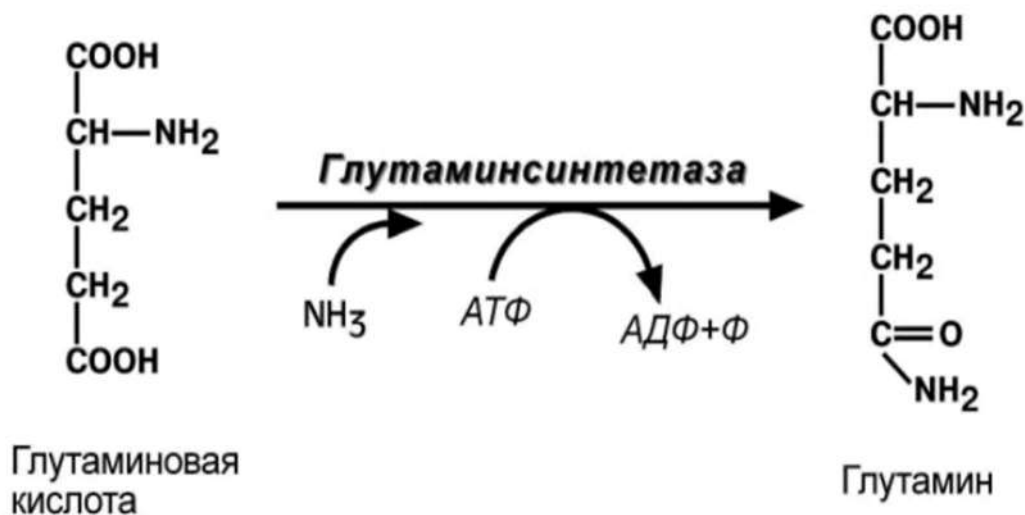


Рисунок 3. Синтез глутамина

Как было сказано ранее, в печени весь утилизируемый аммиак используется для синтеза мочевины. Увеличение синтеза мочевины наблюдается при распаде тканевых белков и азотистых соединений (голодание, воспалительные процессы, сахарный диабет) или при избыточном белковом питании). [8] Реакции синтеза мочевины являются циклическим процессом и получили название орнитинового цикла. Синтез мочевины начинается в митохондриях (первая и вторая реакции), оставшиеся три реакции идут в цитозоле. Глутаминовая кислота выполняет роль донора свободного аммония в реакции окислительного дезаминирования, а глутамин отдает аммоний в глутаминазной реакции. Освобождающийся аммоний используется в синтезе карбамилфосфата. При этом глутаминовая кислота в форме ацетилглутамата является активатором фермента карбамилфосфатсинтетазы. Второй атом азота, включающийся в мочевины, также поступает от глутаминовой кислоты, которая передает в трансаминазной реакции свою аминоклуппу оксалоацетату, а сформированная таким образом аспарагиновая кислота служит непосредственным субстратом для аргининосукцинатсинтетазы. Таким образом, участие глутаминовой кислоты в азотистом обмене может быть охарактеризовано как высокоактивная утилизация и обезвреживание аммиака, а также перенос аминного азота.

При прекращении использования аминокислот на синтез азотсодержащих соединений (белков, креатина, фосфолипидов, пуриновых и пиримидиновых оснований) – с целью дальнейшего катаболизма их безазотистого остатка и



выработки энергии, вступает реакция трансаминирования. Эта реакция заключается в том, что аминокислота и кетокислота обмениваются друг с другом своими функциональными группами при альфа-углеродном атоме. В результате вступившая в реакцию аминокислота превращается в соответствующую альфа-кетокислоту, а кетокислота становится аминокислотой. (рис. 4) В качестве катализаторов выступают трансаминазы, коферментом которых является активная форма витамина В6 - пиридоксальфосфат (фосфопиридоксаль).



Рисунок 4. Реакции, катализируемые аспартатаминотрансферазой и аланиноаминотрансферазой

В лабораторной диагностике нашло практическое применение определение активности двух ферментов трансаминирования – аланинаминотрансферазы (АЛТ, АлАТ) и аспартатаминотрансферазы (АСТ, АсАТ). Оба фермента обратимо взаимодействуют с  $\alpha$ -кетоглутаровой кислотой и переносят на нее аминогруппы от соответствующих аминокислот с образованием глутаминовой кислоты и кетокислот. В клинической практике определение активности АЛТ и АСТ используется для дифференциальной диагностики болезней печени и миокарда, глубины поражения и контроля эффективности их лечения. [9]

Резюмируя все выше сказанное, можно сказать, что глутаминовая кислота может влиять на обмен веществ, функции органов и систем, не только



непосредственно включаясь в тканевые обменные процессы, но и опосредованно через изменение функционального состояния нервной и эндокринной систем. Кроме того, глутаминовая кислота участвует в окислительных процессах в нервной ткани и синтезе макроэргических соединений. [10] Некоторые эффекты введенной глутаминовой кислоты напоминают результат действия гормональных препаратов. Способность глутаминовой кислоты увеличивать артериальное давление, повышать уровень сахара в крови свидетельствует об ее адреналоподобном действии. [11, 12] Тем самым исследования глутаминовой кислоты играют существенную роль в развитии современной биологии и медицине.

### **Применение поверхностей Хиршфельда для анализа взаимодействий бикарбоксилатных аминокислот на примере солей глутаминовой кислоты**

Исследование выполнено на базе двух программ: *Olex2-1.5* как инструмент структурного анализа [13] и *CystalExplorer 21.5* для непосредственного построения поверхностей Хиршфельда и анализа процентного вклада наиболее значимых связей в них [14].

Поиск и отбор соединений осуществлялся в Кембриджской базе структурных данных (CSD) при помощи *ConQuest 2020.3.0* [15].

По ходу работы рассмотрены семь производных глутаминовой кислоты, для шести из которых построены поверхности Хиршфельда и графики отпечатков пальцев. Исключение - соединение **4**, гидрохлорид глутаминовой кислоты (форма III) [16]: в структуре не были уточнены атомы водорода (рис. 4), что является одним из критических ограничений, подробнее с которыми можно ознакомиться в предыдущей главе. Все указанные структуры протонированы по N1. Также, как правило, во всех соединениях образуется сложная система водородных связей, которая связывает катионы и анионы, и катионы между собой в трехмерный каркас. Анализ каждого типа Н-связей может быть очень громоздким и использование поверхности Хиршфельда его облегчает. Также в дальнейшем такой анализ может помочь в прогнозировании создания подобных структур и даже более сложных.

Соединение **1** – гексафторсиликат глутаминовой кислоты  $\text{HGluSiF}_6$ . [17]

Соединения **2-6** аддукты органической глутаминовой и неорганической соляной кислоты  $\text{HGluCl}$ : их структура представлена на рис. 2 - 6 соответственно. Также стоит отметить, что данная группа соединений является полиморфами. [18-21]

Соединение **7** – гидробромид глутаминовой кислоты  $\text{HGluBr}$ . [22]

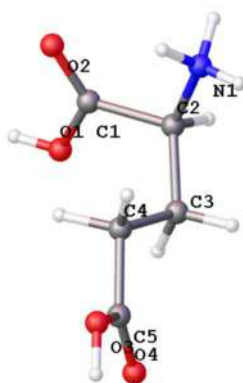


Рис. 1. Структура HGlucSiF<sub>6</sub> (1)

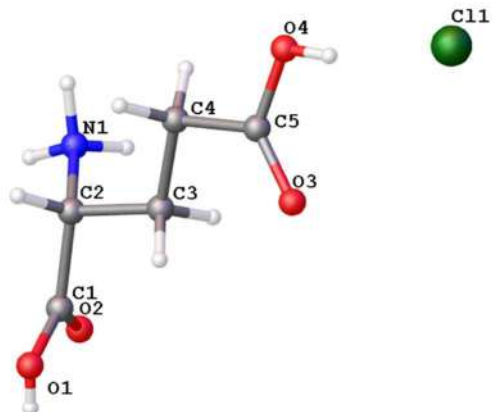


Рис. 2. Структура HGlucCl (форма I) (2)

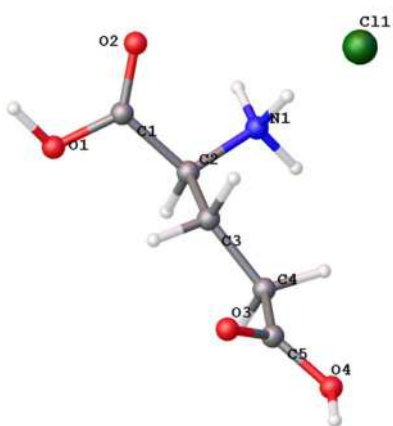


Рис. 3. Структура HGlucCl (форма II) (3)

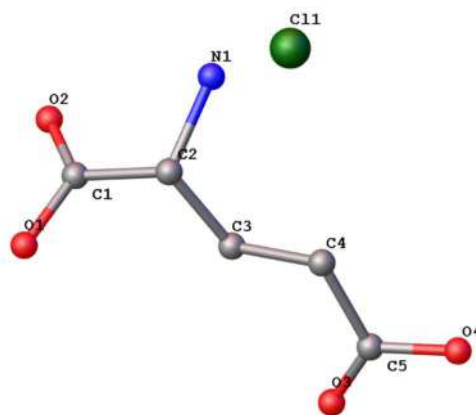


Рис. 4. Структура HGlucCl (форма III) (4)

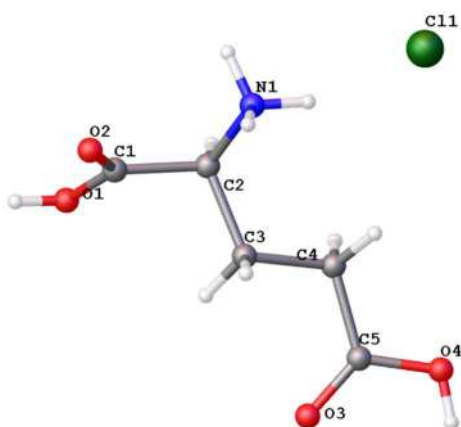


Рис. 5. Структура HGlucCl (форма IV) (5)

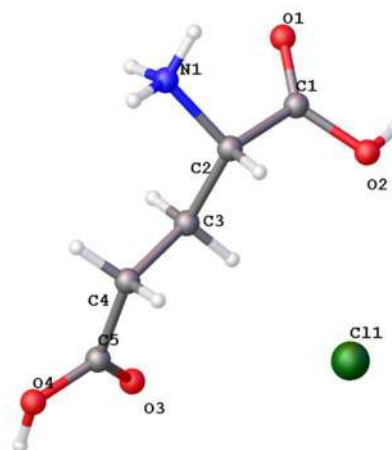


Рис. 6. Структура HGlucCl (форма V) (6)

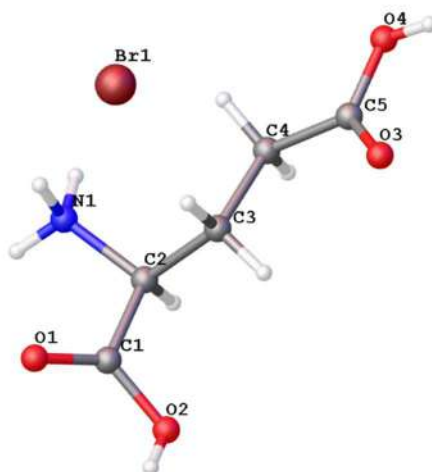


Рис. 7. Структура HGluBr (7)

Для оценки вклада невалентных взаимодействий с помощью программы *CrytstalExplorer 21.5* были рассчитаны и построены поверхности Хиршфельда  $d_{\text{norm}}$  для каждого соединения индивидуально. Донорно-акцепторные группы визуализируются с использованием стандартного (высокого) разрешения поверхности, а сами поверхности  $d_{\text{norm}}$  отображаются по фиксированной цветовой шкале от красного до синего. Также были построены 2D развертки поверхности Хиршфельда для оценки вклада каждого типа коротких контактов.

### 1.1 Соединение 1 - Гексафторсиликат глутаминовой кислоты

На рис. 8 изображена 3D модель поверхности Хиршфельда, нанесенная на карту  $d_{\text{norm}}$  для соединения **1**. Красные пятна на поверхности  $d_{\text{norm}}$  соответствуют водородным связям. Ярчайшие из них (1-3) сосредоточены преимущественно вокруг галогена – фтора (это самые короткие Н-связи в структуре). Два красных пятна ниже соответствуют водородным связям O–H $\cdots$ F (4) и N–H $\cdots$ O (5) – все они примерно одинакового размера. На поверхности также заметны слабые красные пятна, которые соответствуют водородным связям типа C–H $\cdots$ F.

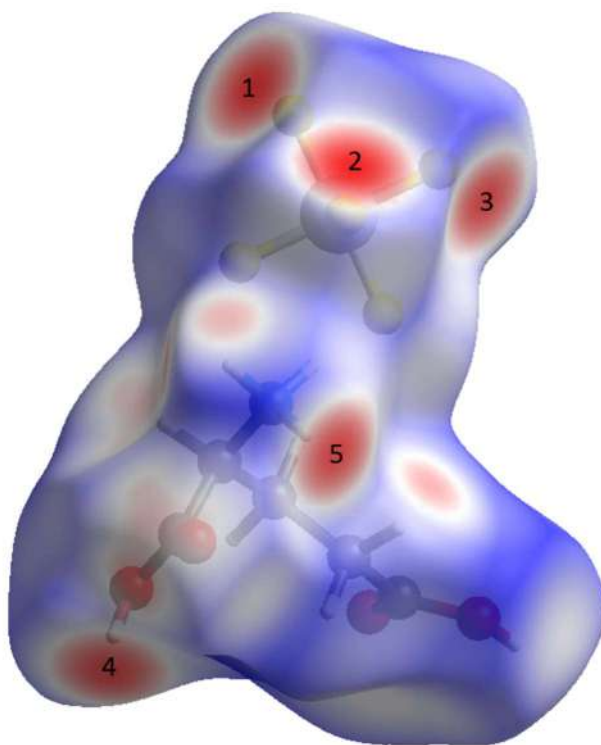


Рис. 8. Поверхность Хиршфельда для  $\text{HGluSiF}_6$

На рис. 9 представлены 2D развертки для  $\text{HGluSiF}_6$ , где серая тень на изображениях – контур полной поверхности (рис. 9а). Из всех описываемых в этой главе структур эта имеет характерную, более вытянутую и узкую, форму самого графика.

Наибольший процент поверхности занимают водородные связи  $\text{F}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{F}$  (41,8%) и  $\text{O}\cdots\text{H}$  (29,1%), образующие в левом нижнем углу пару шипов. Ван-дер Ваальсовы взаимодействия  $\text{H}\cdots\text{H}$  (17,4%) рассредоточены по большей части контура развертки, где-то более плотно, где-то – в виде диффузных точек. Остальные контакты вносят менее значительный вклад в формирование кристаллической упаковки (рис. 9е-г).

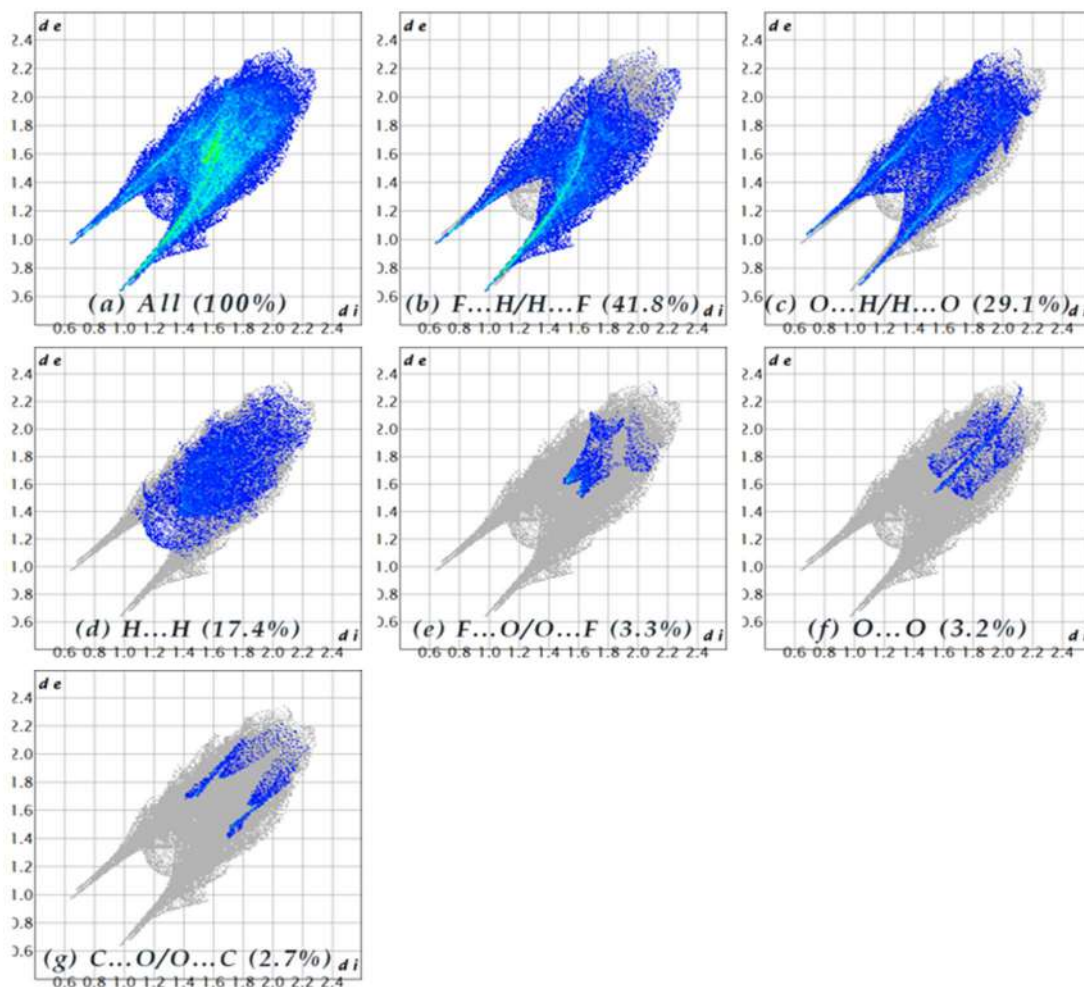


Рис. 9. График отпечатков пальцев поверхностей Хиршфельда для HGlusF<sub>6</sub>

## 1.2 Гидрохлориды глутаминовой кислоты

### 1.2.1 Соединение 2, форма I

В прошлой главе упоминалось, что уникальность графиков отпечатков пальцев является прекрасным инструментом для сравнительного анализа полиморфных структур. В данных подразделах, посвященных гидрохлоридам глутаминовой кислоты, это будет продемонстрировано. Рисунок 10 – поверхность Хиршфельда для I формы гидрохлорида глутаминовой кислоты. Три ярких пятна соответствуют водородным связям N–H $\cdots$ O (1), N–H $\cdots$ Cl (2) и Cl $\cdots$ H–O (3). Еще одно пятно на поверхности, слабо заметное, соответствует связи типа C–H $\cdots$ O.



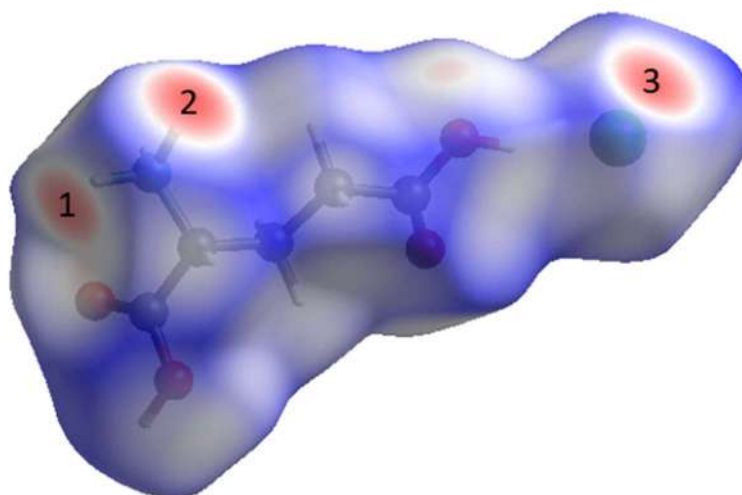


Рис. 10. Поверхность Хиршфельда для гидрохлорида глутаминовой кислоты (форма I)

Ниже представлены развертки I формы  $\text{HGluCl}$ . Наибольшую площадь поверхности здесь занимают водородные связи типа  $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$  (36,6%), проявляющиеся в виде двух нижних шипов, плотно сформированного центра на графике и диффузных точек ближе к правому верхнему краю; и связи типа  $\text{H}\cdots\text{Cl}/\text{Cl}\cdots\text{H}$  (28,6%) – они также проявляются в виде шипов по бокам, которые тем больше распадаются на отдельные точки, чем выше по графику поднимаются. Третье по значимости взаимодействие – Ван-дер Ваальсовое  $\text{H}\cdots\text{H}$  (25,4%), представляет собой преимущественно рассеянные по поверхности точки и небольшой короткий выступ в левой нижней части графика.

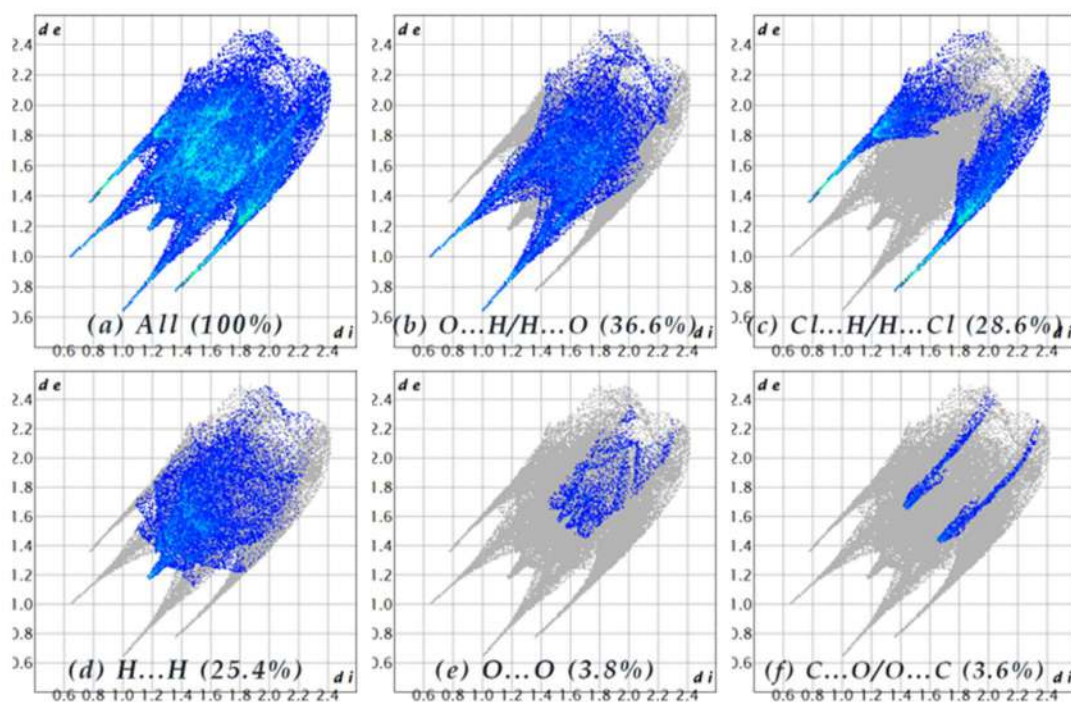


Рис. 11. График отпечатков пальцев для гидрохлорида глутаминовой кислоты (форма I)

### 1.2.2 Соединение 3, форма II

На поверхности Хиршфельда для соединения **3** четыре пятна, представляющих интерес. Им соответствуют: N–H···O (1), две связи типа O–H···O (2, 3) и самая правая на изображении – O–H···Cl (4).

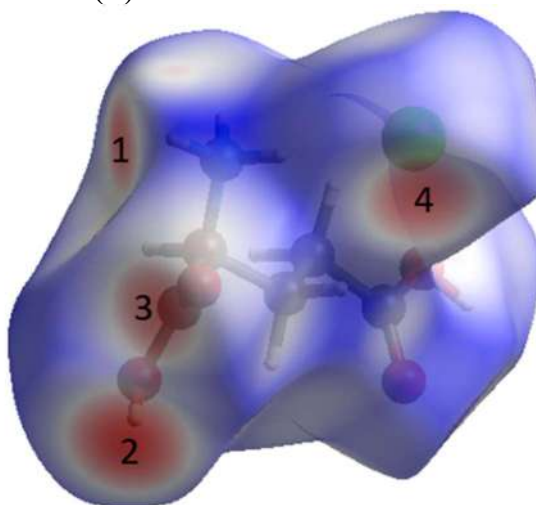


Рис. 12. Поверхность Хиршфельда для гидрохлорида глутаминовой кислоты (форма II)

Развертки II формы HGlucI имеют незначительно более вытянутую форму графика по сравнению с формой I и аналогичный порядок основных процентных вкладов: наибольший процент занимает водородная связь O···H/H···O (38,2%), затем идут H···Cl/Cl···H (27,0%) и Ван-дер Ваальсовы взаимодействия H···H (25,2%). Также несколько иначе на графике выглядит контакт C···O/O···C: левая линия расходится надвое в верхней правой части графика (рис. 13f).

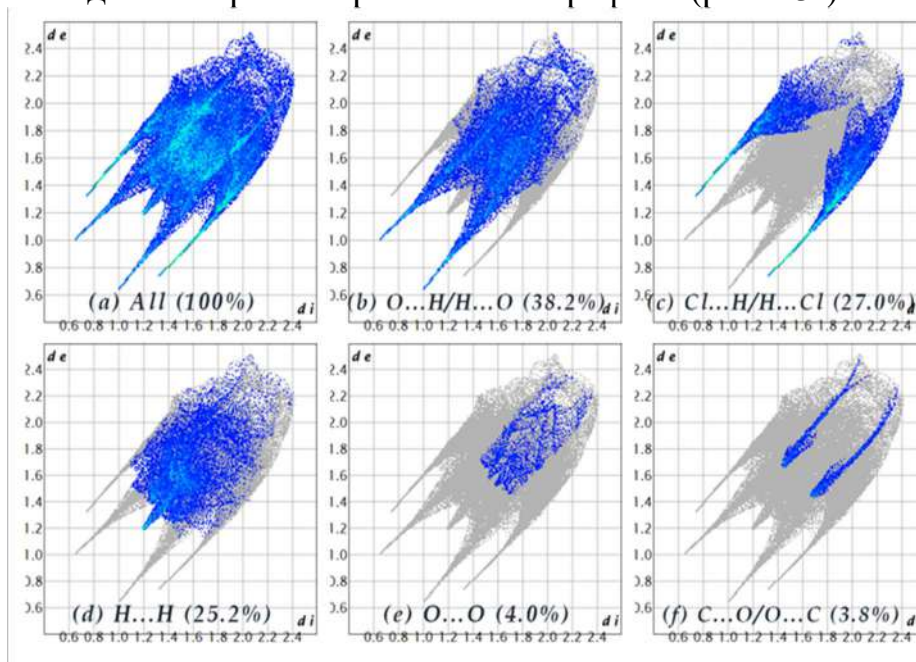


Рис. 13. 2D развертка поверхностей Хиршфельда для гидрохлорида глутаминовой кислоты (форма II)



### 1.2.3 Соединение 5, форма IV

На поверхности Хиршфельда для соединения **5** пять ярких пятен: они пронумерованы на рис. 14.

Точки (1 и 2) – водородные связи  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  и  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ , (3) – связь  $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{O}$ . Нижние пятна (4, 5) соответствуют связям  $\text{O}\cdots\text{H}$  и  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ . Оставшееся светло-красное пятно правее центра –  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ .

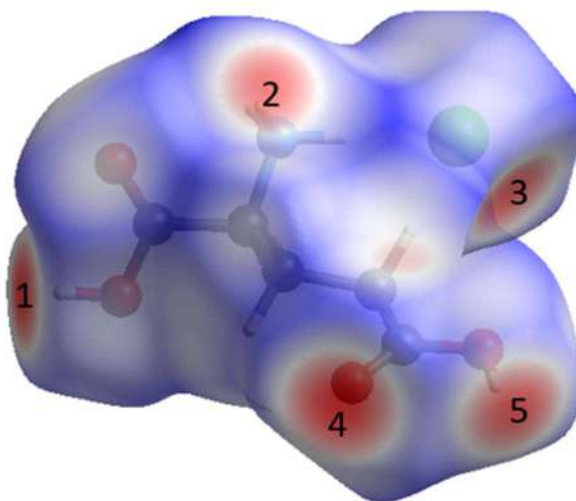


Рис. 14. Поверхность Хиршфельда для гидрохлорида глутаминовой кислоты (форма IV)

Контур развертки **IV** формы  $\text{HGluCl}$  незначительно шире других контуров рассматриваемых гидрохлоридов. Примечательно, что только в этой форме меняется порядок процентного вклада наиболее значимых связей на второй и третьей позиции в поверхность Хиршфельда: за водородной связью  $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$  (37,9%), сначала идут Ван-дер Ваальсовы взаимодействия  $\text{H}\cdots\text{H}$  (26,0%), и только потом –  $\text{Cl}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{Cl}$  (25,9%). Связь  $\text{C}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{C}$  визуальна представлена также, как и в соединении **2**: в виде параллельных прямых.

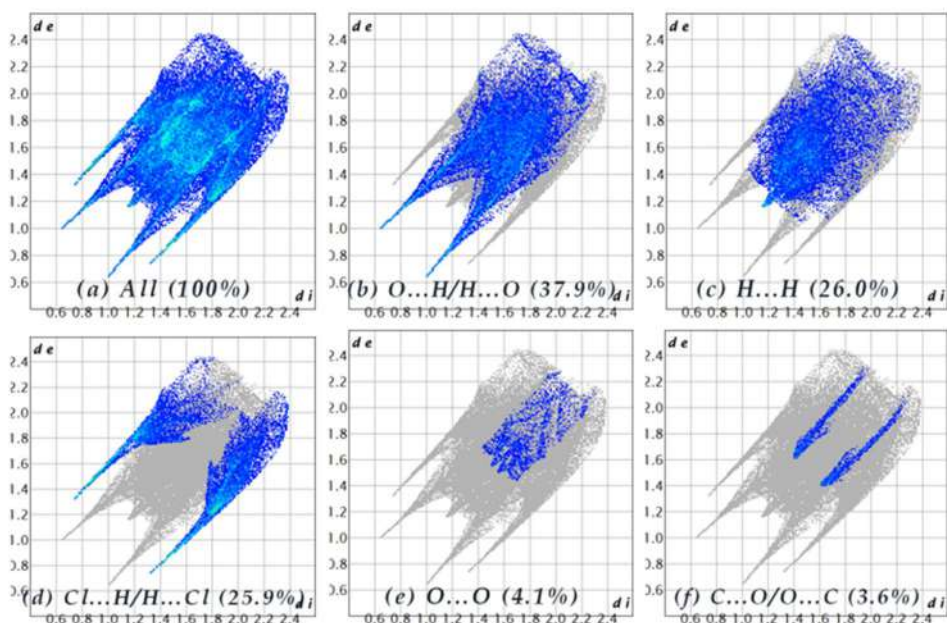


Рис. 15. 2D развртка поверхностей Хиршфельда для гидрохлорида глутаминовой кислоты (форма IV)

#### 1.2.4 Соединение 6, форма V

На поверхности Хиршфельда в соединении 6 также пять точек интереса, они пронумерованы на рисунке ниже (рис. 16).

Точка (1) – водородная связь N–H...O, (2) – O–H...O. Контакт Cl...H–N приходится на точку (3). Самое яркое пятно (4) аналогично связи в точке (1) – N–H...O, а последнее (5) – O–H...Cl.

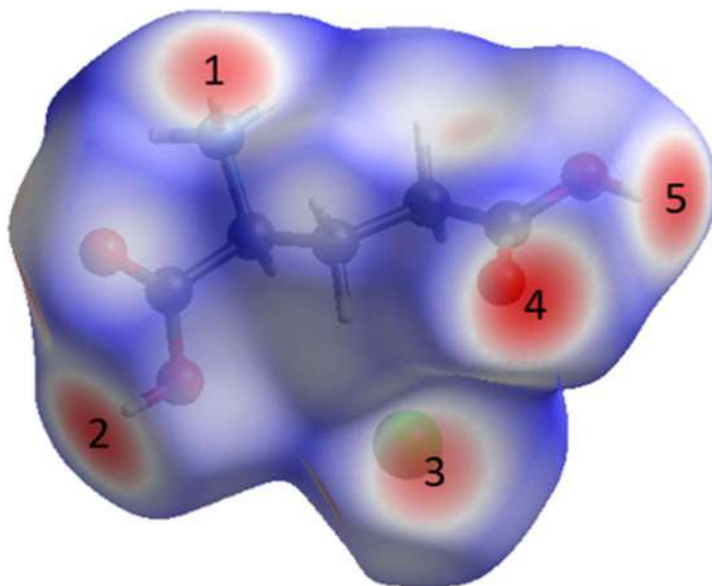


Рис. 16. Поверхность Хиршфельда для гидрохлорида глутаминовой кислоты (форма V)

График V формы HGlucI визуально усреднен между графиками отпечатков пальцев II и IV форм: имеет одновременно вытянутый и прямоугольный контур.

Распределение процентных вкладов в поверхность Хиршфельда здесь такое же, как и в формах I, II: водородные связи  $O\cdots H/H\cdots O$  (38,0%) и  $Cl\cdots H/H\cdots Cl$  (26,8%), потом – Ван-дер Ваальсовы взаимодействия  $H\cdots H$  (25,3%).

В распределении по поверхности точек, составляющих на графике связь  $C\cdots O/O\cdots C$  (4,0%), также можно провести аналогию с формой II: однако здесь уже не левая, а правая нижняя линия раздваивается в верхней части графика.

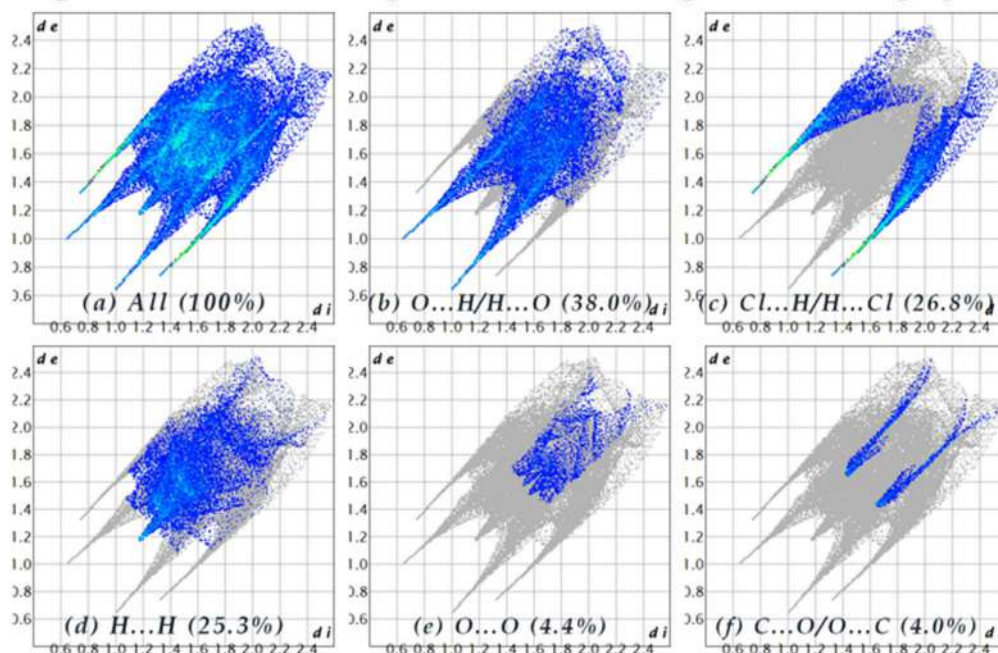


Рис. 17. 2D развертка поверхностей Хиршфельда для гидрохлорида глутаминовой кислоты (форма V)

### 1.3 Соединение 7 – гидробромид глутаминовой кислоты

Два красных пятна, расположенных в верхней части изображения (рис. 18, точки 1 и 4), отображают водородные связи  $N-O\cdots H$  и  $Br\cdots H-O$ . Пятна внизу (2, 3) –  $C\cdots O-H$  и  $O-H\cdots O$  связям соответственно. Также на поверхности присутствует едва различимое пятно немногим ниже центра рисунка – это контакт  $C-O$ .

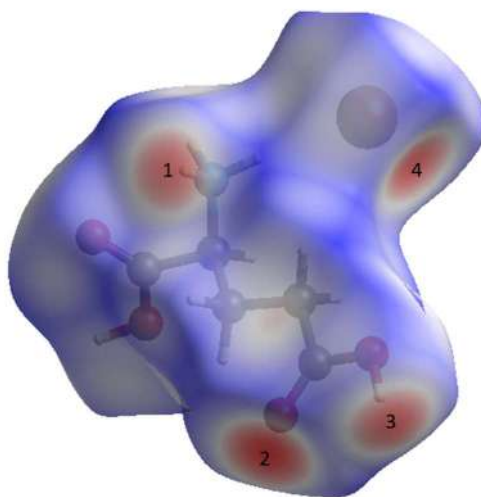


Рис. 18. Поверхность Хиршфельда для HGlubr

2D развертка HGlubr имеет самый широкий контур среди всех рассматриваемых структур и стремится к краям осей  $d_e$  и  $d_i$ . Доминирующие водородные связи:  $O\cdots H/H\cdots O$  (37,0%) и  $Hal\cdots H/H\cdots Hal$  (27,4%), где галоген в данном случае - бром, а Ван-дер Ваальсовы взаимодействия  $H\cdots H$  здесь занимают чуть больше четверти площади (25,4%). Заметно, что распределение точек по поверхности контура в контакте  $O\cdots H/H\cdots O$  (рис.19b) несколько отлично от предыдущих: их левая верхняя часть на графике больше склонна к диффузии, а связь  $C\cdots O/O\cdots C$  представлена в виде привычных параллельных полос, оба конца которых закругляются влево (рис 19f).

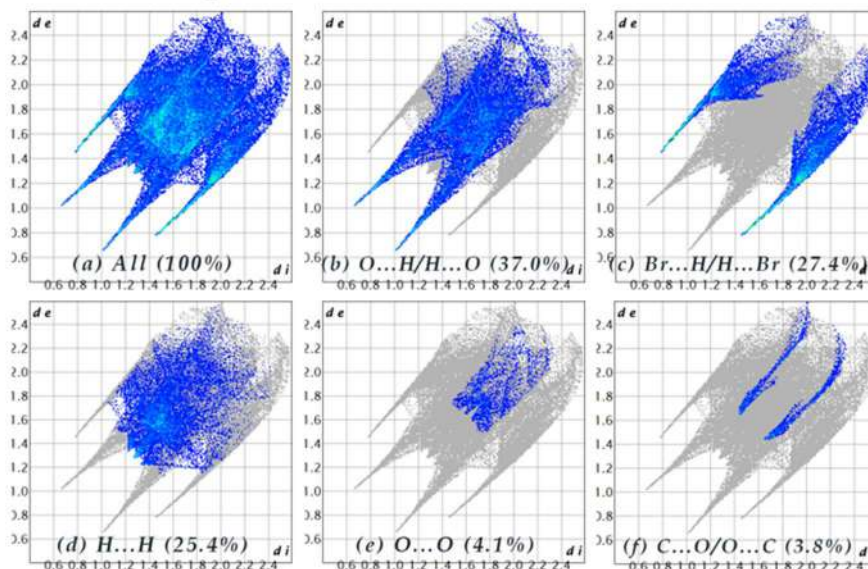


Рис. 19. График отпечатков поверхностей Хиршфельда для гидробромида глутаминовой кислоты



## Сравнительный анализ структур глутаматов. Заключение

По полученным в ходе работы данным была построена сравнительная гистограмма.

Сравнительный анализ с использованием данной диаграммы позволил установить, что в соединении **1** процент вклада в площадь поверхности Хиршфельда связи «галоген-водород» (фтор) в среднем на 15% больше, чем в других структурах (с хлором и бромом), а процент вклада связи  $O\cdots H/H\cdots O$ , наоборот, меньше (приблизительно на 8%). Это связано с другой геометрией аниона и большим процентным содержанием фтора в соединении **1**. Доминирующим взаимодействием во всех структурах является водородная связь, характерная для данного класса соединений.

Полиморфы по построенным поверхностям и процентному соотношению коротких контактов крайне близки. Наибольший вклад в межмолекулярные взаимодействия вносят водородные связи  $Hal\cdots H/H\cdots Hal$  и  $O\cdots H/H\cdots O$  (суммарно от 63,8% до 65,2% общей площади). Только в соединении **5** Ван-дер Ваальсовое взаимодействие  $H\cdots H$  занимает большую площадь, чем связь «галоген-водород» - тут они почти равны, и разница составляет лишь 0,1%.

Соединение **6** примечательно наибольшим процентом связи  $O\cdots O$  (в среднем на 0,27%) среди других полиморфов.

В соединении **7** процентный вклад каждого типа взаимодействий близок к аналогичным связям полиморфов **2-6**. Это показывает, что замена атома галогена с хлора на бром не вносит значительных изменений в формирование структуры и поверхность Хиршфельда.



Рис. 20. Сводная гистограмма всех исследуемых структур (за исключением соединения 4)

Работа будет продолжена для анализа других соединений глутаминовой кислоты и похожих типов соединений для лучшего понимания механизма формирования связей в кристаллических структурах и оценки геометрии молекул/фрагментов, участвующих в распознавании глутамата и родственных соединений в биосистемах (рецепторах и активных центрах ферментов).

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Волков М.С., Генкин А.М., Маевский Е.И., Глотов Н.А. Глутаминовая кислота. Биохимическое обоснование практического использования. Свердловск, Средне-Уральское книжное изд-во, 1975. – 120 с.
2. Якубке Х.-Д., Ешкайт Х. Аминокислоты, пептиды, белки: Пер. с нем.– М.: Мир, 1985.– 456 с.
3. Майстер А. Биохимия аминокислот // Под ред. и с предисл.: А. Е. Браунштейн ; пер. с англ.: Г. Я. Виленкина – М. : Иностран. лит., 1961 . – 530 с.
4. Нельсон Д. Л., Кокс М. М., Ленинджер А. Основы биохимии Ленинджера. – 2011.
5. Langenbeck W. Die organischen Katalysatoren und ihre Beziehungen zu den Fermenten. – Springer-Verlag, 2013.
6. Кондрашова М. Н. Взаимодействие процессов переаминирования и окисления карбоновых кислот при разных функциональных состояниях ткани //Биохимия. – 1991. – Т. 56. – №. 3. – С. 388-405.
7. Meynial-Denis D. (ed.). Glutamine: biochemistry, physiology, and clinical applications. – CRC Press, 2017.
8. Плотникова Е. Ю., Сухих А. С. Различные варианты гипераммониемии в клинической практике //Медицинский совет. – 2018. – №. 14.
9. Huang X. J. et al. Aspartate aminotransferase (AST/GOT) and alanine aminotransferase (ALT/GPT) detection techniques //Sensors. – 2006. – Т. 6. – №. 7. – С. 756-782.
10. Мошарова И. В., Сапецкий А. О., Косицын Н. С. Общие физиологические механизмы воздействия глутамата на центральную нервную систему //Успехи физиологических наук. – 2004. – Т. 35. – №. 1. – С. 20-42.
11. Ганьшина Т. С. и др. Особенности цереброваскулярного эффекта глутаминовой кислоты //Экспериментальная и клиническая фармакология. – 2016. – Т. 79. – №. 3. – С. 9-12.
12. Ульянов А. М. и др. Антидиабетогенные и противосвертывающие свойства соединения гепарина с глутаминовой кислотой //Известия Российской академии наук. Серия биологическая. – 2004. – №. 3. – С. 340-344.
13. Dolomanov O. V. et al. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program // J. Appl. Crystallogr. International Union of Crystallography, 2009. Vol. 42, № 2. P. 339–341. (<https://www.olexsys.org/olex2>).
14. Spackman P.R., Turner M.J., McKinnon J.J., Wolff S.K., Grimwood D.J., Jayatilaka D., Spackman M.A. CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis,

- visualization and quantitative analysis of molecular crystals // J. Appl. Crystallogr. 2021. Vol. 54. P. 1006-1011. (<https://crystalexplorer.net>).
15. Bruno I. J., Cole J. C., Edgington P. R., Kessler M., Macrae C. F., McCabe P., Pearson J., Taylor R. New software for searching the Cambridge Structural Database and visualizing crystal structures // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. 2002. Vol. 58. P. 389-397.
16. Dawson B. The crystal structure of DL-glutamic acid hydrochloride // Acta Cryst. 1953. Vol. 6. P. 81-87.
17. Petrosyan A.M., Fleck M., Ghazaryan V.V. Salts of amino acids with hexafluorosilicate anion // Journal of Crystal Growth. 2013. Vol. 362. P. 162–166.
18. Fox-Urbe L.Y., Hernandez-Paredes J., Soberanes Y., Garcia-Orozco K.D. D-Glutamic acid hydro-chloride // IUCrData. 2019. Vol. 4, №4.
19. Sequeira A., Rajagopal H., Chidambaram R. A neutron diffraction study of the structure of L-glutamic acid.HCl // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. 1972. Vol. 28. P. 2514-2519.
20. Zhang Y. J., Shu Z., Xu W., Chen G., Li, Z.-G. L-Glutamic acid hydro-chloride at 153 K // Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications. 2008. Vol. 64, o446.
21. Hui Yu, Yaling Huang, Shuxiang Wu, Longfei Jin. (Цит. по: CCDC refcode LGLUTA03) // Journal of South-Central University for Nationalities (Natural Science Edition). 2008. Vol. 27. P. 20.
22. Natarajan S. et al. Growth, structural, thermal and optical studies on L-glutamic acid hydrobromide - A new semiorganic NLO material // Cryst. Res. Technol. 2008. Vol. 43. P. 713–719.



## **Содержание и практика применения таможенной процедуры для переработки вне таможенной территории**

Герман Анастасия Константиновна

«Российский университет транспорта» (РУТ (МИИТ))

### ***ВВЕДЕНИЕ***

Переработка вне таможенной территории - таможенный режим, при котором товары вывозятся с таможенной территории РФ для целей проведения операций по переработке товаров в течение установленного срока (срока переработки товаров) с последующим ввозом продуктов переработки с полным или частичным освобождением от уплаты ввозных таможенных пошлин, налогов. Вывозимые с таможенной территории РФ товары для переработки освобождаются от уплаты вывозных таможенных пошлин. К таким товарам не применяются меры нетарифного регулирования. При вывозе товаров для переработки вне таможенной территории освобождение от уплаты, возврат либо возмещение внутренних налогов не производятся.

Форма и порядок заполнения таможенной декларации установлены:

- приказом ФТС России от 3 августа 2006 г. № 724 "Об утверждении новых форм комплектов бланков таможенной декларации и транзитной декларации"

- приказ ФТС России от 04 сентября 2007 г. № 1057 "Об утверждении Инструкции о порядке заполнения грузовой таможенной декларации и транзитной декларации"

Если товары вывозятся одной товарной партией и декларируются в одном таможенном органе, допускается использование таможенной декларации в качестве заявления на применение таможенного режима переработки вне таможенной территории, при условии, что:

- целью переработки товаров вне таможенной территории является их ремонт, в том числе осуществляемый на возмездной основе;

- таможенная стоимость вывозимых для переработки товаров, не превышает 500 тысяч рублей.

Порядок совершения таможенными органами операций при использовании таможенного режима переработки вне таможенной территории утвержден приказом ФТС России от 23 сентября 2005 г. № 887

Для помещения товаров под таможенный режим переработки вне таможенной территории товары должны иметь для таможенных целей статус находящихся в свободном обращении.

Целью работы, является: раскрыть содержание и условия помещения товаров под таможенную процедуру переработки вне таможенной территории.

Задачи работы:

- раскрыть содержание таможенной процедуры переработки вне таможенной территории;
- рассмотреть условия помещения товаров под таможенную процедуру переработки вне таможенной территории;
- нормы выхода продуктов переработки вне таможенной территории;
- особенности таможенного контроля товаров, помещенных под таможенный режим переработки вне таможенной территории;

Объектом исследования работы является: таможенная процедура - переработка вне таможенной территории: содержание, условия помещения товаров, особенности и порядок завершения действия таможенной процедуры.

Предметом исследования работы является: процедура помещения товаров под таможенную процедуру переработки вне таможенной территории.

## *СОДЕРЖАНИЕ ТАМОЖЕННОЙ ПРОЦЕДУРЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТОВАРА ВНЕ ТАМОЖЕННОЙ ТЕРРИТОРИИ*

### *Применение таможенных процедур вне таможенной территории*

Применение таможенных процедур переработки товаров вне таможенной территории урегулировано:

1) Таможенным кодексом Евразийского экономического союза (глава 25);

2) Федеральным законом от 03.08.2018 №289-ФЗ «О таможенном регулировании в Российской Федерации и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации» (глава 22);

3) приказом Минфина России от 14.01.2020 №7н «Об утверждении порядка выдачи разрешения на переработку товаров вне таможенной территории, отзыва, аннулирования, восстановления разрешения на переработку товаров вне таможенной территории, формы заявления на переработку товаров вне таможенной территории и порядка его заполнения, формы разрешения на переработку товаров вне таможенной территории и порядка ее заполнения, формы заявления о внесении изменений в разрешение на переработку товаров вне таможенной территории, формы отказа таможенного органа во внесении изменений в разрешение на переработку товаров вне таможенной территории, формы разрешения на замену продуктов переработки эквивалентными иностранными товарами» (вступил в силу 25.05.2020).

Статьей 176 Таможенного кодекса Евразийского экономического союз определено понятие таможенной процедуры переработки вне таможенной территории, под которой понимается - таможенная процедура, применяемая в отношении товаров Союза, в соответствии с которой такие товары вывозятся с таможенной территории Союза в целях получения в результате совершения операций по переработке вне таможенной территории Союза продуктов их переработки, предназначенных для последующего ввоза на таможенную территорию Союза, без уплаты в отношении таких товаров Союза вывозных таможенных пошлин при соблюдении условий помещения товаров под эту

таможенную процедуру и их использования в соответствии с такой таможенной процедурой.

Применение таможенной процедуры переработки вне таможенной территории, возможно только при соблюдении условий помещения товаров под процедуру и их использование.

Условия помещения товаров под таможенную процедуру переработки вне таможенной территории определены статьей 177 Таможенного кодекса Евразийского экономического союза, к которым относятся:

1. Наличие документа об условиях переработки товаров вне таможенной территории Союза, выданного уполномоченным органом государства-члена, так называемое разрешение на переработку товаров вне таможенной территории, в котором содержатся сведения, определенные статьей 181 Таможенного кодекса Евразийского экономического союза. В качестве такого документа может использоваться и декларация на товары, если целью применения таможенной процедуры переработки вне таможенной территории является ремонт товаров, заполненной в соответствии с Решением Комиссии Таможенного союза от 20.05.2010 № 257 «О форме декларации на товары и порядке ее заполнения»;

2. Возможность идентификации таможенными органами товаров Союза, помещенных под таможенную процедуру переработки вне таможенной территории, в продуктах их переработки, за исключением случаев замены таких товаров эквивалентными товарами;

3. Предоставление обеспечения исполнения обязанности по уплате вывозных таможенных пошлин в соответствии с главой 9 настоящего Кодекса, за исключением случаев, когда в соответствии с законодательством государств-членов обеспечение исполнения обязанности по уплате вывозных таможенных пошлин не предоставляется;

4. Соблюдение запретов и ограничений в соответствии со статьей 7 настоящего Кодекса.

Более подробно остановимся на способах идентификации при вывозе товаров с территории ЕАЭС в соответствии с таможенной процедурой переработки вне таможенной территории и ввозе продуктов переработки.

Под идентификацией таможенным органом товаров Союза в продуктах их переработки понимается установление одним из определенных статьей 180 Таможенного кодекса Евразийского экономического союз способов того, что операциям по переработке вне таможенной территории Союза в целях получения продуктов переработки подвергались товары, помещенные под таможенную процедуру переработки вне таможенной территории, которые в обязательном порядке указываются в разрешении выданным уполномоченным таможенным органом государства-члена, либо в декларации на товары.

Статьей 180 Таможенного кодекса Евразийского экономического союз определены следующие способы идентификации товаров Союза в продуктах их переработки:

1. Проставление декларантом, лицом, совершающим операции по переработке вне таможенной территории Союза, или должностными лицами таможенных органов печатей, штампов, нанесение цифровой и другой маркировки на товары Союза;
2. Подробное описание, фотографирование, изображение в масштабе товаров Союза;
3. Сопоставление предварительно отобранных проб и (или) образцов товаров Союза и продуктов их переработки;
4. Использование имеющейся маркировки товаров, в том числе в виде серийных номеров;
5. Иные способы, которые могут быть применены исходя из характера товаров и совершаемых операций по переработке вне таможенной территории Союза, в том числе путем исследования представленных документов, содержащих подробные сведения об использовании товаров

Союза в технологическом процессе совершения операций по переработке вне таможенной территории Союза, а также о технологии производства продуктов переработки.

Следует отметить, что данная норма не является исчерпывающей и позволяет определить иной способ идентификации таможенными органами товаров Союза, помещенных под таможенную процедуру переработки вне таможенной территории.

Вместе с тем, приемлемость заявленного способа идентификации товаров, вывезенных с таможенной территории Союза для переработки вне таможенной территории, в продуктах их переработки устанавливается таможенным органом с учетом характерных признаков и (или) характера товаров и совершаемых операций по переработке товаров.

Если предложенный декларантом способ идентификации товаров Союза в продуктах их переработки таможенный орган сочтет неприемлемым, таможенный орган вправе самостоятельно определить способ идентификации (статья 137 Федерального закона от 03.08.2018 №289-ФЗ «О таможенном регулировании в Российской Федерации и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации»).

Согласно статье 179 Таможенного кодекса Евразийского экономического союза операции по переработке вне таможенной территории Союза включают в себя:

- 1) переработку или обработку товаров;
- 2) изготовление товаров, включая монтаж, сборку, разборку и подгонку;
- 3) ремонт товаров, включая их восстановление, замену составных частей, модернизацию.

Таким образом, способ идентификации товаров ЕАЭС в продуктах их переработки зависит от операции по переработке товаров вне таможенной территории.

В целях получения разрешения на переработку товаров вне таможенной территории декларант в соответствии с положениями статьи 140 Федерального закона, подает заявление на переработку товаров вне таможенной территории в письменной форме или в форме электронного документа, подписанного усиленной квалифицированной электронной подписью, в таможенный орган, в регионе деятельности которого оно зарегистрировано как налогоплательщик в соответствии с законодательством Российской Федерации о налогах и сборах установленной формы, которая утверждена приказом Минфина России от 14.01.2020 № 7н «Об утверждении порядка выдачи разрешения на переработку товаров вне таможенной территории, отзыва, аннулирования, восстановления разрешения на переработку товаров вне таможенной территории, формы заявления на переработку товаров вне таможенной территории и порядка его заполнения, формы разрешения на переработку товаров вне таможенной территории и порядка ее заполнения, формы заявления о внесении изменений в разрешение на переработку товаров вне таможенной территории, формы отказа таможенного органа во внесении изменений в разрешение на переработку товаров вне таможенной территории, формы разрешения на замену продуктов переработки эквивалентными иностранными товарами».

Согласно указанному выше приказу в заявлении на переработку в целях соблюдения условий помещения товаров ЕАЭС под таможенную процедуру переработки вне таможенной территории, приводится описание способа идентификации товаров ЕАЭС в продуктах их переработки, то есть декларант, сам указывает способ идентификации товаров Союза в продуктах их переработки, а также описание технологического процесса совершения операций по переработке, способ их совершения.

При помещении товаров под таможенную процедуру переработки вне таможенной территории, если ДТ используется в качестве документа об условиях переработки вне таможенной территории, в соответствии с



Решением Комиссии Таможенного союза от 20.05.2010 № 257 «О форме декларации на товары и порядке ее заполнения» графы 31 «Грузовые места и описание товаров» под номером 6 указываются:

- 1) заявляемая норма выхода продуктов переработки;
- 2) наименование и количество продуктов переработки;
- 3) способы идентификации вывезенных товаров в продуктах переработки;
- 4) сведения о замене продуктов переработки иностранными товарами.

В случае согласия с предложенным декларантом способом идентификации, таможенный орган в разрешении указывает способ идентификации товаров ЕАЭС в продуктах их переработки с описанием действий должностных лиц таможенных органов при проведении идентификации товаров ЕАЭС в продуктах их переработки при совершении в отношении них таможенных операций.

Как уже отмечалось выше приемлемость заявленного способа идентификации товаров, вывезенных с таможенной территории Союза для переработки вне таможенной территории, в продуктах их переработки устанавливается таможенным органом с учетом характерных признаков и (или) характера товаров и совершаемых операций по переработке товаров.

Если в процессе совершения операций по переработке товаров, на которые получено разрешение на переработку товаров вне таможенной территории, необходимо совершить не указанные в разрешении на переработку товаров операции, а также в случае изменения способа идентификации лицо, получивший разрешение на переработку товаров в соответствии со статьей 141 Федерального закона от 03.08.2018 №289-ФЗ «О таможенном регулировании в Российской Федерации и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации» подает заявление о внесении изменений в разрешение на переработку товаров вне таможенной

территории в таможенный орган, осуществляющий контроль за соблюдением условий помещения товаров под таможенную процедуру переработки вне таможенной территории и условий их использования в соответствии с такой таможенной процедурой, в письменной форме или в форме электронного документа, подписанного усиленной квалифицированной электронной подписью.

Форма заявления о внесении изменений в разрешение на переработку товаров вне таможенной территории утверждена приказом Минфина России от 14.01.2020 № 7н «Об утверждении порядка выдачи разрешения на переработку товаров вне таможенной территории, отзыва, аннулирования, восстановления разрешения на переработку товаров вне таможенной территории, формы заявления на переработку товаров вне таможенной территории и порядка его заполнения, формы разрешения на переработку товаров вне таможенной территории и порядка ее заполнения, формы заявления о внесении изменений в разрешение на переработку товаров вне таможенной территории, формы отказа таможенного органа во внесении изменений в разрешение на переработку товаров вне таможенной территории, формы разрешения на замену продуктов переработки эквивалентными иностранными товарами».

Таможенный орган рассматривает заявление о внесении изменений в разрешение на переработку товаров вне таможенной территории и при согласии вносит заявленные изменения или дополнения в разрешение на переработку товаров вне таможенной территории.

Следует отметить, что срок действия таможенной процедуры переработки вне таможенной территории устанавливается на основании срока переработки товаров вне таможенной территории Союза, определенного в документе об условиях переработки товаров вне таможенной территории Союза и в соответствии со статьей 181 Таможенного кодекса Евразийского экономического союз включает в себя.

продолжительность производственного процесса переработки товаров время, необходимое для фактического ввоза на таможенную территорию Союза продуктов переработки и их помещения под таможенные процедуры, завершающие действие таможенной процедуры переработки вне таможенной территории.

В случае возникновения совершения дополнительных операций по переработке товаров вне таможенной территории Союза срок переработки товаров вне таможенной территории может увеличиться, то установленный срок действия таможенной процедуры переработки вне таможенной территории продлевается по заявлению лица, но в пределах срока переработки товаров вне таможенной территории Союза - 2 года.

## УСЛОВИЯ ПОМЕЩЕНИЯ ТОВАРОВ ПОД ТАМОЖЕННУЮ ПРОЦЕДУРУ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ, СРОК ДЕЙСТВИЯ ТАМОЖЕННОЙ ПРОЦЕДУРЫ

Условия помещения товаров под таможенную процедуру и их использование

Таможенная процедура временного ввоза (допуска) применяется в отношении иностранных товаров, которые временно находятся и используются на таможенной территории Союза при соблюдении условий помещения товаров под таможенную процедуру и их использования в соответствии с такой таможенной процедурой, с частичной уплатой ввозных таможенных пошлин, налогов и без уплаты специальных, антидемпинговых, компенсационных пошлин либо без уплаты ввозных таможенных пошлин, налогов и без уплаты специальных, антидемпинговых, компенсационных пошлин.

При частичной уплате ввозных таможенных пошлин, налогов за каждый календарный месяц (полный или неполный) срока действия таможенной

процедуры подлежат уплате 3 процента исчисленной на день регистрации таможенной декларации, поданной для помещения таких товаров под таможенную процедуру временного ввоза (допуска). При этом, общая сумма уплаченных ввозных таможенных пошлин, налогов, не должна превышать исчисленную на день регистрации таможенной декларации, поданной для помещения таких товаров под таможенную процедуру временного ввоза (допуска), сумму ввозных таможенных пошлин, налогов, которая подлежала бы уплате, если бы товары помещались под таможенную процедуру выпуска для внутреннего потребления.



Рисунок 1 – Содержание таможенных процедур

Категории товаров, временное нахождение и использование которых на таможенной территории Союза в соответствии с таможенной процедурой временного ввоза (допуска) допускаются без уплаты ввозных таможенных пошлин, налогов, условия такого временного нахождения и использования, а также предельные сроки такого временного нахождения и использования

определены решением Комиссии Таможенного союза от 18.06.2010 № 331 и решением Совета Евразийской экономической комиссии от 20.12.2017 № 109.

Товары, в отношении которых таможенная процедура временного ввоза (допуска) применяется без уплаты ввозных таможенных пошлин, налогов, используются в пределах таможенной территории Союза, если иное не определено Комиссией. Исключение допускается в отношении временно ввезенных транспортных средств, если они используются в качестве транспортных средств международной перевозки.

Допускается применение таможенной процедуры временного ввоза (допуска) для приостановления действия таможенной процедуры переработки на таможенной территории путем помещения под эту таможенную процедуру продуктов переработки товаров.

Порядок приостановления и возобновления таможенной процедуры установлен Решением Комиссии Таможенного союза от 20.09.2010 № 375.

Таможенная процедура временного вывоза применяется в отношении товаров Союза, в соответствии с которой такие товары вывозятся с таможенной территории Союза для их временного нахождения и использования за ее пределами без уплаты вывозных таможенных пошлин при соблюдении условий помещения товаров под эту таможенную процедуру и их использования в соответствии с такой таможенной процедурой.

ВРЕМЕННЫЙ ВВОЗ/ВЫВОЗ НЕ ПРИМЕНЯЕТСЯ		 <b>УТУ</b>	
Временный ввоз (допуск)	Временный вывоз		
пищевые продукты, напитки, включая алкогольные, табак и табачные изделия, сырье и полуфабрикаты, расходуемые материалы и образцы,  <u>Исключение</u> - единичные экземпляры в рекламных, демонстрационных целях, в качестве выставочных экспонатов, промышленных образцов			
отходы, в том числе промышленные			
товары, запрещенные к ввозу на таможенную территорию Союза	-		

3 Условия помещения и использования таможенных процедур временного ввоза/вывоза и таможенного склада customs.ru

Рисунок 2 – Временный ввоз/вывоз

Таможенные процедуры временного ввоза/вывоза не применяются в отношении следующих категорий товаров:

1. пищевые продукты, напитки, включая алкогольные, табак и табачные изделия, сырье и полуфабрикаты, расходуемые материалы и образцы, за исключением случаев их ввоза на таможенную территорию Союза в единичных экземплярах в рекламных и (или) демонстрационных целях или в качестве выставочных экспонатов либо промышленных образцов;
2. отходы, в том числе промышленные;
3. при временном ввозе - товары, запрещенные к ввозу на таможенную территорию Союза.



УСЛОВИЯ ПОМЕЩЕНИЯ ТОВАРОВ ПОД ТАМОЖЕННЫЕ ПРОЦЕДУРЫ ВРЕМЕННОГО ВВОЗА/ВЫВОЗА		 УТУ
Временный ввоз (допуск)	Временный вывоз	
возможность идентификации товаров		
соблюдение запретов и ограничений (ст. 7 ТК ЕАЭС)		
частичная уплата ввозных таможенных платежей  ИЛИ  соблюдение условий временного ввоза без уплаты ввозных таможенных платежей	-	
<u>Дополнительное условие *</u> - обеспечение исполнения обязанности по уплате ввозных/вывозных таможенных пошлин, налогов, специальных, антидемпинговых, компенсационных пошлин <u>Исключение</u> - случаи, когда такое обеспечение не предоставляется		
 *Федеральный закон от 03.08.2018 № 289-ФЗ «О таможенном регулировании в Российской Федерации»		

4

Условия помещения и использования таможенных процедур временного ввоза/вывоза и таможенного склада

customs.ru

4. Условия помещения и использования таможенных процедур временного ввоза/вывоза и таможенного склада

customs.ru

Рисунок 3 - Условия помещения товаров под таможенные процедуры

Условиями помещения товаров под таможенные процедуры временного ввоза/вывоза являются:

- 1) возможность идентификации товаров, помещаемых под таможенную процедуру
  - временный ввоз (допуска), при их последующем помещении под таможенную процедуру в целях завершения действия этой таможенной процедуры;
  - временный вывоз – при помещении под таможенную процедуру реимпорта.
- 2) соблюдение запретов и ограничений в соответствии со статьей 7 ТК ЕАЭС;
- 3) Дополнительным условием помещения товаров под таможенные процедуры временного ввоза/вывоза является обеспечение исполнения



обязанности по уплате таможенных пошлин, налогов, специальных, антидемпинговых, компенсационных пошлин в соответствии с главой 10 Федерального закона № 289-ФЗ, за исключением случаев, если такое обеспечение не предоставляется. для временного ввоза

4) частичная уплата ввозных таможенных пошлин, налогов, за исключением случая, когда временное нахождение и использование товаров на таможенной территории Союза в соответствии с таможенной процедурой временного ввоза (допуска) допускаются без уплаты ввозных таможенных пошлин, налогов;

5) соблюдение условий временного нахождения и использования товаров в соответствии с таможенной процедурой временного ввоза (допуска) без уплаты таможенных пошлин, налогов.

УСЛОВИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТОВАРОВ , ПОМЕЩЕННЫХ ПОД ТАМОЖЕННЫЕ ПРОЦЕДУРЫ ВРЕМЕННОГО ВВОЗА/ВЫВОЗА		 УТУ
Временный ввоз (допуск)	Временный вывоз	
соблюдение срока действия таможенной процедуры		
соблюдение ограничений по владению и пользованию временно ввезенными/ временно вывезенными товарами		
частичная уплата ввозных таможенных пошлин, налогов		
или	-	
соблюдение условий временного ввоза без уплаты таможенных пошлин, налогов		

5. Условия помещения и использования таможенных процедур временного ввоза/вывоза и таможенного склада

customs.ru

Рисунок 4 – Условия использования товаров

Условиями использования товаров в соответствии с таможенными процедурами временного ввоза/вывоза являются:

1) соблюдение срока действия таможенной процедуры, установленного таможенным органом на основании заявления декларанта исходя из целей и обстоятельств ввоза товаров на таможенную территорию Союза.

2) соблюдение ограничений по владению и пользованию временно ввезенными товарами

3) частичная уплата ввозных таможенных пошлин, налогов, за исключением случая, когда временное нахождение и использование товаров на таможенной территории Союза в соответствии с таможенной процедурой временного ввоза (допуска) допускаются без уплаты ввозных таможенных пошлин, налогов;

4) соблюдение условий временного нахождения и использования товаров в соответствии с таможенной процедурой временного ввоза (допуска) без уплаты таможенных пошлин, налогов, определенных соответствующим решением Комиссией.

### **Срок действия таможенной процедуры**

Срок действия таможенной процедуры временного ввоза (допуска) не может превышать 2 года со дня помещения товаров под таможенную процедуру временного ввоза (допуска) либо срок, определенный Комиссией. Для отдельных категорий товаров в зависимости от целей их ввоза на таможенную территорию Союза Решениями Комиссии Таможенного союза от 18.06.2010 № 331 и от 20.09.2010 № 375, решением Совета Евразийской экономической комиссии от 20.12.2017 № 109 определены более короткий или более продолжительный, чем 2 года, срок действия таможенной процедуры временного ввоза (допуска). Предельный срок действия таможенной процедуры временного вывоза не установлен.

СРОК ДЕЙСТВИЯ ТАМОЖЕННОЙ ПРОЦЕДУРЫ	
Временный ввоз (допуск)	Временный вывоз
<p>Предельный срок <b>= 2 года</b> ИЛИ <b>иной более короткий или более продолжительный</b>, чем 2 года, установленный в отношении отдельных категорий товаров*</p>	<p>Предельный срок <b>не ограничен</b></p>
<p><b>!</b> Срок действия таможенной процедуры устанавливается таможенным органом на основании заявления декларанта, исходя из целей и обстоятельств ввоза/вывоза</p>	
<p><b>!</b> Продление установленного срока осуществляется на основании заявления декларанта <b>до истечения этого срока либо не позднее 1 месяца после его истечения</b> в рамках предельного срока действия данной таможенной процедуры**</p>	
<p><b>*Решения:</b> -Комиссии Таможенного союза от 18.06.2010 № 331 и от 20.09.2010 № 375 -Совета Евразийской экономической комиссии от 20.12.2017 № 109</p>	
<p><b>**Приказы ФТС России от 20.03.2020 № 469, от 18.03.2020 № 443</b></p>	

6 Условия помещения и использования таможенных процедур временного ввоза/вывоза и таможенного склада

customs.ru

Рисунок 5 – Срок действия таможенной процедуры

По заявлению лица срок временного ввоза/вывоза может быть продлен до истечения установленного таможенным органом срока либо не позднее 1 месяца после его истечения в рамках предельного срока действия данной таможенной процедуры. Заявление на продление срока временного ввоза/вывоза подается в таможенный орган, в котором производилось помещение товаров под таможенную процедуру, в виде электронного документа или документа на бумажном носителе. При продлении срока действия таможенной процедуры, установленного таможенным органом, после его истечения действие такой таможенной процедуры возобновляется со дня прекращения действия этой таможенной процедуры. Таможенный орган рассматривает заявление о продлении срока действия таможенной процедуры временного ввоза/вывоза в течение пяти рабочих дней. Решение таможенного органа направляется декларанту в виде электронного документа или документа на бумажном носителе.

Форма заявления о продлении срока действия таможенной процедуры временного ввоза (допуска) и решения таможенного органа по результатам его

рассмотрения утверждены приказом ФТС России от 20.03.2019 № 469; временного вывоза - приказом ФТС России от 18.03.2019 № 443.

Таможенный орган вправе отказать в продлении срока действия таможенной процедуры временного ввоза (допуска) в случае:

несоблюдения условий помещения товаров под таможенную процедуру временного ввоза (допуска) или условий использования товаров в соответствии с таможенной процедурой;

подачи заявления о продлении срока действия таможенной процедуры временного ввоза (допуска) в таможенный орган, в котором не производилось помещение товаров под таможенную процедуру, или после истечения предельного срока временного ввоза либо 1 месяца после истечения установленного срока действия таможенной процедуры.

Таможенный орган вправе отказать в продлении срока действия таможенной процедуры временного вывоза в случае:

несоблюдения условий использования товаров в соответствии с таможенной процедурой временного вывоза;

2. подачи заявления о продлении срока действия таможенной процедуры временного вывоза

в таможенный орган, в котором товары не помещались под заявленную таможенную процедуру;

после истечения 1 месяца после истечения срока действия процедуры;

3. передачи иностранному лицу права собственности на временно вывезенные товары, в отношении которых законодательством Российской Федерации установлена обязательность их возврата на территорию Российской Федерации.



Рисунок 6 – Ограничения по владению товарами

Временно ввезенные либо временно вывезенные товары должны оставаться в неизменном состоянии, кроме изменений вследствие естественного износа, а также изменений вследствие естественной убыли при нормальных условиях перевозки (транспортировки) и (или) хранения.

Допускается совершение с временно ввезенными/вывезенными товарами:

- операций, необходимых для обеспечения их сохранности, включая ремонт (за исключением капитального ремонта, модернизации), техническое обслуживание и другие операции, необходимые для поддержания товаров в нормальном состоянии, при условии обеспечения идентификации товаров таможенным органом при завершении действия таможенной процедуры.

Допускается проведение испытаний, исследований, тестирования, проверки, проведение опытов или экспериментов с временно ввезенными



товарами либо их использование в ходе испытаний, исследований, тестирования, проверки, проведения опытов или экспериментов. При этом, временно ввезенные товары должны находиться в фактическом владении и пользовании декларанта, за исключением случаев, когда допускается их передача во владение и пользование иным лицам.

Таможенная процедура таможенного склада.



Рисунок 7 – Содержание таможенной процедуры

Таможенная процедура таможенного склада применяется в отношении иностранных товаров, которые хранятся на таможенном складе без уплаты ввозных таможенных пошлин, налогов, специальных, антидемпинговых, компенсационных пошлин при соблюдении условий помещения товаров под эту таможенную процедуру и их использования в соответствии с данной таможенной процедурой.

Хранение товаров, помещенных под таможенную процедуру таможенного склада, осуществляется на площадях таможенных складов открытого или закрытого типа, владельцы которых включены в Реестр владельцев таможенных складов.

Порядок включения юридических лиц в указанный Реестр регламентирован главами 54 и 58 Таможенного кодекса ЕАЭС, главами 59 и 63 Федерального закона № 289-ФЗ, Административным регламентом ФТС России по предоставлению государственной услуги по ведению реестра владельцев таможенных складов (приказ ФТС России от 13.05.2019 № 777).

Допускается осуществлять хранение помещенных под таможенную процедуру таможенного склада крупногабаритных товаров или товаров, требующих особых условий погрузки/разгрузки, хранения, в местах, не являющихся таможенными складами, при наличии соответствующего разрешения таможенного органа.

Для получения разрешения декларанту необходимо до подачи таможенной декларации направить обращение в виде электронного документа или документа на бумажном носителе в уполномоченный таможенный орган, в регионе деятельности которого предполагается осуществлять хранение товаров.

Таможенный орган выдает разрешение в виде электронного документа или документа на бумажном носителе либо отказывает в его выдаче в течение трех рабочих дней.

Форма обращения и форма решения таможенного органа установлены приказом ФТС России от 20.03.2019 № 468.

Предельный срок действия таможенной процедуры - 3 года.

Хранение товаров на таможенном складе

Товары должны быть размещены на таможенном складе либо в местах, указанных в разрешении таможенного органа, в течение 5 рабочих дней со дня, следующего за днем их помещения под таможенную процедуру таможенного склада.

Товары, которые могут причинить вред другим товарам или требуют особых условий хранения, должны размещаться на таможенных складах, оборудованных в соответствии с условиями хранения таких товаров.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таможенный контроль во многом определяет характер и содержание деятельности таможенных органов. Основная цель таможенного контроля – выявление, путём различных проверок соответствия таможенных операций и действий положениям и нормам таможенного законодательства.

Контроль таможенной стоимости товаров осуществляется таможенным органом в рамках проведения таможенного контроля как до, так и после выпуска товаров, в том числе с использованием системы управления рисками.

Порядок осуществления контроля над товаром, помещенного под режим переработки вне таможенной территории устанавливается решением Комиссии таможенного союза.

По результатам осуществления контроля товара, помещенного под режим переработки вне таможенной территории, таможенный орган принимает решение о целесообразности данной процедуры.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

Нормативно-правовые акты:

1. Конституция Российской Федерации (принята всенародным голосованием 12.12.1993) (с учетом поправок, внесенных Законами РФ о поправках к Конституции РФ от 30.12.2008 N 6-ФКЗ, от 30.12.2008 N 7-ФКЗ, от 05.02.2014 N 2-ФКЗ, от 01.07.2020 N 11-ФКЗ) // Собрание законодательства РФ, 01.07.2020, N 31, ст. 4398.

2. Таможенный кодекс Евразийского экономического союза (приложение № 1 к Договору о Таможенном кодексе Евразийского экономического союза от 12.04.2017) [Электронный ресурс] // Официальный сайт Евразийского экономического союза. - Режим доступа: <http://www.eaeunion.org/>.

Специальная литература:

1. Буваева, Н. Э. Международное таможенное право: учебник для бакалавриата и магистратуры / Н. Э. Буваева, А. В. Зубач; под общ. ред. А. В. Зубача. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Издательство Юрайт, 2019. — 298 с.
2. Геращенко, Г. П. Экономика таможенного дела: учебник и практикум для вузов / Г. П. Геращенко, В. Ю. Дианова, Е. Л. Андрейчук ; под ред. Г. П. Геращенко. — М.: Издательство Юрайт, 2019. — 234 с.
3. Крюкова, Н. И. Квалификация и расследование преступлений в сфере таможенного дела / Н. И. Крюкова, Е. Н. Арестова. — М.: Издательство Юрайт, 2018. — 223 с.
4. Лузина, Т. В. Организация делопроизводства в таможенных органах / Т. В. Лузина, С. С. Решетникова. — М.: Издательство Юрайт, 2018. — 273 с.
5. Карагодин, В. П. Таможенная экспертиза: учебник и практикум для бакалавриата и специалитета / В. П. Карагодин, С. В. Золотова; под ред. В. П. Карагодина. — М.: Издательство Юрайт, 2019. — 208 с.
6. Крюкова, Н. И. Основы квалификации и расследования преступлений в сфере таможенного дела: учебник и практикум для вузов / Н. И. Крюкова, Е. Н. Арестова. — М.: Издательство Юрайт, 2019. — 221 с.
7. Новикова, С. А. Таможенное дело: учебник для бакалавриата и магистратуры / С. А. Новикова. — М.: Издательство Юрайт, 2018. — 302 с.
8. Основы таможенного дела: учебник для вузов / А. П. Джабиев [и др.] ; под общ. ред. А. П. Джабиева. — М.: Издательство Юрайт, 2018. — 392 с.
9. Покровская, В. В. Таможенное дело в 2 ч. Часть 2: учебник для академического бакалавриата / В. В. Покровская. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Издательство Юрайт, 2019. — 344 с.
10. Покровская, В. В. Таможенное дело в 2 ч. Часть 1: учебник для академического бакалавриата / В. В. Покровская. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Издательство Юрайт, 2019. — 298 с.

## **Термостабильность третичной пиридиновой смолы как основы ионообменников и мембран**

Фролов Кирилл, Афанасьев Андрей Викторович,

Герман Константин Эдуардович

Основные свойства третичной пиридиновой смолы (ТПС) и ее смесей с метанолом/ $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  были исследованы с целью оценки термической стабильности ТПС и определения условий, необходимых для предотвращения неконтролируемых реакций. По результатам ДСК было установлено, что ТПС термически устойчива с  $\text{HCl}$ , но ТПС в присутствии  $\text{HNO}_3$  способен к сильному разложению. По результатам тепловых испытаний нескольких граммов, ТПС бурно реагирует при высоких температурах с  $\text{HNO}_3$  независимо от концентрации кислоты и наличия или отсутствия метанола. Тем не менее, считается, что бурная экзотермическая реакция может контролироваться температурой нагрева.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Термостабильность третичной пиридиновой смолы как основы ионообменников и мембран является критической характеристикой для использования в переработке растворов регенерации ОЯТ. В настоящее время в Японии осуществляется исследования и разработки реактора цикла быстрого разложения (РЦБР). Цикл продвинутой оптимизации посредством вторичной переработки элементов (Adv.-ORIENT) направлен на снижение нагрузки на окружающую среду и использование полезных элементов в рамках научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ РЦБР Японского агентства атомной энергии. Цель исследования цикла Adv.-ORIENT – обеспечение технологии разделения, трансмутации и использования минорных актинидов, продуктов деления, продуктов деления,

полученных в ходе нагрева, и редких металлов, относящихся к радиоактивным отходам – обоснована и научно подтверждена.

Восстановление урана и плутония, а также выделение минорных актинидов из редкоземельных металлов осуществляется с использованием третичной пиридиновой смолы (ТПС) с метанолом (MeOH)/соляной кислотой (HCl) или азотной кислоты (HNO<sub>3</sub>) в Adv.-ORIENT цикле. Выделение америция, кюрия и плутония (включая уран и нептуний) из отработанного топлива уже показало свою эффективность. Уже начаты технические мероприятия по поиску коррозионноустойчивых конструкций, осуществлению термической и радиохимической безопасности ТПС, характерные для химической блок-схемы многофункциональных процессов переработки, предложенной на основании вышеуказанных результатов. Произошло несколько взрывоопасных происшествий, вызванных контактом слабоосновного аниона обменной смолы с HNO<sub>3</sub>. ТПС ведет себя как слабый донор и слабоосновная анионообменная смола, поэтому следует относиться к ней осторожно, особенно в присутствии HNO<sub>3</sub>. Согласно предложенной схеме ТПС обрабатывается MeOH/HCl или HNO<sub>3</sub>, поэтому есть вероятность осуществления взрыва в ходе процесса многофункциональной переработки. При получении радиоактивных материалов очень важно понимать условия, при которых пожаров и взрывов удастся избежать. Термостабильность ТПС, поглотившей анионы, и ТПС, смешанной с HCl или HNO<sub>3</sub>, не была качественно исследована, в то время как исследования термического разложения и стабильности самой ТПС были представлены в [6, 7]. В этой статье были исследованы фундаментальные свойства самой ТПС и смеси ТПС с MeOH/HCl или HNO<sub>3</sub>, необходимые для оценки термической стабильности. Кроме того, были исследованы условия, позволяющие избежать пожаров и взрывов.

ТПС была синтезирована в Токийском техническом университете. Структурная формула ТПС представлена на Рис. 1. Размер частиц составлял

100–200 меш. Смола имела 20% степень сшивки. В экспериментах использовались необработанная смола типа Cl (TPR- Cl) и смола типа NO<sub>3</sub> (TPR-NO<sub>3</sub>), в которой анион Cl<sup>-</sup> заменен на анион NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Все смолы сушились в вакуумных эксикаторах более 48 часов. HCl (Wako Pure Chemical Industries) и HNO<sub>3</sub> (Tama Chemicals) не подвергались очистке и были доведены до описанных концентраций деионизированной водой. MeOH (Wako Pure Chemical Industries) был использован без очистки.

### *Методики*

#### *Исследование фундаментальных свойств ТПС*

Были исследованы влажность и элементарный состав (C/H/N/O) ТПС. Влажность была изучена с помощью HB43 (Mettler-Toledo). Количество образца составляло 3 грамма. Нагревательное устройство было доведено до 105°C в течение 1 минуты от начала анализа с поддержанием равной температуры до конца опыта. Связи C, H и N были исследованы с помощью EA 1110 (CE Instruments). Кислородные связи были исследованы с помощью Flash EA 1112 (CE Instruments). Масса образцов составляла 2 миллиграмма. Кроме того, были исследованы удельный насыпной вес, коэффициент набухания и теплота сгорания. Удельный насыпной вес был исследован путем заполнения ТПС специальной самотечной бутылки и последующим взвешиванием ее на аналитических весах. Коэффициент набухания исследовали путем заполнения ТПС, находящейся в 50 мл цилиндре, деионизированной водой вдвое большего объема, чем ТПС и выдерживанием смеси более 48 часов. Теплота сгорания была определена на ИКА C2000 basic. Использовался стандартный баллон C5010. Давление кислорода составляло 3 МПа. Образцы либо непосредственно помещались в тигель сгорания C14, либо в две желатиновые капсулы.

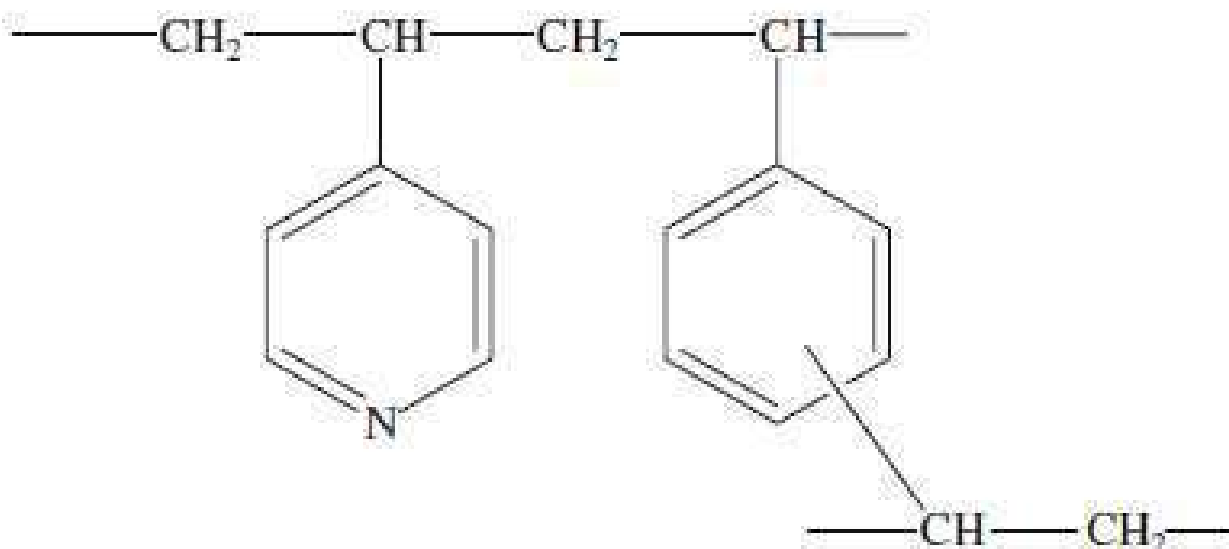


Рисунок 1. Структурная формула ТПС

#### *Оценка термостабильности с помощью термического анализа*

Термический анализ методом ДСК был проведен как для изучения термостабильности ТПС, так и для смесей ТПС/MeOH/HCl или HNO<sub>3</sub>. Был использован DSC 2920 (TA Instruments) высокого давления. В ячейку помещались образцы массой одинграмм. Образцы нагревались от комнатной температуры до 500°C под давлением 0.1 МПа в атмосфере азота. Скорость нагрева составляла 10 К мин<sup>-1</sup>. Использовались ячейки для работы под давлением NETZSCH.

#### *Оценка термостабильности грамма вещества*

Для исследования поведения смеси ТПС/MeOH/HNO<sub>3</sub> в условиях нагрева смесь нагревалась в адиабатической печи. Температура измерялась с помощью термопары, а поведение вещества фиксировалось с помощью видеокамеры. Адиабатическая печь для данного опыта изготовлена собственноручно. На Рис.2 представлен вид адиабатической печи в разрезе. Эмалированный сосуд (<sup>d</sup>250 мм <sup>h</sup>250 мм) был заполнен теплоизолятором. В эмалированный сосуд помещался сосуд из эмалированной стали (<sup>d</sup>80 мм <sup>h</sup>180 мм, <sup>t</sup>5 мм, 904мл). На дно стакана из нержавеющей стали помещалось 30 мм теплоизолятора для предотвращения теплопередачи от нержавеющей стали.

Вокруг нержавеющей стали по спирали расположен гибкий нагреватель ( $d 1,6$  мм  $l 1700$  мм, 100 В, 500 Вт). Температура и скорость нагрева контролировались с помощью двух термопар, размещенных на поверхности сосуда из нержавеющей стали, одна из которых была подключена к ПИД регулятору температуры (CHINO KP1000). Температуры четырех основных точек (образца, атмосферы нагревателя, поверхности нагревателей № 1 и № 2) измерялись термопарами, расположенными в оболочке (K-type,  $d 1,6$  мм) и были записаны на регистраторе данных (OMRON ZR-RX40). Термопара для измерения температуры образца была покрыта ПТФЭ, для предотвращения коррозии, вызываемой кислотой. Образцы помещались в стеклянные трубки ( $d 30$  мм  $h 200$  мм). Верхняя часть пробирок была расположена перед видеокамерой для фиксации результатов. Условия проведения эксперимента приведены в таблице 1.

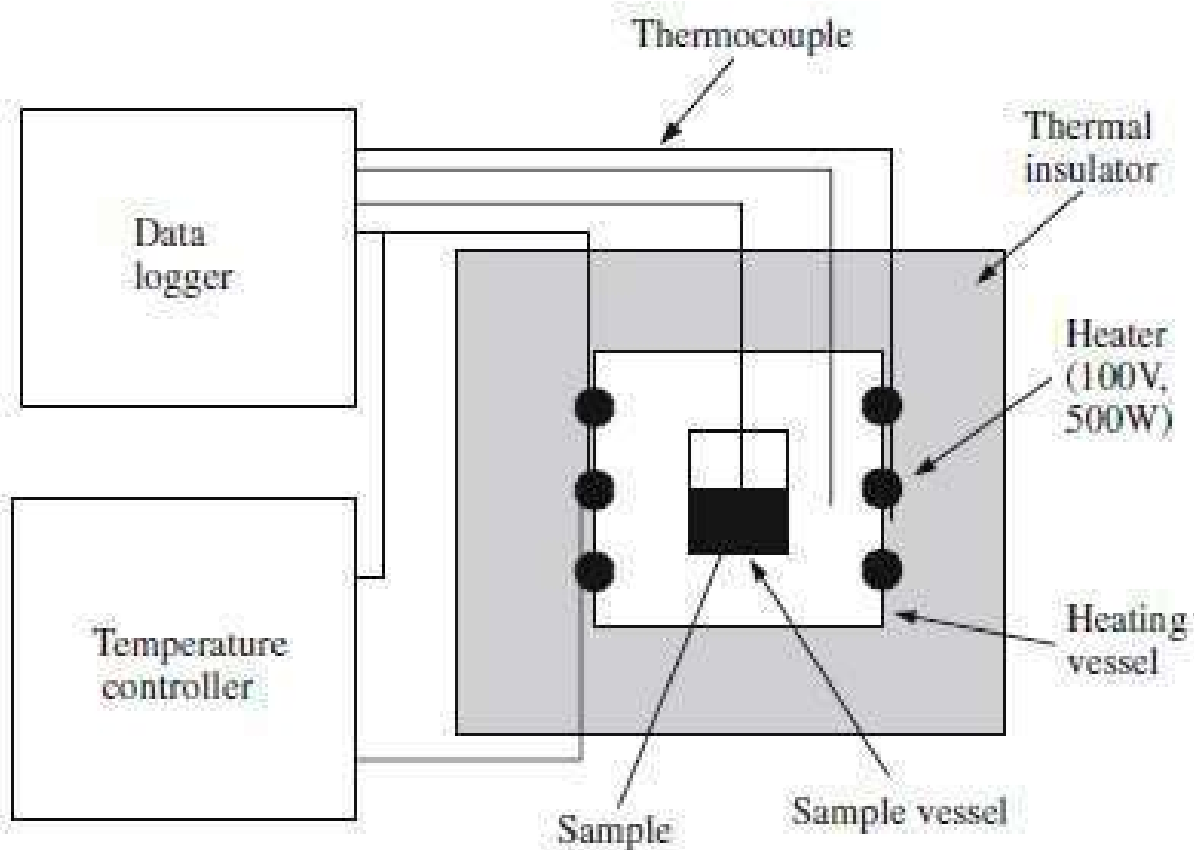


Рисунок 2. Адиабатическая печь, вид в разрезе



No.	TPR/g	MeOH/g	HNO <sub>3</sub> /g	HNO <sub>3</sub> /M	Heater/°C
1	10	24	6	15	220
2	10	24	6	8	220
3	10	24	6	3	220
4	10	24	6	15	170
5	10	0	6	15	220

Таблица 1. Условия проведения опытов по оценке термостабильности одного грамма вещества

#### *Анализ продуктов реакции методом спектроскопии*

После проведения опытов по нагреванию одного грамма вещества для изучения химической денатурации образцов использовалась ИКФС. Использовалась система ИКФС SpGX/Raman (Perkin-Elmer). Образцы измельчали в агатовой ступке и помещали на алмазное окно установки ослабленного полного отражения (ОПО). При увеличении изображения была подтверждена равномерность распределения образцов. Диапазон измеренных волновых чисел составлял от 4000 см<sup>-1</sup> до 400 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Спектры получали 64-кратным интегрированием.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### *Анализ основных свойств ТПС*

Влажность ТПС-С1 составила 7.74%, в то время как влажность ТПС-NO<sub>3</sub> составила 6.02%. Не зависимо от условий сушки ТПС сильно впитывает воду. Элементарный состав ТПС представлен в таблице 2. Молярная масса была определена на основе этих измерений, также был рассчитан кислородный баланс. Кислородный баланс ТПС-С1 составлял -237, а ТПС-NO<sub>3</sub> составил -168. Поскольку эти результаты оказались значительно ниже нуля, предполагалось, что сама по себе ТПС не взрывоопасна. Удельная насыпная плотность ТПС составила 0.34. В присутствии влаги ТПС увеличилась примерно в три раза по сравнению с безводными условиями.

Теплота сгорания ТПС составила  $26,62 \pm 0,71$  кДж/г ( $n = 3$ ).

Таблица 2. Элементарный состав ТПС

Type	C/%	H/%	N/%	O/%	Molar mass	Oxygen balance
TPR-Cl	4.99	6.54	0.59	0.64	85.03	-237
TPR-NO <sub>3</sub>	4.58	5.52	0.91	1.56	98.21	-168

*Оценка термостабильности с помощью термического анализа*

На Рис. 3 показаны кривые ДСК ТПС-Cl и ТПС-NO<sub>3</sub>. В таблице 3 показаны температуры, при которых кривая ДСК отклоняется от базовой линии (T<sub>a</sub>), температура начала экзотермической реакции (T<sub>o</sub>), максимальная пиковая температура (T<sub>MAX</sub>) и теплотареакции (Q<sub>DSC</sub>) TPR-Cl и TPR-NO<sub>3</sub>. ТПС-Cl немного разложилась, в то время как T<sub>a</sub> ТПС-NO<sub>3</sub> была ниже, а Q<sub>DSC</sub> ТПС-NO<sub>3</sub> была больше, чем у TPR-Cl. Это свидетельствует, что ТПС-NO<sub>3</sub> разлагается сильнее, чем TPR-Cl.

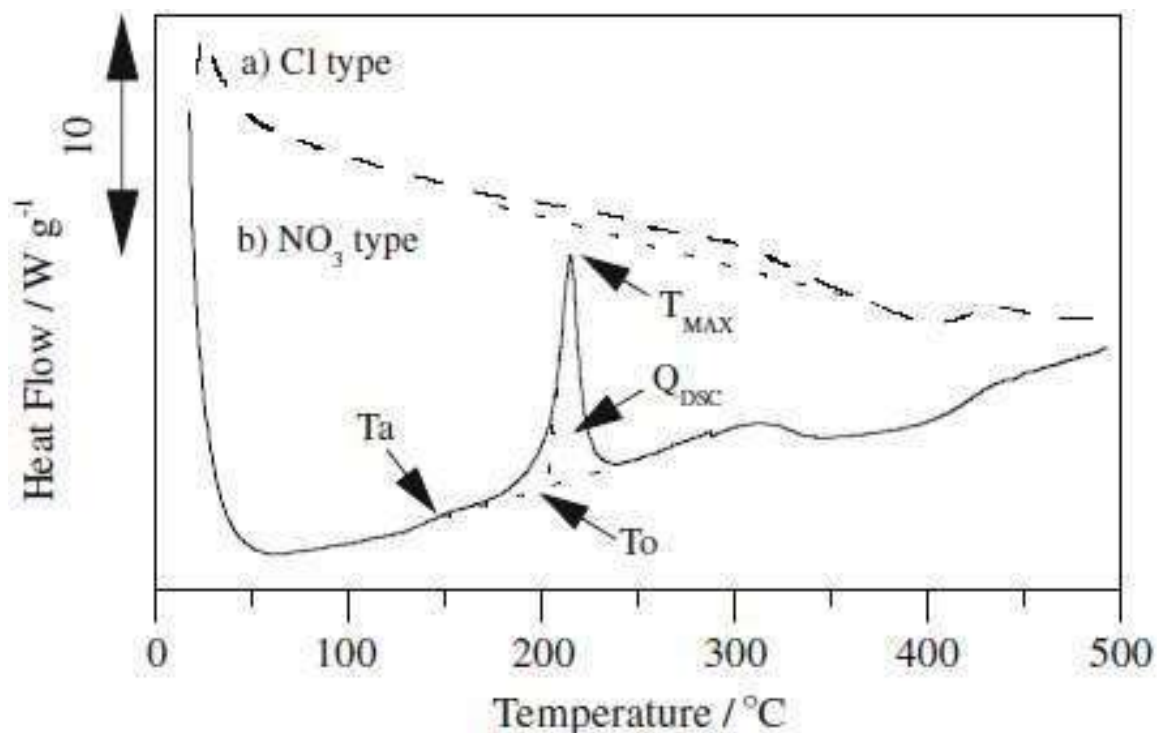


Рисунок 3. Кривые ДСК ТПС-Cl и ТПС-NO<sub>3</sub>

Type	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_o/^\circ\text{C}$	$T_{\text{MAX}}/^\circ\text{C}$	$Q_{\text{DSC}}/\text{J g}^{-1}$
TPR-Cl	187	197	302	376
TPR-NO <sub>3</sub>	152	202	215	816

Таблица 3. Результаты измерения ТПС-Cl и ТПС-NO<sub>3</sub> методом ДСК

На Рис.4 представлены кривые ДСК смеси ТПС-Cl/MeOH /1 М HCl. Существенных эндотермических и экзотермических реакций не наблюдалось, несмотря на изменение массового соотношения каждого вещества. Более того, кривые ДСК не изменились.

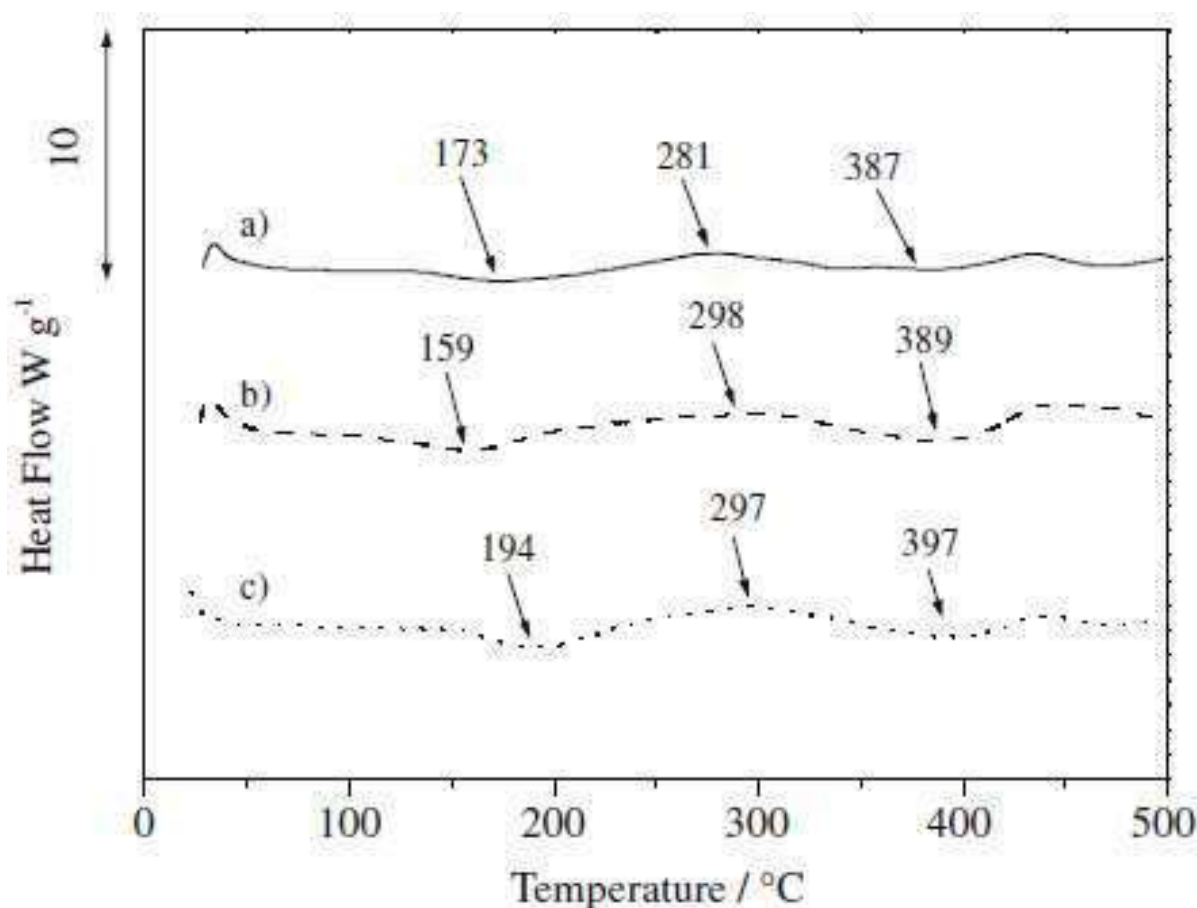


Рисунок 4. Кривые ДСК смеси ТПС-Cl / метанол / 1 М HCl (масса-соотношение);

(a) ТПС:MeOH:HCl = 25:37:37, (b) ТПС:MeOH:HCl = 25:53:22,

(c) ТПС:MeOH:HCl = 25:22:53.

На Рис.5 представлены кривые ДСК смесей ТПС-NO<sub>3</sub>/MeOH/8 М HNO<sub>3</sub>. В отличие от случая с ТПС-Cl наблюдается сильная экзотермическая реакция. Из этого следует, что сильная экзотермическая реакция ТПС возможно в системе, содержащей HNO<sub>3</sub>.

Систематического изменения T<sub>a</sub>, T<sub>MAX</sub> и Q<sub>DSC</sub> не происходило, несмотря на изменение массовых соотношений каждого вещества.

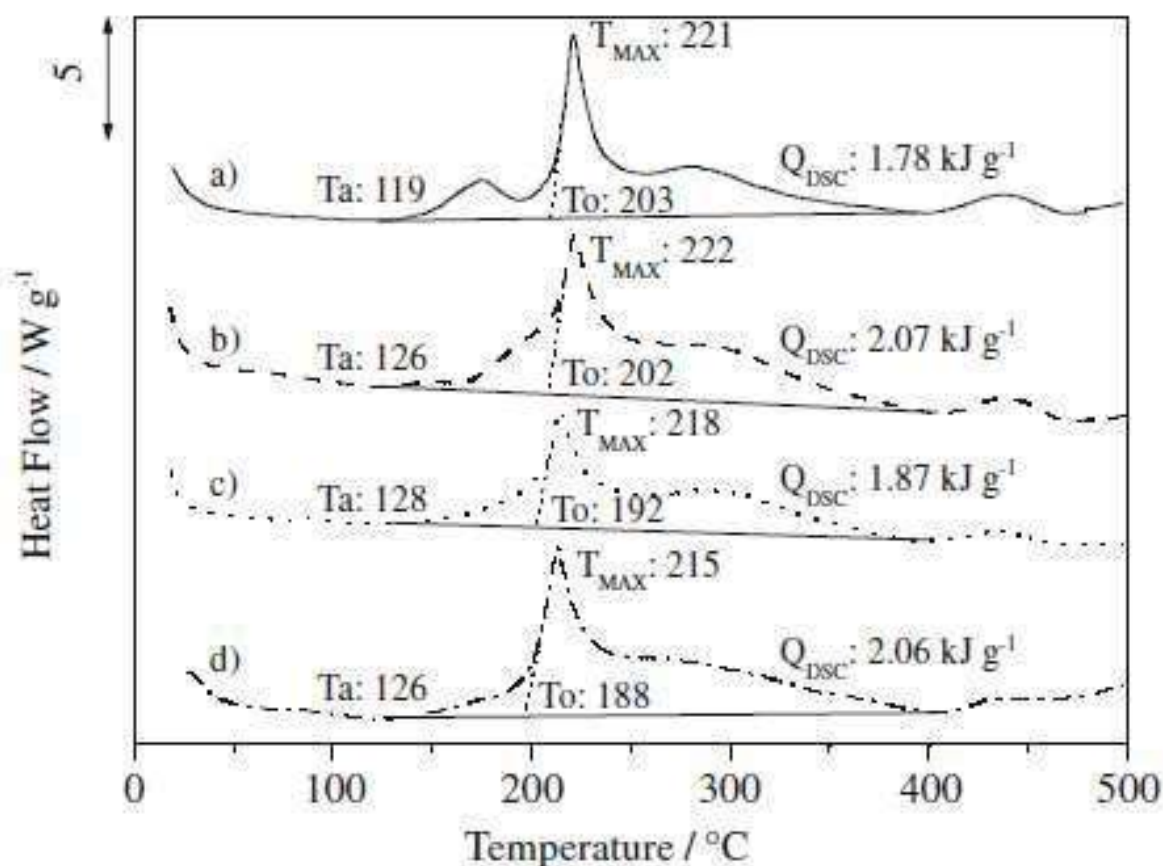


Рисунок 5. Кривые ДСК смеси ТПС-NO<sub>3</sub>/MeOH/8 М HNO<sub>3</sub> (масс.соотношение);

(a) ТПС-NO<sub>3</sub>:MeOH: HNO<sub>3</sub> = 25:22:53,

(b) ТПС-NO<sub>3</sub>:MeOH:HNO<sub>3</sub> =25:37:37,

(c) ТПС-NO<sub>3</sub>:MeOH:HNO<sub>3</sub> = 25:53:22,

(d) ТПС: MeOH:HNO<sub>3</sub> = 25:60:15

Таким образом, ТПС оказалась стабильна в системе, содержащей HCl, но в системе, в которой присутствует HNO<sub>3</sub>, возможна сильная реакция

разложения.

*Оценка термостабильности с помощью нагрева одного грамма вещества*

В таблице 4 приведены начальная температура, наибольшая температура, наблюдаемые в экспериментах явления и состояние остатка после опытов. Время проверки

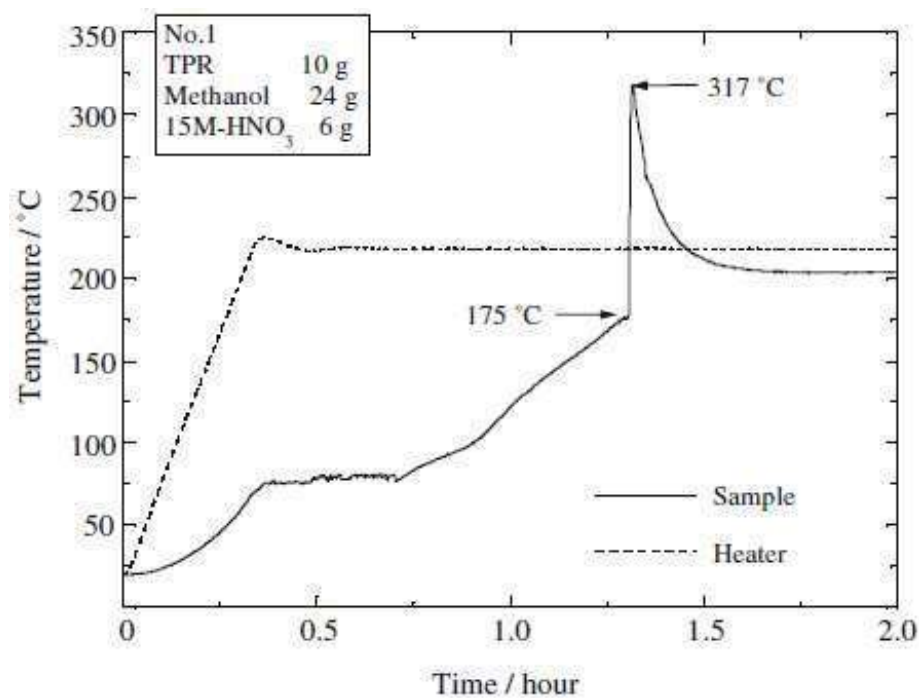
– время между началом и окончанием регистрации данных. Начальная температура - это заданная температура образца, резкое повышение которой наблюдается на глаз. Внезапная экзотермическая теплота и выделение дыма наблюдались со смесью ТПС-NO<sub>3</sub>/MeOH / HNO<sub>3</sub>, когда температура нагревателя достигала 220°C, независимо от концентрации HNO<sub>3</sub>. Например, на Рис. 6 показан температурный профиль и внешний вид выделения дыма в опыте №1. Температура образца оставалась на уровне 70°C, что свидетельствует об испарении MeOH. Затем температура медленно повысилась до 175 ° C, после чего произошло резкое повышение температуры. Испарения раствора HNO<sub>3</sub> не наблюдалось. С увеличением концентрации HNO<sub>3</sub> время начала оставалось коротким, в то время как с увеличением концентрации HNO<sub>3</sub> имела тенденцию к увеличению. Температура образца поддерживалась на уровне 155°C, и при поддержании температуры нагрева на отметке 170°C не наблюдалось бурного экзотермического эффекта и выделения дыма. Таким образом, было обнаружено, что температура, при которой смесь начинает неуправляемую реакцию, составляет от 155 ° C до 175 ° C на грамм вещества. Более того, было установлено, что бурная экзотермическая реакция может контролироваться с помощью температуры нагрева.

Для смеси ТПС-NO<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub> температура образца поддерживалась на уровне 105°C. Происходило постепенное увеличение температуры образца, что свидетельствовало об испарении раствора HNO<sub>3</sub>. После этого температура образца внезапно увеличилась до 142°

C. Следовательно, MeOH не коррелирует с бурной экзотермической реакцией.

Таблица 4. Наблюдаемые явления при нагреве одного грамма вещества

No.	Test time/min	Onset temperature/°C	Onset time/min	Highest temperature/°C	Observed phenomena	Condition of residue
1	138	175	78	317	Release of fume	Black solid
2	85	167	81	330	Release of fume	Black solid
3	143	156	132	286	Release of fume	Black solid
4	5701	None	None	155	None	Black solid
5	190	142	182	280	Release of fume	Black solid



Temperature profile



Appearance of release of fume

Рисунок 6. Температурный профиль и появление дыма в опыте с нагревом одного грамма вещества

*Анализ продуктов реакции методом спектроскопии*

На Рис. 7 показаны ИКФС ТПС-Cl, ТПС-NO<sub>3</sub>, остатки смесей ТПС-NO<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub> и ТПС-NO<sub>3</sub>/MeOH/HNO<sub>3</sub> после нагрева. В случае ТПС-Cl наблюдались полосы поглощения при 1609 см<sup>-1</sup> и 1505 см<sup>-1</sup>, которые были отнесены к колебаниям фенильного кольца. Более того, полоса поглощения при 1636 см<sup>-1</sup> была отнесена к колебанию кольца пиридиний-иона. В случае ТПС-NO<sub>3</sub> сильная широкая полоса поглощения при 1316 см<sup>-1</sup> наблюдалась вместе с полосами поглощения от фенильного и пиридиниевого ионных колец. Эта сильная полоса поглощения была отнесена к колебанию монодентатного аниона NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Для смесей ТПС- NO<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub>, ТПС-NO<sub>3</sub>/MeOH/HNO<sub>3</sub> полосы поглощения при 1596 см<sup>-1</sup> и 1507 см<sup>-1</sup> были отнесены к колебаниям фенильного кольца, а полосы поглощения при 1558 см<sup>-1</sup>, 1490 см<sup>-1</sup> и 1413 см<sup>-1</sup> были отнесены к колебаниям пиридинового кольца. Полосы поглощения от колебаний ионного кольца пиридиния и аниона NO<sub>3</sub><sup>-</sup> исчезли. Следовательно, можно предположить, что поглощенный ТПС NO<sub>3</sub><sup>-</sup> десорбируется, и ион пиридиния деионизируется до пиридинового кольца. Более того, слабая полоса поглощения при 1,684 см<sup>-1</sup> была отнесена к карбонильной группе. Известно, что нитрование и окисление алкилбензола происходит в присутствии азотной кислоты. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в ходе опытов с нагревом грамма вещества наблюдалось окисление, образование нитросоединений HNO<sub>3</sub> с их последующим разложением.

## ВЫВОДЫ

Были установлены фундаментальные свойства для оценки термостабильности ТПС и смесей ТПС с MeOH / HCl или HNO<sub>3</sub>. Кроме того, были исследованы условия, необходимые для предотвращения пожаров и взрывов. Молярная масса была получена на основании результатов



элементарного анализа (C/H/N/O), кислородный баланс оказался намного ниже нуля. Следовательно, можно утверждать, что сама по себе ТПС не взрывоопасна. По результатам ДСК было установлено, что ТПС была термически стабильна в системе с HCl, но бурно разлагалась в системе с HNO<sub>3</sub>. Согласно опытам с нагревом грамма вещества бурная экзотермическая реакция возможна в системах с HNO<sub>3</sub>. Реакция протекала независимо от концентрации HNO<sub>3</sub> и наличия или отсутствия MeOH. Однако было подтверждено, что реакция не происходила, когда температура нагрева снижалась. Более того, предполагалось, что бурную экзотермическую реакцию можно контролировать с помощью температуры нагрева. По результатам ИКФС был сделан вывод о том, что реакция включает в себя окисление, образование нитросоединений под действием HNO<sub>3</sub> и их последующее разложение.

Афанасьев А. В., Белова Е. В., Бунин Д. А., Вернигор И. Е., Волков М. А., Герман К. Э., Гриневич О. И., Карнаева А. Е., Кудряшова Ю. О., Кузнецов И. А., Легкодимова Н. С., Лебедев В. В., Новиков А. П., Попова Н. М., Сеницын П. А., Ситанская А. В., Турышев Е. С., Фролова Д. В., Фролов К., Черевинский А. П., Шевдин А. А., Шишмакова Е. М., Ярыкин Д. И. **РЕТРОАНАЛИЗ И ГЕНЕЗИС ПОДХОДОВ К РЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, РАДИОХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ В РАБОТЕ НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ**: Монография. Москва, Издательский дом «Граница», 2021, 817 с.

ISBN 978-5-9933-0346-8

Подписано в печать 1.11.2021 г.

Формат 60х90/16. Усл. печ. л. 72,75.

Тираж 400 экз. Заказ № 1455

Отпечатано в ООО «Издательский дом «Граница»

123022 Москва, улица 1905 года, д. 7, стр. 1

Тел.: +7 499 259-88-13, +7 495 971-00-75

E-mail: [granica\\_publish@mail.ru](mailto:granica_publish@mail.ru)

<http://granicagroup.ru>