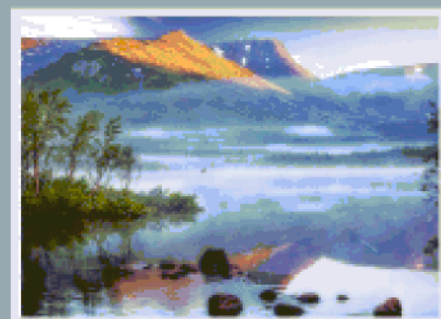


Российская Академия Наук

ВЕСТНИК

Кольского научного центра РАН

2/2017



- БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ
- СОЦИАЛЬНО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ
И ОБЩЕСТВЕННЫЕ НАУКИ
- ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ
- ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ
- КОНФЕРЕНЦИИ, СЕМИНАРЫ
- КНИГОИЗДАНИЕ
- ЮБИЛЯРЫ

2/2017(9)

издается с декабря 2009 года
ISSN 2307-5228

Российская Академия Наук

ВЕЕСТНИК

Кольского научного центра РАН

Учредитель — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Кольский научный центр РАН

Главный редактор — д. г.-м. н., проф.
Ю. Л. Войтеховский

Заместители главного редактора:
д. г.-м. н., проф. В. П. Петров,
д. т. н., проф. А. Я. Фридман
(руководитель редакции)

Ответственность за суждения и оценки, выраженные в публикуемых статьях, как и за точность и надежность приводимых сведений лежит исключительно на авторах; публикация статей не является свидетельством того, что издатель — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Кольский научный центр РАН — разделяет мнение их авторов.

Редакционный совет:

академик РАН, проф. Г. Г. Матишов,
академик РАН, проф. Н. Н. Мельников,
чл.-корр. РАН, проф. В. К. Жиров,
чл.-корр. РАН, проф. А. И. Николаев,
д. т. н., проф. Б. В. Ефимов,
д. э. н., проф. Ф. Д. Ларичкин,
д. т. н. В. А. Маслобоев,
д. т. н., проф. В. А. Путилов,
д. ф.-м. н. Е. Д. Терещенко,
к. г.-м. н. А. Н. Виноградов (отв. секретарь)

Журнал включен в Российский индекс научного цитирования (РИНЦ) с 2009 г.

Научное издание

Редакторы: А. С. Менделева, С.А. Шарам

Технический редактор: В. Ю. Жиганов

Подписано к печати 31.05.2017. Формат бумаги 60×84 1/8

Усл. печ. л. 14,07. Заказ № 9. Тираж 500 экз.

ФГБУН КНЦ РАН

184209, г. Апатиты, Мурманская область, ул. Ферсмана, 14

СОДЕРЖАНИЕ

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

Другова Т. П.

Листостебельные мхи антропогенных местообитаний городов Мурманской области..... 5

Мелехин А. Ю.

Находки новых и редких в Мурманской области видов лишайников из сборов 2015–2016 гг..... 15

СОЦИАЛЬНО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ И ОБЩЕСТВЕННЫЕ НАУКИ

Тараканов М. А.

Институционализм: от "Institution" через «институт» и «институцию» к «устроению» 22

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Бобрева Л. А., Сидоров Н. В., Маслбоева С. М., Палатников М. Н., Новикова Н. Н.

Спектры ИК-поглощения кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5,05 мол. %):Fe (0,009 мол. %) в области валентных колебаний ОН-групп 33

Ефремов В. В., Палатников М. Н., Маслбоева С. М., Сандлер В. А.

Электрофизические свойства керамического и монокристаллического образца LiNbO_3 39

Макаров Д. А., Стулов Ю. В.

Влияние катионов щелочноземельных металлов на скорость переноса заряда редокс-пары Cr(III)/Cr(II) в расплавах хлоридов щелочных металлов 49

Мосендз И. А., Кременецкая И. П., Иванова Л. А.

Получение агровермикулита с применением электрической модульно-спусковой печи..... 55

Мудрук Н. В.

Экстракционная очистка тантала и ниобия от примеси сурьмы 61

Окунев М. А., Дубровский А. Р.

Электроосаждение покрытий ниобия на роторы криогенного гироскопа в солевых расплавах..... 69

Рыжук Н. Л., Мудрук Н. В., Широкая А. А.

Сорбционное поведение мезопористого материала на основе фосфата титана по отношению к катионам Cs^+ и Sr^{2+} 74

Киселев Ю. Г., Шукина Е. С.

Растворимость гидратного продукта, полученного при азотнокислотной обработке перовскита, в серной кислоте..... 81

Палатников М. Н., Макарова О. В., Иваненко Д. В.

Исследование процессов увеличения спонтанной униполярности в исходно полидоменных сильно легированных цинком кристаллах ниобата лития 87

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

Фуртаев А. И., Минин В. А., Якимов М. Ю.

Кольская АЭС, ее роль в энергетике Кольско-Карельского региона, перспективы развития 95

ЖИЗНЬ НАУКИ. КОНФЕРЕНЦИИ, СЕМИНАРЫ 106

КНИГОИЗДАНИЕ 112

ЮБИЛЯРЫ 113

Требование к оформлению статей см.:

<http://www.kolasc.net.ru/russian/news/vestnik/trebovaniya.pdf>

Редколлегия:

д. т. н. З. С. Абишева, д. и. н. И. Ю. Винокурова, д. б. н. Н. К. Белишева, к. т. н. П. Б. Громов, д. б. н. Ф. Зользер, д. ф.-м. н. В. Е. Иванов, д. б. н. Н. А. Кашулин, д. э. н. А. И. Кибиткин, д. т. н. А. А. Козырев, д. т. н. Н. В. Коровкин, член-корр. РАН В. Н. Лаженцев, д. б. н. П. Р. Макарович, д. т. н. А. Г. Олейник, д. и. н. И. А. Разумова, к. г.-м. н. Т. В. Рундквист, д. э. н. В. С. Селин, к. т. н. А. Ф. Усов (отв. секретарь), PhD Я. М. Федорчук, д. т. н. А. Я. Фридман (руководитель редакции), PhD М. Хи, PhD Ф. Ши

2/2017 (9)

Published since December 2009

ISSN 2307-5228

Russian Academy of Sciences

HERALD

of the Kola Science Centre of the RAS

Publisher — Federal State Budgetary Institution
of Science Kola Science Centre of the RAS

Editor-in-Chief — Yu. L. Voytekhevsky,

Dr. Sci. (Geol. & Mineral.), Prof.;

Vice Editors-in-Chief:

V. P. Petrov, Dr. Sci. (Geol. & Mineral.), Prof.;

A. Ya. Fridman, Dr. Sci. (Eng.), Prof.

(Head of Editorial Staff)

Editorial Board:

G. G. Matishov, Academician of the RAS, Prof.;

N. N. Mel'nikov, Academician of the RAS, Prof.;

V. K. Zhiron, Corr. Member of the RAS, Prof.;

A. I. Nikolaev, Corr. Member of the RAS, Prof.;

B. V. Efimov, Dr. Sci. (Eng.), Prof.;

F. D. Larichkin, Dr. Sci. (Econ.), Prof.;

V. A. Masloboev, Dr. Sci. (Eng.);

V. A. Putilov, Dr. Sci. (Eng.), Prof.;

E. D. Tereshchenko, Dr. Sci. (Phys. & Math.);

A. N. Vinogradov, PhD (Geol. & Mineral.)

Responsible Secretary

The responsibility for opinions, expressed in the signed articles, studies and other contributions rests solely with the authors, and publication does not constitute any endorsement of the Federal State Institution of Science Kola of Science Centre of the RAS for the opinions, expressed in them

The journal has been included in the Russian Science Citation Index (RISC) since 2009

CONTENTS

BIOLOGICAL SCIENCE

Tatjana P. Drugova

Bryopsida of Anthropogenic Habitats of the Murmansk Region Urban Areas..... 5

Alexey V. Melekhin

Records of New and Rare in the Murmansk Region Lichen Species in Collections of 2015–2016..... 15

SOCIO-ECONOMIC AND SOCIAL SCIENCES

Mikhail A. Tarakanov

Institutsionalizm: from "Institution" through "Institute" and "Institutio" to "Ustroenie" 22

CHEMICAL SCIENCES

Lubov A. Bobreva, Nikolay V. Sidorov, Sophia M. Masloboeva, Mikhail N. Palatnikov, Nadezda N. Novikova

IR Absorption Spectra of $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ (5, 15 mol %): Fe (0, 005 mol %) Crystal around the Stretching Vibrations of OH-Groups..... 33

Vadim V. Efremov, Mikhail N. Palatnikov, Sofya M. Masloboeva, Vladimir A. Sandler

Electrophysical Properties of Ceramic and Single-Crystal Samples of LiNbO_3 39

Denis A. Makarov, Yuri V. Stulov

Influence of Alkaline-Earth Metal Cations on the Rate of Charge Transfer of the Cr(III)/Cr(II) Redox Couple in Alkali Halide Melts 49

Irina A. Mosendz, Irina P. Kremenetskaya, Liubov A. Ivanova

Obtaining of Agrovermiculite Using the Modular-Pouring Electric Furnace 55

Natalia V. Mudruk

Extraction of Tantalum and Niobium from Antimony Admixtures 61

Maksim A. Okunev, Anton R. Dubrovskiy

Electrodeposition of Niobium Coatings on Rotors of Cryogenic Gyroscope In Salt Melts 69

Natalia L. Ryzhuk, Natalia V. Mudruk, Anna A. Shirokaya

Sorption Performances of Mesoporous Titanium Phosphate towards Cs^+ and Sr^{2+} Cations..... 74

Yuri G. Kiselev, Ekaterina S. Shchukina

The Solubility of the Hydrated Product Obtained by Perovskite Nitric Acid Treatment in Sulfuric Acid 81

Mikhail N. Palatnikov, Olga V. Makarova, Dmitry V. Ivanenko

Research of Rising Processes in Spontaneous Unipolarity in Originally Polydomain Strongly Zinc Doped Lithium Niobate Crystals 87

ENGINEERING SCIENCE

Alexey I. Furtaev, Valery A. Minin, Michail Y. Yakimov

Kola NPP, its position in the Kola–Karelia Region energy system, the development prospects..... 95

CONFERENCES..... 106

NEW BOOKS..... 112

ANNIVERSARIES..... 113

Editorial Board:

Z. S. Abisheva, Dr. Sci. (Eng.); N. K. Belisheva, Dr. Sci. (Bio); I. Yu. Vinokurova, Dr. Sci. (History); P. B. Gromov, PhD (Eng.); F. Zoelzer, Dr. Sci. (Bio); V. E. Ivanov, Dr. Sci. (Phys. & Math.); N. A. Kashulin, Dr. Sci. (Bio); A. I. Kibitkin, Dr. Sci. (Econom.); A. A. Kozyrev, Dr. Sci. (Eng.); N. V. Korovkin, Dr. Sci. (Eng.); V. N. Lazhentsev, Corr. Member of the RAS; P. R. Makarevich, Dr. Sci. (Bio); A. G. Olejnik, Dr. Sci. (Eng.); I. A. Razumova, Dr. Sci. (History); T. V. Rundkvist, PhD (Geol. & Mineral.); V. S. Selin, Dr. Sci. (Econom.); A. F. Usov, PhD (Eng.) — Executive Secretary; Ya. M. Fedortchouk, PhD; A. Ya. Fridman, Dr. Sci. (Eng.) — Head of Editorial Staff; M. Hi, PhD; F. Shi, PhD

УДК 582.34 (470.21)

ЛИСТОСТЕБЕЛЬНЫЕ МХИ АНТРОПОГЕННЫХ МЕСТООБИТАНИЙ ГОРОДОВ МУРМАНСКОЙ ОБЛАСТИ*

Т. П. Другова

ФГБУН Полярно-альпийский ботанический сад-институт им. Н. А. Аврорина КНЦ РАН

Аннотация

На антропогенных местообитаниях пяти городов Мурманской обл. выявлен 131 вид мхов. Число синантропных мхов в различных городах варьирует от 83 до 36, что определяется пестротой вторичных экотопов и степенью антропогенного прессинга на экосистемы. Антропотолерантные мхи представлены видами с широкой экологической амплитудой, видами нарушенных почв, а также кальцефилами и эпилитами. Видовой состав синантропных мхов не проявляет четкой географической зональности и даже в сильно удаленных городах, довольно сходен.

Ключевые слова:

листоостебельные мхи, бриофлора городов, антропогенные местообитания, Мурманская обл.

BRYOPSIDA OF ANTHROPOGENIC HABITATS OF THE MURMANSK REGION URBAN AREAS

Tatjana P. Drugova

N. A. Avrorin Polar-Alpine Botanical Garden-Institute of KSC of the RAS

Abstract

Comparative analysis of mosses of anthropogenic habitats of 5 towns of Murmansk Province (Murmansk, Monchegorsk, Apatity, Kirovsk and Kandalaksha) is given. 131 moss species have been found on the anthropogenic habitats of the towns (61 % from urbanoflora as a whole and 28 % from moss flora of the region). The number of synanthropic mosses in different towns varies from 83 to 36 and depends on diversity of anthropogenic ecotopes, degree of anthropogenic pressing on ecosystems and geographical location of a town. The group of anthropotolerant mosses, which more frequently occur on anthropogenic habitats, has been determined. The group consists of mosses with wide ecological amplitude, which grow in different types of anthropogenic habitats on different substrates, species of disturbed soils, and small number of calciphiles and epilithes. Some mosses of forests and swamps are also regularly found on specific anthropogenic habitats — in ditches with water, plantings and other suitable places. The core of anthropotolerant mosses consists of 22 species, which were found in all towns. Among them there are species rare for Murmansk Province. Species composition of anthropogenic habitats of the towns doesn't reveal a clear geographical zonality, and core of anthropogenic mosses is quite similar even in the far-away towns.

Keywords:

mosses, moss flora of towns, anthropogenic habitats, Murmansk Province.



Введение

Все исследованные города находятся за Северным полярным кругом. Самый северный — Мурманск раскинулся среди сопок на берегах незамерзающего Кольского залива. Мончегорск, Апатиты и Кировск расположены на западе Кольского полуострова, причем Мончегорск находится у подножия северных склонов горного массива Мончетундра, Апатиты — у подножия юго-западных склонов Хибинских гор, а Кировск непосредственно в Хибинах. Оконечности Мончегорска и Апатитов

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-44-510841).

выходят на берега самого крупного в области озера Имандра. В Кировске имеется крупный водоем тектонического происхождения — озеро Большой Вудъявр. Кандалакша находится на самом юге области. Южная часть города выходит на скалистый берег Кандалакшского залива Белого моря. В черте города проходит крупная каменная река-канал Нива. Основой промышленности Мурманска является Мурманский морской рыбный порт. В Мончегорске, Апатитах и Кировске наиболее развита горнодобывающая промышленность. В Мончегорске основным промышленным предприятием является «Североникель», которое занимается производством меди, никеля и кобальта. Вблизи Кировска и Апатитов находятся также крупные фабрики по переработке апатитового концентрата — АНОФ-2 и АНОФ-3. Главенствующее положение среди предприятий Кандалакши занимает алюминиевый завод. Некоторые сведения об исследованных городах области приведены в табл. 1.

Таблица 1

Краткая характеристика городов Мурманской обл.

Показатель	Мурманск/ 68°58'с. ш., 33°05' в. д.	Мончегорск/ 67°56'с.ш., 32°54' в. д.	Кировск/ 67°35'с.ш., 33°35' в. д.	Апатиты/ 67°34'с. ш., 33°24' в. д.	Кандалакша/ 67°13'с.ш., 32°20' в. д.
Статус города	1916	1937	1931	1966	1938
Перепад высот, м	130	20	70	30	100
Площадь, км ²	150	33,7	20,4	30,4	30,6
Растительная подзона	Березовое редколесье	Северотаежная	Северотаежная	Северотаежная	Северотаежная
Среднегодовая температура воздуха, °С	0,3	–2,0	–1,2	–1,0	0
Среднегодовое количество осадков, мм	500	500–600	700–800	449	500–600
Безморозный период, дней	145	70–80	50–60	60–70	145

Примечание. Сведения о городах Мурманской обл. приведены по литературным источникам [1–4].

Климат района работ сильно различается. Территория Мурманска расположена в климатическом районе «Кольский залив». Климату Мурманска, по сравнению со всеми остальными городами, свойственна наибольшая мягкость, что обусловлено близостью незамерзающего Кольского залива. Территории городов Мончегорск, Апатиты и Кировск расположены в центральном климатическом районе Мурманской обл. в подзоне северной тайги. Климат этих городов отличается наибольшей континентальностью и определяется близостью горных массивов и в меньшей степени — теплым течением Гольфстрим. Климат района Кандалакши формируется под влиянием Белого моря и центральных районов полуострова. Зимой поверхность Белого моря частично покрывается льдом, но при этом сохраняется приток тепла с поверхности моря, благодаря чему средняя температура зимы в Кандалакше хоть и ниже, чем в Мурманске, но выше, чем в центральных районах области [2].

Материал и методика

Бриофлористические исследования проводились в 2002–2010 гг. Города обследовались в пределах административных границ. Собранный материал составил около 2 300 образцов, определение которых проводилось в лаборатории флоры и растительных ресурсов ПАБСИ КНЦ РАН.

Города Мурманской обл. характеризуются наличием разнообразных экотопов. При классификации городских местообитаний нами были выделены два основных **типа местообитаний**: в большей или меньшей степени трансформированные **естественные** и **антропогенные**. Под естественными понимаются местообитания, изначальное происхождение которых напрямую не связано с деятельностью человека и которые имеют ту или иную степень антропогенного нарушения в настоящее время. Другой тип — антропогенные местообитания, то есть местообитания, происхождение которых вызвано деятельностью человека. В данном исследовании рассматриваются мхи, встречающиеся на антропогенных местообитаниях. Их номенклатура приведена согласно работе М. С. Игнатова с коллегами [5].

Результаты и обсуждение

Урбанофлора городов области насчитывает 226 видов мхов (46 % от флоры Мурманской обл.) [6], из них 131 вид (61 % от урбанофлоры и 28 % от флоры) встречается на антропогенных местообитаниях. Число мхов, выявленных на антропогенных местообитаниях в различных городах, варьирует от 83 в Кировске до 36 в Мончегорске (рис. 1).

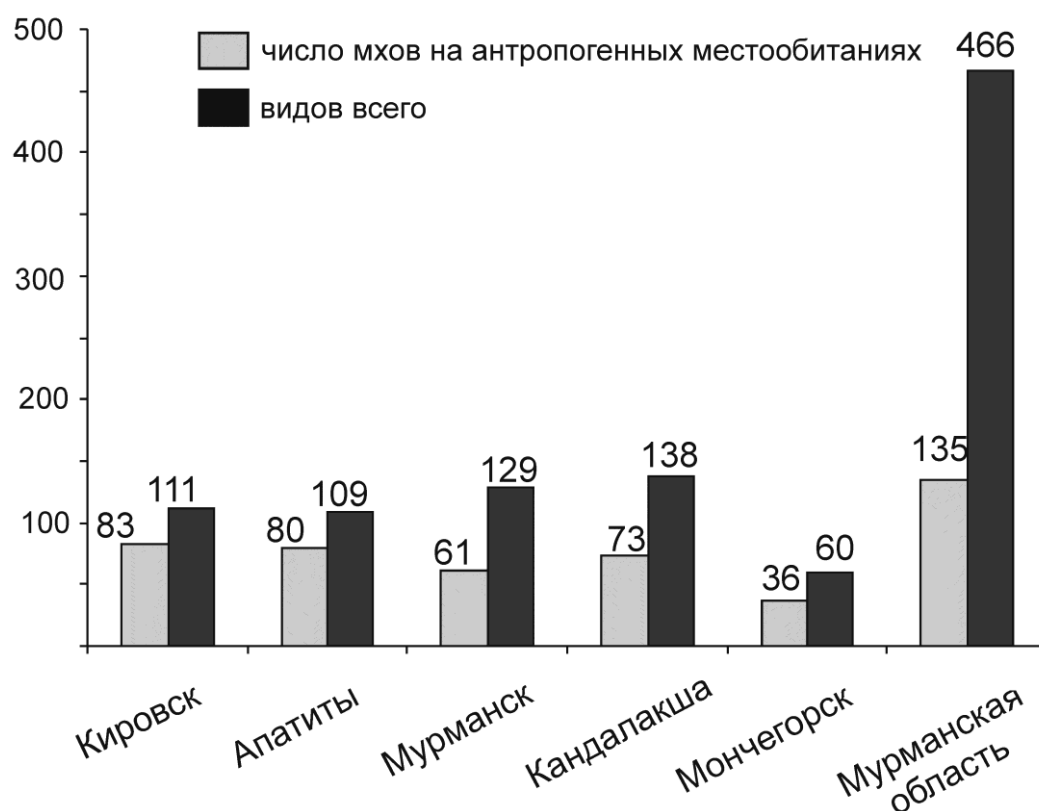


Рис. 1. Число мхов, встреченных в городах Мурманской обл. и области в целом, а также на антропогенных местообитаниях в городах Мурманской обл. и области в целом (без учета городов). Сведения о мхах антропогенных местообитаний Мурманской обл. приведены по работе О. А. Белкиной [7]

Видовое богатство антропогенных местообитаний в городах определяется спектром представленных синантропных экотопов. Во всех городах, за исключением Мончегорска, антропогенные местообитания характеризуются гетерогенностью. Кировск и Апатиты расположены вблизи Хибинского горного массива и имеют наиболее богатые синантропные флоры. На вторичных экотопах в этих городах, по сравнению с другими населенными пунктами,

можно встретить ряд видов, распространение которых связано с горными территориями (*Kiaeria starkei*, *K. glacialis*, *Grimmia donniana*, *Schistidium* spp.). Эти мхи в городах занимают места со слабой конкуренцией со стороны сосудистых растений и по ряду условий среды схожи с горными местообитаниями (бетон, асфальт, каменистые пустыри).

Во всех городах встречаются виды, требовательные к условиям увлажнения, поселяющиеся в сырых местах. В Мончегорске таких мхов только три (*Calliergon cordifolium*, *C. giganteum* и *Plagiomnium ellipticum*). В других населенных пунктах разнообразие синантропных гигрофитов больше: *Aulacomnium palustre*, *Drepanocladus aduncus*, *Philonotis fontana*, *Pohlia wahlendbergii*, *Rhizomnium magnifolium*, *Sciuro-hypnum latifolium*, *Straminergon stramineum*, *Warnstorfia exannulata* и др.). Флора мхов Мончегорска в целом является наиболее бедной по сравнению с таковыми других городов. Моховый покров в городе развит слабо, фрагментарно. В отличие от остальных городов, на вторичные экотопы Мончегорска практически не заходят типичные лесные, болотные и горные мхи; флору мхов слагают широко распространенные эвритопные и приуроченные к нарушенным местообитаниям виды. Подобные особенности, вероятно, связаны с негативным влиянием атмосферных выбросов оксида серы комбинатом «Североникель» и их осушающим воздействием на верхние почвенные слои [3]. Вследствие этого моховая подстилка даже в местах наименьшей рекреации (леса, лесопарки) развита очень слабо.

Для мхов антропогенных местообитаний различных городов был проведен кластерный анализ в программе STATISTICA 6.0. В качестве показателя сравниваемых групп видов было выбрано присутствие или отсутствие вида на антропогенных местообитаниях того или иного города. В качестве меры расстояния, определяющей несходство между объектами, было выбрано евклидово расстояние, в качестве метода связи — метод единичного связывания. Помимо собственных списков антропогенных видов городов Мурманской обл., в анализ был включен список мхов антропогенных местообитаний Мурманской обл. в целом без учета видов, встреченных в городах области [7]. Математическая обработка данных показала разделение бриофлор антропогенных местообитаний на несколько кластеров (рис. 2).

Наибольшим сходством обладают мхи антропогенных местообитаний городов Апатиты и Мурманск, образующие одну группу. Во флорах этих городов имеется много общих видов. Вероятно, более тесная связь обусловлена наличием в этих городах заболоченных техногенных местообитаний, где обнаружены некоторые влаголюбивые виды (*Leptodictyum riparium*, *Plagiomnium rostratum*, *Rhizomnium punctatum*), не отмеченные для других городов. К этой группе примыкают мхи антропогенных экотопов Кировска, а затем Мончегорска. Флора Мончегорска наиболее бедная по видовому составу, большинство слагающих ее видов встречается и во флорах других городов, при этом очень мало специфических мхов. Наибольшим своеобразием отличается флора мхов антропогенных местообитаний Кандалакши. Помимо обычных обитателей нарушенных человеком мест, в Кандалакше имеется ряд специфических видов, все находки которых приурочены к Нивскому каналу. Последний представляет собой обводной канал гидроэлектростанции и имеет ряд уникальных местообитаний, таких как бетонные плиты, которыми выложена набережная, и сколы горных пород. Здесь обнаружены кальцефилы, произрастающие на бетонных плитах и сколах пород вдоль набережной канала (*Bryoerythrophyllum recurvirostrum*, *Syntrichia ruralis*, *Schistidium* spp.), а также мхи погруженных в воду камней (*Ochyraea smithii*, *Hygrohypnum luridum*). Все они в других городах не встречаются, а некоторые из них, помимо того, в регионе редкие.

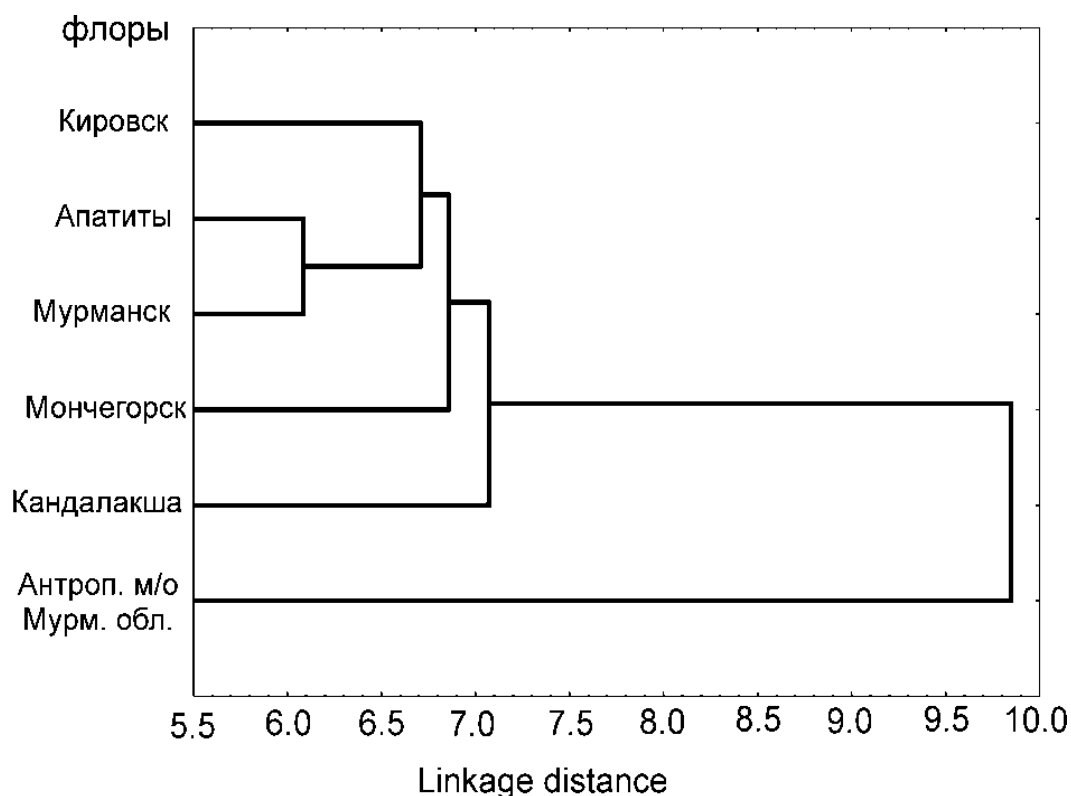


Рис. 2. Кладограмма сходства флор мхов антропогенно трансформированных местообитаний

Наиболее изолированной является группа мхов антропогенных местообитаний Мурманской обл. Подобное распределение подтверждает общую тенденцию к некоторому сближению городских флор по сравнению с флорой региона. Набор антропогенных местообитаний в области чрезвычайно разнообразен, если сравнивать с таковым на территориях городов. Он включает точечные антропогенно преобразованные пункты: доломитовые и известняковые карьеры, хвостохранилища, кордоны, избы рыбаков, стоянки геологов, огороды, питомники. При этом многие подобные местообитания находятся в различных природных зонах в окружении естественной растительности и заселяются видами, мало характерными для нарушенных участков.

Для выявления ядра антропотолерантных мхов нами были рассмотрены общие и специфические виды, встречающиеся на антропогенных местообитаниях в разных городах области (рис. 3).

Ядро антропотолерантных мхов формируют 22 вида, которые выявлены на антропогенных местообитаниях во всех исследованных городах. В отличие от синантропных флор сосудистых растений Мурманской обл., почти весь синантропный компонент урбанобриофлоры представлен апофитными видами. Уверенно выделить группу адвентивных мхов довольно трудно вследствие недоизученности отдельных территорий области и возможного пропуска некоторых мхов при полевых исследованиях.

Мхи — древняя группа растений, представители которой практически освоили все пригодные местообитания. Многие виды размножаются при помощи мелких спор, способных распространяться на значительные расстояния. Эти особенности также обуславливают низкий процент поступления на территории городов адвентивных мхов из соседних регионов.

Среди антропоотолерантных видов преобладают мхи с широкой экологической амплитудой, заселяющие различные типы антропогенных местообитаний и субстратов: *Amblystegium serpens*, *Brachythecium salebrosum*, *Bryum pseudotriquetrum*, *B. argenteum*, *Ceratodon purpureus*, *Leptobryum pyriforme*, *Pohlia nutans*, *Sanionia uncinata*, *Sciurohypnum reflexum*, *S. starkei*. Эти мхи в естественных условиях произрастают на почве, древесине и камнях, а в городах осваивают также строительные покрытия, стены зданий, пустыри, обочины дорог (рис. 4).

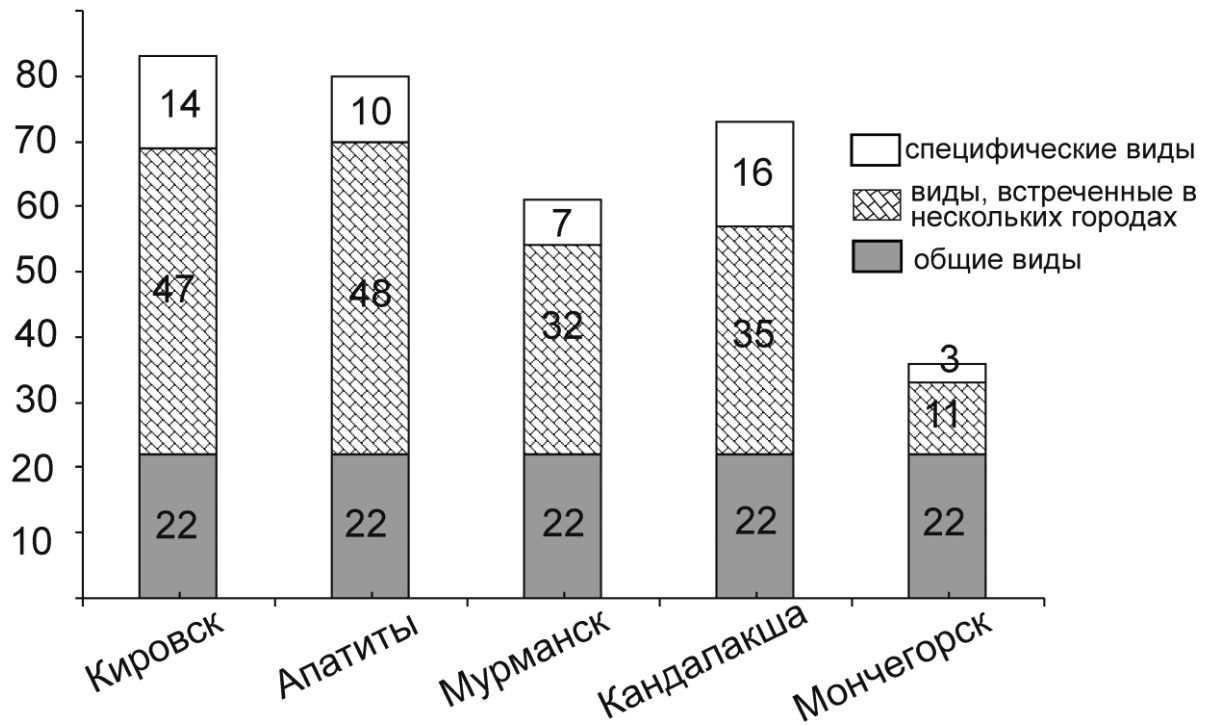


Рис. 3. Соотношение общих и специфических видов мхов в городах Мурманской обл.

Во всех городах отмечены мхи, распространение которых связано с нарушением верхнего слоя почвы (на пустырях, тропах, обочинах дорог, рекреационных лужайках): *Dicranella grevilleana*, *Bryum pallescens*, *Pohlia drummondii*, *P. filum* и *P. prolifera*. В окружающих города сообществах эти мхи встречаются на пятнах оголенной почвы, на эродированных участках, корневых выворотах. В условиях города роль этих мхов заметно возрастает вследствие широкого распространения пригодных местообитаний и отсутствия конкуренции со стороны других более требовательных мхов и сосудистых растений. Следует отметить, что *Dicranella grevilleana*, *Pohlia drummondii*, *P. filum* и *P. prolifera* характерны для северных городов и становятся редкими за пределами таежной зоны.

Еще два обычных обитателя урбаноценозов Мурманской обл. — *Barbula convoluta* и *Didymodon fallax* — кальцефильные мхи, обычны на почвах вблизи строений, на строительных остатках, иногда растут на самих постройках. *Didymodon fallax* мы рассматриваем как антропохор, поскольку он выявлен в области только в городах (рис. 5). На строительных материалах и на нарушенных почвах в городах обычен еще один антропохор — *Funaria hygrometrica*. Этот мох, как и предыдущий вид, не характерен для естественных экотопов области. *Funaria hygrometrica* является широко распространенным антропоотолерантным мхом не только в городах России, но и в городах Европы [8–10].



Рис. 4. Антропоотолерантные виды *Leptobryum pyriforme* и *Pohlia nutans* на стене здания



Рис. 5. Кальцефил *Didymodon fallax* на почве со строительными остатками

Среди антропоотолерантных видов имеется эпилит *Hymenoloma crispulum*, в городской местности поселяющийся на постройках и искусственных субстратах. Распространение вида ограничено горными территориями, поэтому он произрастает в городах, расположенных вблизи горных систем. В урбаноценозах не способен выдерживать сильную антропогенную нагрузку и приурочен к редко посещаемым, но полностью преобразованным местам — заброшенным асфальтовым площадкам и дорожкам, постройкам, основаниям канализационных люков.

Переносят антропогенное влияние и некоторые типично лесные и болотные виды. Во всех городах встречены: *Hylocomium splendens*, *Plagiomnium ellipticum*, *Calliergon cordifolium* и *Sciurohypnum oedipodium*. Эти виды изредка встречаются в городах в условиях повышенного увлажнения или наличия более или менее развитого напочвенного покрова.

Довольно много мхов, встреченных на антропогенных экотопах в 2–4 городах. Возможно, часть видов была пропущена при сборах вследствие мелких размеров. Это представители *Bryum*, *Pohlia*, *Dicranella* и др., весьма обычные для нарушенных ценозов. Среди мхов этой группы есть широко распространенные в области лесные и болотные виды: *Warnstorfia fluitans*, *W. exannulata*, *Sphagnum squarrosum*, *Rhizomnium* spp., *Plagiomnium* spp., *Dicranum scoparium*, *Philonotis fontana*, *Pohlia wahlenbergii*, *Polytrichum juniperinum*, *Straminergon stramineum* и др. Следует отметить, что они обнаружены на антропогенных местообитаниях во всех городах, за исключением Мончегорска.

В основном все вышеперечисленные мхи — «случайные апофиты», стенотопные виды естественных флор, и мы не рассматриваем их в качестве антропоотолерантных. Существенным фактором их произрастания является наличие влажных и редко посещаемых участков. Так, *Pohlia wahlenbergii* и *Straminergon stramineum* часто встречаются в канавах, лужах, заполненных водой с бытовыми и химическими отходами. Отсутствие этих видов в нарушенных экотопах Мончегорска обусловлено тем, что почти все преобразованные участки в городе испытывают дефицит влаги, тогда как в остальных городах имеются заболоченные пустыри, многочисленные канавы, сырые понижения среди промплощадок и жилой зоны.

Число специфических видов антропогенных местообитаний в разных городах заметно варьирует. В основном присутствие этих видов во флоре мхов того или иного города связано с наличием каких-либо уникальных местообитаний. Так, в Кандалакше большая часть специфических видов отмечена на Нивском канале — отколах скал и на плитах набережной (рис. 6). В Апатитах многие специфические мхи были найдены в промзоне, на ее заболоченных участках. В Кировске благоприятным местом для поселения некоторых мхов послужило подножие горы с ранее разрабатываемыми под горнолыжный комплекс участками, в настоящее время заброшенными и активно зарастающими видами местной флоры Хибинских гор. Большинство этих видов не относятся к антропоотолерантным, поскольку они приурочены к строго определенным условиям среды и при увеличении антропогенного прессинга исчезнут.

Видовой состав мхов антропогенных местообитаний городов не проявляет четкой географической зональности, а мхи, встречающиеся на таких экотопах, — это виды, как правило, широкого распространения, и ядро антропоотолерантных мхов в даже сильно удаленных городах довольно сходно [11–14]. Для активного освоения экстремальных экотопов большое значение имеет возможность быстрого и массового размножения. Поэтому почти все антропоотолерантные мхи (18 видов) относятся к жизненной стратегии видов-эксплерентов. Это регулярно спороносящие, в большинстве своем однодомные виды (*Funaria hygrometrica*, *Didymodon fallax*,

Dicranella grevilleana и др.), а также виды, образующие большое количество выводковых почек (*Bryum argenteum*, *Pohlia* spp.).



Рис. 6. Набережная Нивского канала с отколами скал — местообитание ряда редких мхов (Кандалакша)

Заключение

Антропогенная трансформация флор мхов городов Мурманской обл. выражается в уменьшении видового богатства, увеличении доли видов с широкой экологической амплитудой и некоторых мхов, приуроченных к специфическим искусственным субстратам — постройкам, дорожным покрытиям. Видовой состав мхов антропогенных местообитаний различных городов региона обладает определенной унификацией. Создание человеком новых субстратов не влечет за собой появления чужеродных данной флоре видов, они заселяются аборигенными мхами. Исключение составляют два мха антропохора — *Didymodon fallax* и *Funaria hygrometrica*.

ЛИТЕРАТУРА

1. Девинин Е. Край, в котором мы живем. Мурманск: Кн. изд-во, 1966. 242 с. 2. Справочник по климату СССР. Вып. 2, Ч. 2–4. Л.: Гидрометеиздат, 1965–1968. 3. Экологический атлас Мурманской области. М.; Апатиты, 1999. 48 с. 4. Народная энциклопедия городов и регионов России «Мой Город». URL: <http://www.mojgorod.ru>. 5. Ignatov M. S., Afonina O. M., Ignatova E. A. Check-list of mosses of East Europe and North Asia // *Arctoa*. 2006. Vol. 15. P. 1–130. 6. Другова Т. П. Сравнительный анализ бриофлор городов Мурманской области // Труды Карельского научного центра РАН. 2017. С. 32–49. 7. Белкина О. А. Листостебельные мхи антропогенных местообитаний Мурманской области // Бот. журн. 2001. Т. 86, № 11. С. 21–36. 8. Lara F., Lopez C., Mazimpaka V. Ecología de los briofitos urbanos en la ciudad de Segovia (España) // *Cryptogamie, Bryol. Lichénol.* 1991. Vol. 12, No. 4. P. 425–439. 9. Mazimpaka V., Vicente J., Ron E. Contribucion al conocimiento de la brioflora urbana de la ciudad de Madrid // *Anales Jard. Bot. Madrid*. 1998. Vol. 45, No. P. 61–73. 10. Ballesteros T., Ron E. Contribucion al estudio de la flora briologica de la ciudad de Toledo // *Anales Jard. Bot. Madrid*. 1985. Vol. 42, No. 1. P. 87–91. 11. Белова Н. В. Бриофлора города Красноярск и закономерности ее формирования: автореф. дис ... канд. биол. наук. Красноярск, 2005. 19 с. 12. Лапшин П. Н. Листостебельные мхи как компонент городской экосистемы таежной зоны Северо-Запада России: дис. ... канд. биол. наук. Петрозаводск, 2006. 120 с.

13. Попова Н. Н. Бриофлора Среднерусской возвышенности: хорология, антропогенная трансформация и проблемы сохранения видового разнообразия: дис. докт. биол. наук. Воронеж, 1998. 336 с. 14. Рубцова А. В. Бриофлора города Ижевска // Вестник Удмуртского университета. Биология. 2004. № 10. С. 85–96.

Сведения об авторе

Другова Татьяна Петровна — кандидат биологических наук, научный сотрудник Полярно-альпийского ботанического сада-института им. Н. А. Аврорина КНЦ РАН
E-mail: darktanya@mail.ru

Author Affiliation

Tatjana P. Drugova — PhD (Biology), Researcher of the N. A. Avrorin Polar-Alpine Botanical Garden-Institute of KSC of the RAS
E-mail: darktanya@mail.ru

Библиографическое описание статьи

Другова, Т. П. Листостебельные мхи антропогенных местообитаний городов Мурманской области / *Т. П. Другова* // Вестник Кольского научного центра РАН. — 2017. — № 2 (9). — С. 5–14.

Reference

Drugova Tatjana P. Bryopsida of Anthropogenic Habitats of the Murmansk Region Urban Areas. *Herald of the Kola Science Centre of the RAS*, 2017, vol. 2 (9), pp. 5–14. (In Russ.).

УДК 582.29 (470.21)

НАХОДКИ НОВЫХ И РЕДКИХ В МУРМАНСКОЙ ОБЛАСТИ ВИДОВ ЛИШАЙНИКОВ ИЗ СБОРОВ 2015–2016 гг.*

А. В. Мелехин

ФГБУН Полярно-альпийский ботанический сад-институт им. Н. А. Аврорина КНЦ РАН

Аннотация

Приводятся 10 видов лишайников, новых для Мурманской обл. (*Catillaria atomarioides*, *Cryptothele laatokkaensis*, *Lecanora intumescens*, *Lecanora leptyroides*, *Lecidea promiscua*, *Micarea lapillicola*, *Pertusaria glomerata*, *Rhizocarpon cinereonigrum*, *Stereocaulon pileatum*, *Trapeliopsis pseudogranulosa*), 9 новых находок охраняемых видов и 22 вида новых для отдельных биогеографических провинций.

Ключевые слова:

лишайники, Мурманская обл., новые находки.

RECORDS OF NEW AND RARE IN THE MURMANSK REGION LICHEN SPECIES IN COLLECTIONS OF 2015–2016

Alexey V. Melekhin

N. A. Avrorin Polar-Alpine Botanical Garden-Institute of the KSC of the RAS

Abstract

Ten species (*Catillaria atomarioides*, *Cryptothele laatokkaensis*, *Lecanora intumescens*, *Lecanora leptyroides*, *Lecidea promiscua*, *Micarea lapillicola*, *Pertusaria glomerata*, *Rhizocarpon cinereonigrum*, *Stereocaulon pileatum*, *Trapeliopsis pseudogranulosa*) as new to Murmansk region have been given. Nine new findings of protected species and 22 new for individual biogeographic provinces species are also given.

Keywords:

lichens, Murmansk region, new records.



Введение

В результате обработки материалов, собранных в Мурманской обл. в 2015–2016 гг. (в районе оз. Куэтсьярви, в горных массивах Хибинские и Ловозерские горы и в бассейне р. Варзуга), было выявлено 10 видов, новых для региона, 22 — новых для отдельных биогеографических провинций и новые местонахождения видов, внесенных в Красную книгу Мурманской обл. (2014) [1].

Материалы и методы

Весь материал был собран автором маршрутным способом и определен традиционными методами на оборудовании лаборатории флоры и растительности Полярно-альпийского ботанического сада-института им. Н. А. Аврорина (ПАБСИ) КНЦ РАН. Образцы инсерированы в гербарий лишайников ПАБСИ и Института проблем промышленной экологии Севера (ИППЭС) КНЦ РАН. Названия видов даются по Santesson's list... [2],

*Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 15-29-02662.

распространение — по gbif.org [3], Santesson's list... [2], Определителю лишайников России (выпуски 6–8) [4–6] и Списку видов лишайнофлоры России [7], если не указан иной источник.

Аннотация к виду содержит: координаты в системе WGS84 с точностью 3 м; высоту над уровнем моря; местонахождение; тип растительного сообщества; местообитание; субстрат; дату сбора; если сбор совершен не автором — фамилию сборщика; уникальный идентификатор образца для раздела "Lichens" в информационной системе CRIS [8]; если находка является новой для биогеографической провинции, то дается ее обозначение в соответствии с сокращениями, приводимыми Г. П. Урбанавичусом с соавторами [9]: Lps — Печенгская Лапландия, Lt — Туломская Лапландия, Lm — Мурманская Лапландия, Lim — Имандрская Лапландия, Lv — Варзугская Лапландия, Lp — Понойская Лапландия, Ks — Куусамо, Kk — Керетская Карелия. При необходимости после местонахождения дается примечание. Для новых в регионе видов описываются отличия от близких видов (с использованием данных по образцам и данных из ключей [4–6, 10–13]) и фотографии (все фото доступны в полном размере для скачивания и использования по лицензии CC-BY-SA 4.0 в разделе "Lichens" сайта CRIS [8]).

Новые для Мурманской области лишайники

Catillaria atomarioides (Mull. Arg.) H. Kilius — 67.08645, 35.6796. 114 м. Берег р. Пана. Травянистая пойма реки. Глыба в почве. Камень. 29.05.2015. LID-15817. (рис. 1). Нередок в южных районах Скандинавии (здесь и далее под словом «Скандинавия» подразумеваются Швеция, Норвегия (кроме арх. Шпицберген) и Финляндия; в России найден на Северном Урале и в Арктической Сибири. Отличается от близкого *Catillaria chalybaea* (Borrer) A. Massal. более мелкими апотециями с бесцветным гипотецием.

Cryptothele laatokkaensis (Vainio) Henssen — 67.64806, 33.64622. 513 м. Хибинский горный массив. Тундра в Ботаническом цирке. Сырая скала. Камень. 31.08.2015. LID-16401 (рис. 2). Редкий описанный вид из Республики Карелия. Вторая находка в России. Отличается от близких видов рода 12–16 спорами 7–9×4,5–5 мкм (у остальных — 8 спор, у близкого *Cryptothele neglecta* Henssen спор 16–24, размеры спор 7–8×2,5–3 мкм).

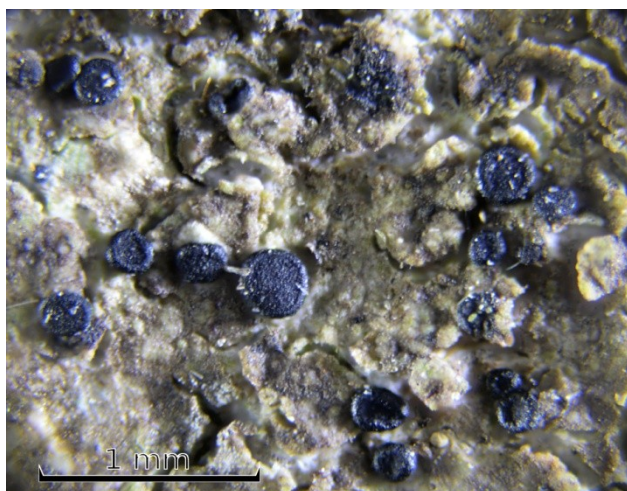


Рис. 1. *Catillaria atomarioides*

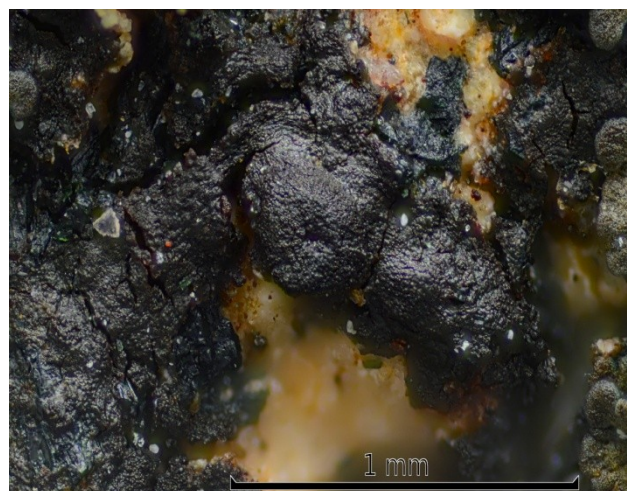


Рис. 2. *Cryptothele laatokkaensis*

Находки новых и редких в Мурманской области видов лишайников из сборов 2015–2016 гг.

Lecanora intumescens (Rebent.) Rabenh. — 66.364, 36.69582. 20 м. Берег реки Варзуга. Ствол осины. Кора. Высота над почвой — 0,5–1 м. 02.06.2015. LID-16176 (рис. 3). Широко распространен в Европе и Скандинавии (вплоть до северных районов).

Lecanora leptyroides (Nyl.) Degel. — 66.364, 36.69582. 20 м. Берег реки Варзуга. Ствол осины. Кора. Высота над почвой — 1–2 м. 02.06.2015. LID-16171 (рис. 4). Широко распространен в Европе и Скандинавии (вплоть до северных районов). Отличается от предыдущего вида (*Lecanora intumescens*) только положительной реакцией диска апотеция с С*.



Рис. 3. *Lecanora intumescens*



Рис. 4. *Lecanora leptyroides*

Lecidea promiscua Nyl. — 66.29202, 36.78419. 11 м. Побережье Белого моря. Дюны Кузоменьских песков. Кусок песчаника на песке. Камень. 04.06.2015. LID-16086 (рис. 5). Нечасто встречается в Европе, в Скандинавии отмечен только в самом северном районе Швеции. От более широко распространенного *Lecidea promiscens* Nyl. отличается только наличием хорошо развитого слоевища и, возможно, является экоморфой последнего.



Рис. 5. *Lecidea promiscua*



Рис. 6. *Micarea lapillicola*

* Здесь и далее приняты следующие сокращения использованных реактивов: К — гидроксид калия, С — гипохлорит натрия, Р — парафенилендиамин.

Micarea lapillicola (Vain.) Coppins & Muhr — 69.4785, 30.26041. 27 м. Берег озера Куетсьярви. Скала, содержащая прожилки карбонатных пород. Камень. 07.09.2015. LID-16284. (рис. 6). Изредка отмечен в странах Скандинавии и в Великобритании. Отличается от близкого *Leimonis erratica* (Körb.) R. C. Harris & Lendemer меньшими размерами талломных водорослей и бугристо-ареолированным талломом.

Pertusaria glomerata (Ach.) Schaer. — 67.86044, 33.74199. 376 м. Хибинский горный массив. Сырая скала в поясе березового криволеся. Куртина моховая. Растительные остатки. 03.08.2016. LID-16756 (рис. 7). Широко распространен в Европе и Скандинавии (вплоть до северных районов). Характеризуется глобулярным талломом, краснеющим от К и Р, с точковидными апотециями.

Rhizocarpon cinereonigrum Vain. — 67.64645, 33.6518. 450 м. Хибинский горный массив. Тундра в Ботаническом цирке. Глыба. Камень. 19.08.2015 LID-16491 (рис. 8). Широко распространен по всей Скандинавии. От близкого *Rhizocarpon badioatrum* (Florke ex Spreng.) Th. Fr. отличается реакциями (К+ желтеет, Р-; последний же — К-, Р+ краснеет).



Рис. 7. *Pertusaria glomerata*

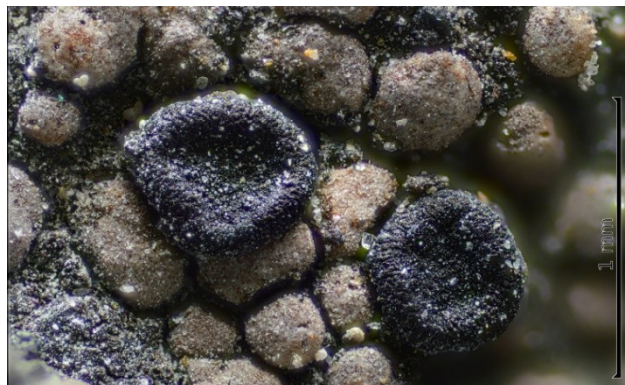


Рис. 8. *Rhizocarpon cinereonigrum*

Stereocaulon pileatum Ach. — 67.84518, 33.70298. 269 м. Хибинский горный массив. Скала на берегу реки в сосновом лесу. Камень. 04.08.2016. LID-16686 (рис. 9). Широко распространен по всей Скандинавии. От наиболее близкого внешне *Stereocaulon nanodes* Tuck. отличается головчатыми несплюснутыми сораями.



Рис. 9. *Stereocaulon pileatum*

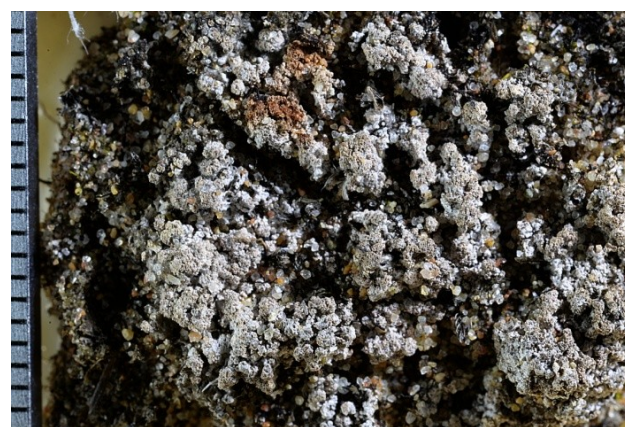


Рис. 10. *Trapeliopsis pseudogranulosa*

Trapeliopsis pseudogranulosa Corpins & P. James — 66.28522, 36.77996. 11 м. Побережье Белого моря. Дюны Кузоменьских песков. Почва. 04.06.2015. LID-15700 (рис. 10). Широко распространен по всей Скандинавии, особенно в южных районах. Отличается от других видов рода наличием желтых гранул в слоевище, приобретающих пурпурный цвет от К.

Новые местонахождения охраняемых видов ККМО(2014) [1]:

Arctoparmelia subcentrifuga (Oxner) Hale — 67.84464, 33.70465. 276 м. Хибинский горный массив. Скала на берегу реки в сосновом лесу. Камень. 04.08.2016. LID-16857.

Chaenotheca chlorella (Ach.) Müll.Arg. — 67.20934, 35.38576. 120 м. Берег реки Пана. Пойменный березовый лес. Березовый пенёк. Bark. 28.05.2015. LID-16089.

Chaenotheca laevigata Nadv. — 67.20934, 35.38576. 120 м. Берег реки Пана. Пойменный березовый лес. Березовый пенёк. Bark. 28.05.2015. LID-16090.

Dermatocarpon rivulorum (Arnold) Dalla Torre & Sarnth. — 67.81288, 34.49374. 725 м. Горный массив Ловозерские горы. Русло ручья Сенгисйок в тундровом поясе. Глыба. В толще воды. Камень. 18.07.2016. LID-16811.

Evernia divaricata (L.) Ach. — 66.90924, 35.92746 (prec. 3 m). 85 м. Долина реки Варзуга. Еловый лес. Ветвь ели. Кора. 31.05.2015. LID-15736.

Fuscopannaria confusa (P. M. Jorg.) P. M. Jorg. — 66.89426, 35.92325. 86 м. Берег реки Варзуга. Пойменный елово-березовый лес. Глыба на земле. Камень. 30.05.2015. LID-15653.

Leptogium cyanescens (Rabh.) Korb. — 67.08598, 35.6785. 115 м. Берег реки Пана. Еловый лес. Моховая куртина на скале. Мхи. 29.05.2015. LID-15697.

Lobaria pulmonaria (L.) Hoffm. — 67.08598, 35.6785. 115 м. Берег реки Пана. Еловый лес. Моховая куртина на скале. Камень. 29.05.2015. Davydov D. A. LID-15708.

Phlyctis argena (Spreng.) Flot. — 67.14143, 35.58339. 120 м. Берег реки Пана. Березово-еловый лес. Ствол ели. Кора. 28.05.2015. LID-15710.

Новые виды для биогеографических провинций Мурманской области

Bacidia friesiana (Hepp) Korb. — 67.83304, 33.67804. 238 м. Хибинский горный массив. Склон г. Партомпорт. Долина ручья. Елово-березовый лес. Ствол рябины. 05.08.2016. LID-16902. Lim.

Candelariella coralliza (Nyl.) H. Magn. — 67.81873, 34.43247. 523 м. Горный массив Ловозерские горы. Склон горы в тундре. Глыба. Камень. 20.07.2016. LID-16772. Lim.

Catinaria neuschildii (Korb.) P. James. — 67.86598, 33.72694. 319 м. Хибинский горный массив. Берег ручья. Лес. Ствол ивы. Кора. 03.08.2016. LID-16766. Lim.

Catillaria erysiboides (Nyl.) Th. Fr. — 67.20956, 35.38485. 120 м. Берег реки Пана. Пойменный березовый лес. Ствол березы. Кора. 02.06.2015. LID-15757. Приводится две точки для Лапландского заповедника [14]. Третья находка в регионе. Lv.

Cliostomum corrugatum (Ach.) Fr. — 67.14143, 35.58339. 120 м. Берег реки Пана. Елово-березовый лес. Ствол ели. Кора. 28.05.2015. LID-15746. Приводится для заповедника Пасвик [15]. Вторая находка в регионе. Lv.

Enchylium limosum (Ach.) Otálora et al. — 66.94655, 36.01601. 100 м. Берег реки Варзуга (осыпающийся участок среди соснового леса). Почва. 31.05.2015. LID-15771. Вторая находка в регионе. Lv. (первая находка: 25.08.2001. Дудорева Т. А. LID-11908).

Gyrophysa gyrocarpa (Flot.) Ertz & Tehler — 67.08598, 35.6785. 115 м. Берег реки Пана. Еловый лес. Скала. Камень. 29.05.2015. LID-16079. Lv. Вероятно, не редкий в регионе.

Hertelidea botryosa (Fr.) Printzen & Kantvilas — 67.21222, 35.38438. 133 м. Берег реки Пана. Сосновый лес. Сосновый пенёк. Древесный уголь. 28.05.2015. LID-16197. Lv. Вероятно, не редкий в лесной зоне региона.

Hymenelia heteromorpha (Kremp.) Lutzoni — 69.48305, 30.26207. 37 м. Склон долины озера Куэтсъярви. Русло ручья в березовом лесу. Валун в воде. Карбонатный камень. 04.09.2015. LID-16291. Приводится для провинции Ks [9]. Вторая находка в регионе. Lps.

Lecanora argopholis (Ach.) Ach. — 66.67948, 36.0388. 68 м. Берег реки Варзуга. Сосновый лес. Скала. Камень. 01.06.2015. LID-15663. Lv.

Lecanora hypopta (Ach.) Vain. — 67.21152, 35.38521. 130 м. Берег реки Пана. Сосновый лес. Ветвь сосны. Древесина и кора. 28.05.2015. LID-16201. Lv.

Lecanora stenotropa Nyl. — 69.47486, 30.21261. 27 м. Берег озера Куэтсъярви. Ивовый лес. Глыба. Камень. 04.09.2015. LID-16371. Приводится для провинций Lv и Lp [9]. Третья находка в регионе. Lps.

Lecidea sphaerella Hedl. — 67.21222, 35.38438. 133 м. Берег реки Пана. Сосновый лес. Ветвь сосны. Древесина. 28.05.2015. LID-15759. Вторая находка в регионе (первая находка: 10.08.2000. Урбанавичюс Г. П. LID-11862). Lv.

Ochrolechia microstictoides Räsänen — 67.78876, 34.46999. 380 м. Горный массив Ловозерские горы. Долина реки Тавайок. Еловый лес. Ветвь ели. Кора. 30.08.2016. LID-17196. Приводится для провинции Ks [9]. Вторая находка в регионе. Lim.

Peltigera membranacea (Ach.) Nyl. — 66.53383, 36.19747. (грес. 5 м). 82 м. Берег реки Арьенга у водопада. Сосновый лес. Скала. Моховая куртина. Мхи. 02.06.2015. LID-15743. Lv.

Pilophorus dovrensis (Nyl.) Timdal Hertel & Rambold — 67.84464, 33.70465. 276 м. Хибинский горный массив. Берег реки в сосновом лесу. Скала. Камень. 04.08.2016. LID-16690. Вторая находка в регионе (первая находка: 05.07.2009. LID-6734). Lim.

Placopsis lambii Hertel & V. Wirth — 66.29377, 36.78782. 16 м. Берег реки Варзуга. Дюны Кузоменьских песков. Кусок камня на песке. Камень. 04.06.2015. LID-16094. Lv.

Placynthium rosulans (Th. Fr.) Zahlbr. — 66.95408, 35.7134. 90 м. Берег реки Пана. Скала. Камень. 30.05.2015. LID-15658. 66.52299, 36.33283. 30 м. Берег реки Варзуга. Скала. Камень. 02.06.2015. LID-15635. Lv.

Rhizocarpon submodestum (Vain.) Vain. — 67.84872, 34.51642. 882 м. Горный массив Ловозерские горы. Склон горы в тундре. Галька на земле. 25.08.2016. LID-16985. Приводится для провинции Lps [16]. Lim.

Steinia geophana (Nyl.) Stein — 66.94655, 36.01601. 100 м. Берег реки Варзуга (осыпающийся участок среди соснового леса). Куртина моховая. Почва. 31.05.2015. LID-15770. Lv. Вероятно, не редкий в регионе.

Trapelia obtegens (Th. Fr.) Hertel — 66.89426, 35.92325. 86 м. Берег реки Варзуга. Пойменный елово-березовый лес. Глыба на земле. Камень. 30.05.2015. LID-15653. Lv.

Verrucaria pachyderma Arnold — 69.48253, 30.1989. 43 м. Склон долины озера Куэтсъярви. Русло ручья в ольховом лесу. Валун в воде. Камень. LID-16311. Приводится для провинции Ks [9]. Вторая находка в регионе. Lps.

ЛИТЕРАТУРА

1. Красная книга Мурманской области. Изд. 2-е, перераб. и доп. / отв. ред. Н. А. Константинова [и др.]. Кемерово: Азия-принт, 2014. 584 с. 2. Определитель лишайников России. Вып. 6: Алекториевые, пармелиевые, стереокаулоновые. СПб.: Наука, 1996. 190 с. 3. Определитель лишайников России. Вып. 7: Лецидеевые, микареевые, порпидиевые. СПб.: Наука, 1998. 155 с. 4. Определитель лишайников России. Вып. 8: Бацидиевые, катилиариевые, леканоровые, мегалариевые, микобилимбиевые, ризокарповые, трапелиевые. СПб.: Наука, 2003.

Находки новых и редких в Мурманской области видов лишайников из сборов 2015–2016 гг.

277 с. **5.** Урбанавичюс Г. П., Урбанавичене И. Н. Новые и редкие для Мурманской области виды лишайников и лихенофильных грибов из Лапландского заповедника // Новости систематики низших растений. Т. 42. СПб., 2008. С. 189–197. **6.** Урбанавичюс Г. П. Список видов лихенофлоры России. СПб., 2010. 194 с. **7.** Лишайники заповедника «Пасвик» (Аннотированный список видов) / М. А. Фадеева [и др.]. Апатиты: КНЦ РАН, 2011. 80 с. **8.** Nordic Lichen Flora Vol. 3: Cyanolichens / T. Athi [et. al.]. 2012. 224 p. **9.** GBIF. URL: <http://gbif.org>. **10.** Lichens/CRIS. URL: <http://kpabg.ru/>. **11.** Räsänen, V. Petsamon Jäkäläkasvisto. Lisiä Fennoskandian arktisen alueen Jäkäläkasviston tuntemiseen. (Die Flechtenflora von Petsamo. Ein Beitrag zur Kenntnis der Flechtenflora des arktischen Gebietes in Fennoskandien). — Annales botanici societatis zoologicae-botanicae fennicae "Vanamo" // Ann. Bot. Soc. Zool.-Bot. Fenn. 'Vanamo'. 1943. 18: 1–110. **12.** Santesson's checklist of Fennoscandian lichen-forming and lichenicolous fungi / A. Nordin [et al.] // Museum of Evolution/Uppsala University. URL: <http://130.238.83.220/santesson/home.php>. **13.** The Lichens of Great Britain and Ireland / British Lichen Society; C. W. Smith [et. al.]. London, 2009. 1046 p. **14.** Timdal E. & Holtan-Hartwig J. A preliminary key to Rhizocarpon in Scandinavia // Graphis Scripta. 1988. Vol. 2. P. 41–54. **15.** Urbanavichus G., Ahti T., Urbanavichene I. Catalogue of lichens and allied fungi of Murmansk Region, Russia // Norrlinia. 2008. 17. P. 1–80. **16.** Wirth V. Die Flechten Baden-Württembergs. Stuttgart. 1995. Vol. 1–2. 1244 p.

Сведения об авторе

Мелехин Алексей Валерьевич — кандидат биологических наук, научный сотрудник Полярно-альпийского ботанического сада-института им. Н. А. Аврорина КНЦ РАН

E-mail: melihen@yandex.ru

Author Affiliation

Alexey V. Melekhin — PhD (Biology), Researcher at the N. A. Avrorin Polar-Alpine Botanical Garden-Institute of the KSC of the RAS

E-mail: melihen@yandex.ru

Библиографическое описание статьи

Мелехин, А. Ю. Находки новых и редких в Мурманской области видов лишайников из сборов 2015–2016 гг. / А. Ю. Мелехин // Вестник Кольского научного центра РАН. — 2017. — № 2 (9). — С. 15–21.

Reference

Melekhin Alexey V. Records of New and Rare in the Murmansk Region Lichen Species in Collections of 2015–2016. *Herald of the Kola Science Centre of the RAS*, 2017, vol. 2 (9), pp. 15–21. (In Russ.).

УДК 330

**ИНСТИТУЦИОНАЛИЗМ: ОТ "INSTITUTION"
ЧЕРЕЗ «ИНСТИТУТ» И «ИНСТИТУЦИЮ» К «УСТРОЕНИЮ»**

М. А. Тараканов

ФГБУН Институт экономических проблем им. Г. П. Лузина КНЦ РАН

Аннотация

В целях совершенствования категориального аппарата отечественных исследователей в рамках институционализма и в связи с неудовлетворительностью определения категории «институт» при переводе английского "institution" и попытками ввести понятие «институция» с новым, отличным от традиционного смыслом предлагается восстановить использование в этой сфере термина «устроение», как имеющего корневую основу в русском языке.

Ключевые слова:

институционализм, институт, институция, устроение, «Теория праздного класса» Т. Веблена, «Основы новой науки» Дж. Вико.

**INSTITUTIONALISM: FROM "INSTITUTION"
THROUGH "INSTITUTE" AND "INSTITUTION" TO "USTROENIE"**

Mikhail A. Tarakanov

G. P. Luzin Institute for Economic Studies of the KSC of the RAS

Abstract

For improvement of the categorial device of domestic researchers within institutionalism, because of poor determination of category «institute» when translating English word «institution» and trying to enter the term «institutio» with a new, not traditional meaning, we offer to restore the use of the term «ustroenie» for it has an initial basis in Russian language.

Keywords:

institutionalism, institution, institute, institutio, «ustroenie», "The Theory of the Leisure Class" of T. Veblen, "The New Science" of Giambattista Vico.

Там, где можно найти коренное русское слово, нужно его находить.

А. Н. Толстой



«Бум институционализма» пока что обозначил его место как некоего неоднородного и беспокойно-шумного направления, вобравшего в себя сложный набор концепций. В попытке выправить создавшееся положение ряд российских авторов предлагает при переводе на русский язык термина *institution* использовать термин «институция», а не «институт», что якобы позволит улучшить восприятие зарубежной литературы по данному направлению. Собственно, до сих пор это предложение не было в должной мере рассмотрено, поэтому в данной статье будет сделана попытка внимательно оценить эту рекомендацию как вряд ли приемлемую для этих целей, а также посмотреть потенциал родного языка.

Согласно Оксфордскому словарю английского языка, слово "*institute*" используется со времен Ренессанса на английском и французском и имеет четыре основных значения: во-первых, цель (как в английском языке выражение *Satan's institute*); во-вторых, нечто установленное как закон, привычка, обычай или организация; в-третьих, принцип или элемент обучения; в-четвертых, общество или организованная группа, учрежденные содействовать чему-то общественно значимому, а также дом, в котором они находятся* [1].

Использование термина "*institution*" в работах по социологии и экономике на этих языках относится к концу XIX в.

***Institution* — латинизм «институция»?**

В 2003 г. в журнале «Социологические исследования» была опубликована статья О. В. Иншакова «Экономические институты и институции: к вопросу о типологии и классификации» [2]. Говоря о незавершенности и неоправданной редукции категориального аппарата институционализма, О. В. Иншаков считает это следствием того, что при переводе на русский язык фундаментального труда Т. Веблена «Теория праздного класса» [3] был полностью опущен авторский подзаголовок "An Economic Study of Institution", где, по его мнению, слово "*institution*" необходимо переводить как *институция*. Использование в русскоязычном переводе термина «институт» вместо термина «институция» стало традицией при переводе трудов Д. Норта, Т. Эггертсона и других авторов. Это закрепило применение термина «институт» и практическую потерю категории «институция», считает О. В. Иншаков, что значительно затрудняет восприятие и анализ оригинальных зарубежных текстов, где наибольшее употребление находит термин «институция», и обедняет научный инструментарий отечественных исследователей [2, с. 44].

Утверждение, что в оригинальных зарубежных текстах чаще всего употребляется термин «институция», вызывает сомнение по следующим причинам.

Термину «институция» ставится в соответствие латинское слово "*institution*", сопоставление было сделано в 1983 г. в учебнике «История экономических учений» [4, с. 378], а также у О. Иншакова и Д. Фролова в 2010 г. в статье «Эволюционная перспектива экономического институционализма», опубликованной в журнале «Вопросы экономики» [5, с. 68].

Однако когда это латинское слово употребляется на английском языке, то пишется оно как *institutio*, причем с обязательным переводом на английский язык, который при этом не соответствует английскому слову *institution*. Так, знаменитое произведение римского ритора Марка Фабия Квинтилиана (Quintian): *Institutio Oratoria* пишется при английском переводе либо как *The Institutio oratoria of Quintilian with an English translation by H. E. Butler* [6], либо как *Institutio Oratoria or On the Education of an Orator by Marcus Fabius Quintilianus translated by H. E. Butler* (рис. 1) [7], то есть без употребления *institution*.

Перевод этого произведения с латинского на русский язык, сделанный в 1834 г. членом Императорской Российской академии А. С. Никольским, назывался как «Риторические наставления». Таким образом, в случае с *Quintian: Institutio Oratoria* мы отмечаем, что латинское *institutio* отнюдь не заменяется в английском языке на *institution*, а если и употребляется, то сопровождается переводом на *education*, в русском же переводе этого произведения латинизм *институция* вообще не употребляется, а сразу делается перевод на *наставления*.

* В оригинале: According to the *Oxford English Dictionary*, the word "institute" has been used since the Renaissance in English and French and it bears four main meanings: firstly, to mean purpose (as in the English expression 'Satan's institute'); secondly, to mean something instituted like an established law, a custom, a usage or an organisation; thirdly, a principle or element of instruction; and fourthly, a society or organised group instituted to promote something of public relevance as well as the house wherein it is based [1, p. 481].

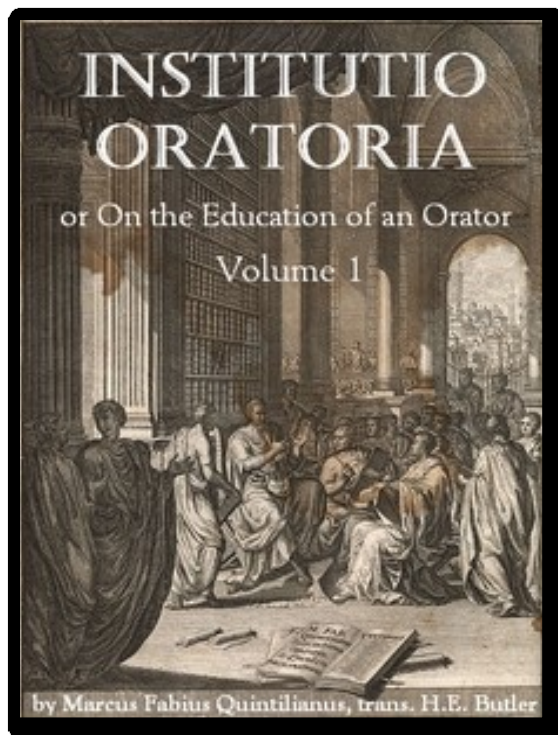


Рис. 1. Обложка "Institutio Oratoria" [7]

В русском языке латинизм *институции* для латинского *institutiones* (множественное число от *institutio*) был использован при переводе, например, Gai **Institutiones** — знаменитого труда римского юриста Гая. В многочисленных русских переводах это произведение называется как **Институции** Гая. При этом современные переводчики Л. Л. Кофанов и В. А. Савельев, имея в виду, что в русском языке латинизм *институции* чужд для понимания без его разъяснения, во введении пишут: «Итак, перед читателем открылась древняя книга II века н. э. — Институции Гая. Нелишне напомнить, что само слово "*institutions*" означает по латыни «наставления», то есть речь идет о наставлениях или, попросту, об учебнике по римскому праву» [8, с. 5].

В 1782 г. И. Н. Тредиаковский при переводе сочинения Лактация "Divinae **institutiones**" вообще не использует латинизм *институции*, а называет сочинение на русском языке как «Божественные **установления**» [9].

Что касается перевода на английский язык Gai **Institutiones**, то и здесь относительно *institutiones* была использована такая же конструкция, как и при **Institutio Oratoria**, а именно «Gai **Institutiones** or **Institutes** of Roman Law by Gaius, with a translation by the late Edward Poste» [10].

Аналогичная ситуация с Институциями Юстиниана: "**Institutiones** Justiniani" при переводе на английский именуются как "The **Institutes** of Justinian".

Перевод же Лактация "Divinae **institutiones**" на английский язык выглядит как "Lactantius. Divine **Institutes**. Translated with an introduction and notes by Anthony Bowen and Peter Garnsey" [11] (рис. 2).

Заметим, что при переводе произведений Гая, Юстиниана и Лактация латинскому *institutiones* во всех случаях в соответствии на английском языке ставится *institutes*, а не *institutions*. Кратко суммируем указанные примеры перевода латинских слов *institutio/institutiones*: на русском языке это были *наставления* и *установления*, на английском — *education* и *institutes*, но отнюдь не *institution/institutions*.

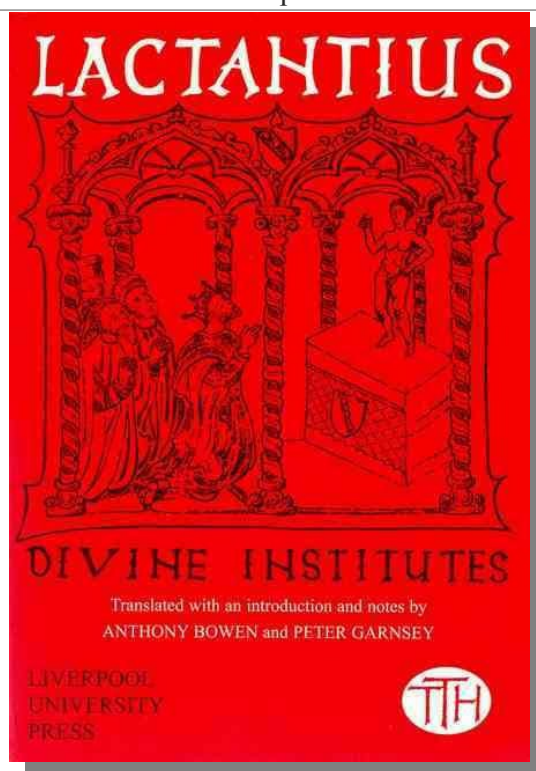


Рис. 2. Обложка "Divinae institutiones" [11]

Разброд определений *institution* в англоязычной литературе

Восприятие же и анализ оригинальных зарубежных текстов затрудняет отнюдь не перевод на русский язык слова "*institution*" как *институт*. Дело в том, что нет какого-то однозначного понимания как *institution*, так и *institutional economics* в самой зарубежной литературе на английском языке. Об этом свидетельствуют многочисленные статьи в зарубежных экономических журналах. В 2005 г. в Journal of Institutional Economics на эту тему была опубликована статья Дж. Серла (Searle) "What Is an Institution?" [12], а в 2006 г. в Journal of Economic Issues — статья Дж. Ходжсона (Hodgson) "What Are Institutions?" [13].

Так, О. Вильямсон (Williamson), выступая в сентябре 1999 г. на собрании Международного общества *новой институциональной экономики* (new institutional economics) в качестве избранного президента, признал, что они еще *не очень осведомлены* (*very ignorant*) об *institutions* и его рекомендация состоит в том, что, ожидая объединенной теории, необходимо принимать плюрализм* [14].

Деля обзор относительно *institutional economics* в России, С. Г. Кирдина напоминает, что в 1962 г. Дэвид Гамильтон в своей статье «Почему институциональная экономика не институциональна?» [15] писал о том, что «*институт*» — это один из основных концептов, исследуемых практически во всех социальных науках. В этой связи он активно возражал против «институционального направления» в экономической науке как бессмысленного «умножения сущностей» [16, с. 9]. В 2003 г. Д. Коландер прогнозировал, что «из-за эволюции профессии, институциональные экономисты в конечном счете являются вымирающим видом. Они черпали

* I open my discussion of the new institutional economics with a confession, an assertion, and a recommendation. The confession is that we are still very ignorant about institutions. The assertion is that the past quarter century has witnessed enormous progress in the study of institutions. The recommendation is that, awaiting a unified theory, we should be accepting of pluralism [14, с. 595].

свою жизненную основу, критикуя неоклассическую экономику, и со смертью неоклассической экономики они должны искать в других местах хлеб насущный»* [17].

Д. Е. Расков в 2011 г. свою статью в журнале «Вопросы экономики» закончил словами: «В рамках новых теоретических представлений разница между институциональной экономической теорией и микроэкономикой станет едва различимой. Возможно, в перспективе сам учебный курс «Институциональная экономика», как он сложился в России, станет избыточным» [18, с. 129].

Таким образом, разрешению противоречий при внедрении курса институциональной экономики в учебные программы вузов современной России вряд ли «могло бы способствовать более активное вовлечение в научный оборот категории «*институция*», как это предлагает Д. П. Фролов в статье «Как учат институционализму в России» [19, с. 161], указывая на этимологию этого слова от латинского *institutio*.

Дж. Вико прекрасно знал латинский, но писал основной свой труд на родном итальянском, ни разу не употребив этого латинизма**.

Дж. Вико один из первых использовал слово *institution*?

Чтобы сформировать давнюю историю возникновения институционализма, Дж. Ходжсон в начале своей знаменитой статьи пишет: «Термин [institution] имеет длинную историю использования в социальных науках, датируемую вглубь, по крайней мере, до Джамбаттиста Вико в его "Новой науке 1725 года"»*** [13].

В статье "What is Institution?", опубликованной на сайте "Gedanken zur Geschichte" [21], в подтверждение этих слов приводится цитата из произведения Дж. Вико. Под заголовком статьи помещен портрет Дж. Вико (рис. 3), под которым написано:

Now, since this world of nations has been made by men, let us see in what *institutions* all men agree an always have agreed. For these *institutions* will be able to give us the universal and eternal principles (such as every science must have) on which all nations were founded and still preserve themselves... — Giambattista Vico, *one of the first to use the word "institution"*.

Это текст из перевода с итальянского языка основного труда Дж. Вико на английский в издании 1984 г. [22, р. 97], когда итальянское слово *cosa* стало переводиться не словом "*thing*", как это было при переводе в 1948 г., а словом "*institution*".

В первом же издании в 1948 г. английского перевода этого произведения Дж. Вико этот абзац выглядел так:

Now since this world of nations has been made by men, let us see in what *things* all men agree and always have agreed. For these *things* will be able to give us the universal and eternal principles (such as every science must have) on which all nations were founded and still preserve themselves [23, p. 86].

* В оригинале: Because of the evolution of the profession, in the long run Institutional economists are an endangered species. They drew their lifeblood criticizing neoclassical economics, and with the death of neoclassical economics, they must search elsewhere for sustenance [17, p. 14].

** Можно привести аналогичный пример современника Дж. Вико в Московском университете: это Н. Н. Поповский (1730–1760), который на русском языке начал читать свой курс лекций по философии с программной речи, отмечая, что исключительное употребление языка «умерших и в прах обратившихся уже римлян» — «философии бесчестие, а нам во вред». «Что же касается до изобилия российского языка, в том перед нами римляне похваляться не могут. Нет такой мысли, кою бы по-русски изъяснить было невозможно» [20, с. 90, 91]. Напомню, что вначале, при создании университета, лекции читались на латинском.

*** В оригинале: The term [institution] has a long history of usage in the social sciences, dating back at least to Giambattista Vico in his *Scienza Nuova* of 1725 [13, p. 1].



Рис. 3. Дж. Вико [22]

Итальянский оригинал этих переводов таков:

Or, poichè questo Mondo di Nazioni egli è stato fatto dagli Uomini, vediamo in quali *cose* hanno con perpetuità convenuto, e tuttavia vi convengono tutti gli Uomini; perchè tali *cose* ne potranno dare i Principi universali ed eterni, quali devon essere d'ogni Scienza, sopra i quali tutte sursero, e tutte vi si conservano in Nazioni [24, p. 195].

Знаменательно, что этот свой труд Вико написал не на латыни — интернациональном языке науки того времени, — а на родном ему языке. Это делает его продолжателем Галилея, стремившегося расширить возможности родной речи, чтобы ей стала доступна не только образность поэзии, но и отвлеченность науки. Вико использовал итальянское слово *cose* (вещи, дела), поэтому и первый перевод на английский язык сохранял его традиции использования словарного запаса родного языка, т. е. и перевод *cose* на английский был как *things* (вещи, дела).

Такой же традиции следовали немецкий (1822 г.) [25] и французский (1827 г.) [26] переводы слова «*cose*»: в немецком — *Dinge*, во французском — *chose*.

«Da nun diese Welt der Völker gegründet worden durch die Menschen, sehen wir zu, in welchen **Dingen** von Ewigkeit her übereingekommen und immerdar übereinkommen alle Menschen: sintemal dergleichen Dinge uns werden geben können die allgemeinen und ewigen, zu einer jeden Wissenschaft erforderlichen Grundlagen, über welchen alle Völker sich erhoben haben, und auf welchen alle als solche sich fortwährend erhalten» [25, s. 177].

«Puisque le monde social est l'ouvrage des hommes, examinons en quelle **chose** ils se sont rapportés et se rapportent toujours. C'est de là que nous tirerons les principes qui expliquent comment se forment, comment se maintiennent toutes les sociétés, principes universels et éternels, comme doivent l'être ceux de toute science» [26, p. 76–77].

Что касается русского перевода, то при переводе *cose*, наряду со словом *вещи*, использовались и другие способы. Рассматриваемый абзац был переведен так:

«Итак, поскольку мир Наций сделан людьми, посмотрим, в чем все люди всегда походили и все еще ходят друг на друга; ведь это может нам дать всеобщие и вечные Основания (каковыми и должны быть Основания нашей Науки), из которых возникли и на основе которых сохраняются все Нации» [27, с. 109].

Переводчик А. Губер отмечал, что при переводе были трудности. «Новая Наука» была первой работой, которую Вико решил изложить на «народном языке». При этом он не смог освободиться от неаполитанского диалекта. Таким образом, пришлось преодолевать трудности как терминологические, так и чисто языковые. «К сожалению, — пишет А. Губер, самый старый и — насколько можно судить — самый верный перевод на немецкий язык (W. E. Weber, Лейпциг, 1822), давно уже ставший библиографической редкостью, отсутствует в московских библиотеках и был для переводчика недоступен» [27, с. 527]. Относительно французского перевод А. Губер пишет, что «он не столько переводит, сколько излагает Вико, по своему усмотрению сокращая, интерпретируя и перекраивая текст».

Для нас в этой ситуации главным является то, что Дж. Вико использовал только одно родное итальянское слово *cosa*, которое в 1948 г. было переведено на английский родным для языка словом *thing*, а в 1984 г. его заменили на слово *institution*, отдав ему, таким образом, приоритет как родоначальника институционализма.

От английского *institution* к русскому «устроение»

Использование возможностей родного языка при переводе является очень ценным. В связи с предложением использовать в русском языке (в рамках институционализма) термин «*институция*» вместо термина «*институт*», т. е. опять же латинизм, целесообразно оценить коренные возможности русского языка.

В качестве одного из возможных вариантов можно предложить следующий.

Для того чтобы при переводе английского *institution* (в рамках институционализма) уйти от поиска того или иного латинизма, можно использовать коренное русское слово «*устроение*». Объем значений данного слова вполне охватывает смысловую наполненность английского *institution*.

Т. А. Ефремова в словаре к слову «устроение» дает помету «устар.», которая ставится при словах: 1) вышедших из употребления и используемых в речи с целью имитации ее под прошедшие времена; 2) обозначающих понятия и реалии прежней жизни [28]. В Словаре русского языка С. И. Ожегова сообщается, что существительное «устроение» (книж.) образовано от глагола «устроить» в таких его значениях, как «сделать, создать, организовать, наладить, придав нужный вид, порядок» [29]. То есть *устроение* это то, что налажено путем придания нужного вида, порядка: нравы, обычаи, правила, нормы и т. п. Помета «книж.», т. е. книжное, означает, что слово характерно для письменного, книжного изложения. Однако эти пометы не отражают сегодняшних реалий употребления этого понятия.

В МГУ им. М. В. Ломоносова в рамках научной школы с названием «Теория экономической деятельности: устроение и направление российской экономики» (руководитель д. э. н., проф. О. В. Губарь) сформулированы основы новой объяснительно-предсказательной науки об *устроении* и направлении человеческой деятельности, названной *номологией* (от греч. *номос* — устроение). Исходным положением номологии является представление о том, что устроение и направление человеческой деятельности в подавляющей степени определяется его прошлым, всеми теми формами и механизмами, которые устанавливались в процессе всей предыдущей деятельности, важнейшими из которых являются архетипы деятельности. Выявляются и описываются важнейшие архетипы, связанные с государственностью,

собственностью, стоимостью и сопутствующими категориями. Исследование этих архетипов используется для анализа перспектив развития России и мира в целом [30].

На сайте «Российская цивилизация в пространстве, времени и мировом контексте» ведется дискуссия «О специфике и динамике цивилизационного устройства России» [31].

В 2009 г. была опубликована статья С. В. Патрушева «Устроение современного мира. Что мы узнали и что хотели бы узнать в эпоху кризиса. По страницам одной книги» в журнале «Политические исследования» [32].

На сайте «Православие и мир» статья «Что полезно знать про «духовное устроение» завершается словами: «Понятие «*устроение* человека» близко к понятию «образ жизни человека». Что это такое, специально объяснять не надо» [33].

Посмотрим теперь, например, как лучше перевести название труда Т. Веблена*, а также первый абзац введения к первой главе.

Оригинал [34]:

Veblen T. The Theory of the Leisure Class: An Economic Study of Institutions

Chapter I. Introductory

The institution of a leisure class is found in its best development at the higher stages of the barbarian culture; as, for instance, in feudal Europe or feudal Japa.

Перевод на русский в 1984 г. [3]:

Веблен Т. Теория праздного класса

Глава 1. Введение

Институт праздного класса получает свое наивысшее развитие на более поздней стадии существования варварской культуры, например, в феодальной Европе или Японии.

То, по какой причине был опущен подзаголовок в названии, можно объяснить тем, что его перевод как «экономическое исследование *институтов*» сразу бы вызвал возражение: если класс это институт, то исследование идет именно об этом одном институте, а не об институтах других еще.

При замене *institution* на *институцию* получаем:

Веблен Т. Теория праздного класса: экономическое исследование *институций*.

Глава 1. Введение

Институция праздного класса получает свое наивысшее развитие на более поздней стадии существования варварской культуры, например, в феодальной Европе или Японии.

Латинизм *институция* без какого-либо разъяснения его смысла на русском языке каждый раз будет вызывать вопросы**, на которые в английском языке до сих пор нет определенного ответа среди институционалистов: даже данное в Стэнфордской энциклопедии на английском языке определение *institution* мало кого устраивает, о чем прекрасно свидетельствуют примеры у Дж. Пина-Кабрала [1]. Контекст же *institutio* (институция) без хорошего знания латинского

* Авторский подзаголовок в названии труда Т. Веблена приводится О. В. Иншаковым как «An Economic Study of Institution» [2, с. 44], на самом деле этот подзаголовок в английском издании этого труда, с которого переводит С. Г. Сорокина, формулируется как «An Economic Study of Institutions» [3, с. 8].

** Что касается существительного *институция*, то в толковых словарях современного русского литературного языка оно вообще не зафиксировано, за исключением «Этимологического словаря» М. Фасмера. Справочная интернет-служба русского языка на вопрос: используется ли в современном русском языке слово *институция* в значении «учреждения» и если нет, то в каком значении используется, дает следующий ответ: в доступных нам источниках это слово употребляется только во множественном числе: институции — названия элементарных учебников римских юристов [35, с. 717].

языка и литературы на нем вообще не доступен — в таком случае дискуссии надо вести на родном языке.

При замене же *institution* на *устроение* получаем:

Веблен Т. Теория праздного класса: экономическое исследование устроений

Глава 1. Введение

Устроение праздного класса получает свое наивысшее развитие на более поздней стадии существования варварской культуры, например, в феодальной Европе или Японии.

При переводе с использованием слова «устроение» труд Т. Веблена приобретает на русском языке: исследование изменения во времени образа жизни праздного класса, т. е. его привычек, обычаев и т. п., что и соответствует сути исследования Т. Веблена.

При использовании слова «устроение» для перевода термина "*institution*" появляется возможность не выдумывать то или иное русское содержание тому или иному латинизму для того или иного случая, а исходить из реального осмысления проблем *institution* на коренной основе русского языка.

Возьмем, для примера, еще одно место из английского текста книги Т. Веблена, в котором имеет место определенное скопление со словом *institutions*: "...These **institutions** are **habitual methods** of carrying on the life process of the community in contact with the material environment in which it lives... The community will make use of the forces of the environment for the purposes of its life according to methods **learned in the past** and which are embodied in these **institutions**" [35, p. 193–194].

В переводе С. Г. Сорокиной на русский имеем: «...Такими **институтами** являются **привычные способы** осуществления процесса общественной жизни в ее связи с материальным окружением, в котором живет общество... Общество извлечет выгоду и использует в своих интересах силы окружающей среды согласно способам, которым оно **научилось в прошлом** и которые воплощены в его **институтах**» [3, с. 204].

Англо-русский словарь проф. В. К. Мюллера [36] дает для этого случая перевод *institution* как *нечто установленное* (закон, обычай, система). Ясно, что этот объем значений (определяемый из контекста) вполне содержит понятие «устроение», которым объединяются подробности, перечисленные в скобках: «Таковыми **устроениями** являются **привычные способы** осуществления процесса общественной жизни в ее связи с материальным окружением, в котором живет общество... Общество извлечет выгоду и использует в своих интересах силы окружающей среды согласно способам, которым оно **научилось в прошлом** и которые воплощены в его **устроениях**».

Можно привести другие многочисленные примеры из статей и монографий, где найдется естественная замена беспорядочного употребления слова «институт» понятием «устроение» (разумеется, при одновременном использовании русских синонимов: *установление**, *наставление* и т. п.). А значит, у этого активно входящего ныне в обиход русского слова есть весомый потенциал для широкого использования отечественными исследователями в рамках институционализма.

* См., например, перевод А. М. Сухотиным с французского «Курса общей лингвистики» Фердинанда де Соссюра.

Оригинал: "la langue est une *institution* social; mais elle se distingue par plusieurs traits des autres *institutions* politiques, juridiques, etc." [37, p. 33] ... "à un troisième point: les rapport de la langue avec *des institutions* de toute sorte, l'Église, l'école, etc." [37, p. 41]. **Перевод:** «язык есть общественное *установление*, которое во многом отличается от прочих общественных *установлений*: политических, юридических и др.» [38, с. 23] ... «к третьему пункту: к отношению между языком и такими *установлениями*, как церковь, школа и т. п.» [38, с. 28].

Данная статья говорит о резервах русского языка, способствующих лучшему осмыслению категориального аппарата институционализма.

С засорением русского языка иностранными словами боролись многие наши писатели. Об актуальности этой темы в наше время напомнил и президент России В. В. Путин в ноябре 2013 г. в беседе в Ново-Огарёво с заведующими конституционно-правовых кафедр вузов РФ: «Злоупотребление иностранными терминами мне отчасти напоминает злоупотребление рекламой на иностранном языке. Те, кто злоупотребляет иностранными терминами, полагают, видимо, что это автоматически причисляет их к некой более высокой и более цивилизованной касте, принадлежность к которой делает их более значимыми, а их идеи и суждения — более основательными. Злоупотребление иностранными терминами свидетельствует только об одном — их неуверенности в себе и слабости, как минимум, профессиональной».

Благодарности

Выражаю сердечную признательность за содействие в подготовке статьи к. б. н., старшему преподавателю английского языка М. С. Стрелковой (Апатитский филиал МГТУ), начальнику патентного отдела ИХТРЭМС КНЦ РАН В. П. Ковалевскому, победителю в конкурсе на лучший перевод произведений зарубежных авторов на русский язык.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Pina-Cabral J. de*. Afterword: What is an institution? // *Social Anthropology / European Association of Social Anthropologists*. 2011. 19 (4). P. 477–494. URL: <https://kar.kent.ac.uk/31210/1/JPC%20institutions.pdf> (дата обращения: 01.03.2017).
2. *Инишаков О. В.* Экономические институты и институции: к вопросу о типологии и классификации // *Социологические исследования*. 2003. № 9. С. 42–51.
3. *Веблен Т.* Теория праздного класса. М., 1984.
4. История экономических учений: учебник / *М. Н. Рындина [и др.]*. М.: Высш. шк., 1983.
5. *Инишаков О., Фролов Д.* Эволюционная перспектива экономического институционализма // *Вопросы экономики*. 2010. № 9. С. 63–77.
6. *The Institutio oratoria of Quintilian*. URL: <https://ryanfb.github.io/loebolus-data/L124N.pdf> (дата обращения: 01.03.2017).
7. *Institutio Oratoria or on the Education of an Orator*. URL: <https://archive.org/details/institutioorator04quinuoft> (дата обращения: 01.03.2017).
8. *Гай*. Институции. М.: Юрист, 1997.
9. *Мартынов В. М.* Забытый типограф XVIII столетия Иван Никитич Тредиаковский. URL: http://www.pushkinskijdom.ru/Portals/3/PDF/XVIII/13_tom_XVIII/Martinov/Martinov.pdf (дата обращения: 01.03.2017).
10. *Gai Institutiones or Institutes of Roman Law*. URL: <http://oll.libertyfund.org/titles/gaius-institutes-of-roman-law> (дата обращения: 01.03.2017).
11. *Lactantius* Divine Institutes. Liverpool University Press. 2003. URL: <https://books.google.ru/books?id=GuRdq6PE3UYC&printsec=frontcover&hl=ru#v=onepage&q&f=false> (дата обращения: 01.03.2017).
12. *Searle J. R.* What Is an Institution? // *J. Institutional Economics*. 2005. Vol. 1, No. 1. P. 1–22.
13. *Hodgson G. M.* What Are Institutions? // *Journal of Economic Issues*. 2006. Vol. XL, No. 1. P. 1–25.
14. *Williamson O. E.* New Institutional Economics: Taking Stock, Looking Ahead // *J. Economic Literature*. 2000. Vol. XXXVIII. P. 595–613.
15. *Hamilton D.* Why is Institutional Economics Not Institutional? // *American J. Economics and Sociology*. 1962. Vol. 21, No. 3. P. 309–317.
16. *Курдина С. Г.* Институционализм в России в 1930–2010 гг.: инверсионный цикл? // *J. institutional studies = Журнал институциональных исследований*. 2015. Т. 7, № 2. С. 6–37.
17. *Colander D.* Are Institutionalists an Endangered Species? Middlebury college economics discussion paper. Vermont, 2003. No. 03-03.
18. *Расков Д. Е.* Станет ли микроэкономика институциональной? // *Вопросы экономики*. 2011. № 8. С. 122–129.
19. *Фролов Д. П.* Как учат институционализму в России // *Экономический вестник Ростов. гос. ун-та*. 2007. Т. 5, № 3. С. 155–164.
20. *Поповский Н. Н.* Речь, говоренная в начатии философических лекций при Московском университете гимназии ректором Николаем Поповским // *Избранные произведения русских мыслителей второй половины XVIII в.: в 2 т. / под ред. И. Я. Щипанова*. М.: Госполитиздат, 1952. Т. 1. С. 87–92.
21. *What is Institution?* URL: <https://curiousleftist.wordpress.com/2013/11/01/what-is-an-institution/> (дата обращения: 01.03.2017).
22. *The New Science of Giambattista Vico*. Cornell University Press, 1984. URL: https://books.google.ru/books/about/The_New_Science_of_Giambattista_Vico.html?id=atO7mF04iVoC&redir_esc=y.
23. *The New Science of Giambattista Vico: translated from the Third Edition (1744) / By Th. G. Bergin*. Cornell Unive. Press, 1948. URL: <https://ia601404.us.archive.org/3/items/newscienceofgiam030174mbp/newscienceofgiam030174mbp.pdf> (дата обращения: 01.03.2017).
24. *Vico G.* Principj di scienza Nuova. URL: https://ia601407.us.archive.org/10/items/principidiscienz01vico/principidiscienz01vico_bw.pdf (дата обращения: 01.03.2017).
25. *Vico G.* Grundzüge einer Neuen Wissenschaft. Leipzig, 1822. URL: <http://reader.digitale->

sammlungen.de/de/fs1/object/display/bsb10448015_00123.html (дата обращения: 01.03.2017). **26.** *Principes de la philosophie de l'histoire*, traduits de la scienza Nuova de J. B. Vico. Paris, 1827. **27.** *Вико Д.* Основания Новой науки: пер. с итал. М.: REFL-book; Киев: ИСА, 1994. **28.** *Ефремова Т. Ф.* Современный толковый словарь русского языка: В 3 т. М.: АСТ, 2006. **29.** Ожегов С. И. Словарь русского языка / под ред. Н. Ю. Шведовой. Изд. 11-е, стер. М.: Рус. яз., 1975. **30.** Теория экономической деятельности: устроение и направление российской экономики. URL: <http://old.rsue.ru/Podrazdelenie.aspx?id=711> (дата обращения: 01.03.2017). **31.** О специфике и динамике цивилизационного устроения России. URL: <http://xn----ptblgjed.xn--p1ai/node/2295> (дата обращения: 01.03.2017). **32.** *Патрушев С. В.* Устроение современного мира. Что мы узнали и что хотели бы узнать в эпоху кризиса. По страницам одной книги // Политические исследования. 2009. № 3. С. 184–189. **33.** *Сержантов П.* Что полезно знать про «духовное устроение». URL: <http://www.pravmir.ru/cto-polezno-znat-pro-duhovnoe-ustroenie/> (дата обращения: 01.03.2017). **34.** *Veblen T.* The Theory of the Leisure Class: An Economic Study of Institutions. New York, 1934. **35.** Homo institutus — Человек институциональный / ред. О. В. Иншаков. Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2005. **36.** Англо-русский словарь / под ред. В. К. Мюллера. М., 1956. **37.** Sossure F. de. Cours de linguistique generale. Publié par Charles Bailly et Albert Séchehayе avec la collaboration de Albert Ridlinger. Paris. 1997. **38.** Соссюр Ф. де. Курс общей лингвистики / под ред. Ш. Балли и А. Сеше; пер. с фр. А. М. Сухотина. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 1999.

Сведения об авторе

Тараканов Михаил Афанасьевич — старший научный сотрудник Института экономических проблем им. Г. П. Лузина КНИЦ РАН

E-mail: tarakanov.ma@yandex.ru

Author Affiliation

Mikhail A. Tarakanov — Senior Researcher at the G. P. Luzin Institute for Economic Studies of the KSC of the RAS

E-mail: tarakanov.ma@yandex.ru

Библиографическое описание статьи

Тараканов, М. А. Институционализм: от "institution" через «институт» и «институцию» к «устроению» / М. А. Тараканов // Вестник Кольского научного центра РАН. — 2017. — № 2 (9). — С. 22–32.

Reference

Tarakanov Mikhail A. Institutsionalizm: from «Institution» through «Institute» and «Institutio» to «Ustroenie». *Herald of the Kola Science Centre of the RAS*, 2017, vol. 2 (9), pp. 22–32. (In Russ.)

УДК 535:361:456.34:882

СПЕКТРЫ ИК-ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛА $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ (5,05 мол. %):Fe(0,009 мол. %) В ОБЛАСТИ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ ОН-ГРУПП

Л. А. Бобрева¹, Н. В. Сидоров¹, С. М. Маслобоева^{1,2},
М. Н. Палатников¹, Н. Н. Новикова³

¹ФГБУН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И. В. Тананаева КНЦ РАН

²ФБГОУ ВПО АФ Мурманского арктического государственного университета

³ФГБУН Институт спектроскопии РАН

Аннотация

Методом ИК-спектроскопии исследованы кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ (5,05 мол. %):Fe (0,009 мол. %). Показано, что в легированном кристалле основная полоса поглощения 3535 см^{-1} в области валентных колебаний ОН-групп относится к гидроксильным колебаниям $\text{Mg}_{\text{Li}}\text{-OH}$ комплекса. В спектре ИК-поглощения монокристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Fe}$ по сравнению с спектром конгруэнтного кристалла обнаружен существенный сдвиг ($\approx 50\text{ см}^{-1}$) в высокочастотную область линий, соответствующих валентным колебаниям ОН-групп, который объяснен наличием большего количества протонов (H^+) возле дефектов Mg_{Nb} .

Ключевые слова:

монокристалл, ниобат лития, легирование, фоторефрактивный эффект, инфракрасное поглощение, валентные колебания ОН-групп.

IR ABSORPTION SPECTRA OF $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ (5,05 mol %):Fe (0,009 mol %) CRYSTAL AROUND THE STRETCHING VIBRATIONS OF OH-GROUPS

Lubov A. Bobreva¹, Nikolay V. Sidorov¹, Sophia M. Masloboeva^{1,2}, Mikhail N. Palatnikov¹,
Nadezda N. Novikova³

¹I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS

²Apatity Branch of Murmansk Arctic State University

³Institute for Spectroscopy of the RAS

Abstract

IR absorption spectra were used to research $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ and $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ (5,05 mol %):Fe (0,009 mol %) crystals. The main absorption band 3535 см^{-1} in the area of stretching vibrations of hydrogen bonds corresponds to hydroxyl vibrations of complex $\text{Mg}_{\text{Li}}\text{-OH}$ in a co-doped crystal. IR absorption stretching bands of OH-groups are strongly shifted ($\approx 50\text{ см}^{-1}$) to the high-frequency area of the spectrum of $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ (5,05 mol %):Fe (0,009 mol %) crystal. The shift is explained by concentration of big amounts of protons (H^+) around Mg_{Nb} defects in a single crystal.

Keywords:

single crystal, lithium niobate, co-doped, photorefractive effect, infrared absorption, stretching vibrations of OH-groups.

Введение

В настоящее время актуально получение высокосоввершенных оптических материалов с низким эффектом фоторефракции на основе нелинейно-оптического монокристалла ниобата лития (LiNbO_3). Монокристаллы LiNbO_3 , выращенные в воздушной атмосфере, всегда содержат в своей структуре водород [1]. Водород в структуре кристалла LiNbO_3 образует примесный гидроксильный комплекс OH^- , который существенно влияет на физические характеристики материалов: повышает проводимость, понижает эффект фоторефракции (optical damage) и величину коэрцитивного поля [2]. Концентрацию OH -групп в кристаллах LiNbO_3 можно изменять путем нагрева в соответствующей атмосфере [1]. Представляет интерес исследование поведения гидроксильных групп в кристалле LiNbO_3 в зависимости от концентрации и типа легирующей добавки. Ввиду малой концентрации в кристалле OH -групп наиболее просто их поведение можно исследовать по ИК-спектрам поглощения [1, 2]. Впервые о наличии линии с частотой приблизительно 3480 см^{-1} в спектре ИК-поглощения LiNbO_3 , в области валентных колебаний OH -групп, сообщалось в работе [3].

Легирующие добавки в небольшом количестве, такие как многозарядные «фоторефрактивные»* катионы переходных металлов, например катионы Fe, присутствующие в монокристаллах LiNbO_3 , не изменяют спектра ИК-поглощения в области валентных колебаний водородных связей [4]. В то же время легирование магнием и другими катионами с постоянной валентностью («нефоторефрактивными» катионами), особенно при концентрациях вблизи пороговых значений, вызывает значительное изменение основных параметров линий в колебательном спектре, в том числе соответствующих валентным колебаниям OH -групп [5]. Причем сдвиг частот валентных колебаний OH -групп происходит в высокочастотную область [5]. Обзор исследований ИК-спектров поглощения в области валентных колебаний OH -групп в кристаллах LiNbO_3 разного состава выполнен в работах [6–11].

В данной работе в области валентных колебаний OH -групп исследован спектр ИК-поглощения монокристалла двойного легирования «нефоторефрактивными» и «фоторефрактивными» катионами $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5,05 мол. %):Fe (0,009 мол. %), перспективного в качестве нелинейно-оптического материала с низким эффектом фоторефракции.

Методика эксперимента

Выращивание монокристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5,05 мол. %):Fe(0,009 мол. %) производилось методом Чохральского в воздушной атмосфере. Для получения легированной шихты использовался метод гомогенного легирования прекурсора Nb_2O_5 [12]. Этот метод позволяет получать шихту высокого качества с однородным распределением легирующей добавки по объему выращенной були, в том числе при высоких концентрациях и при концентрациях вблизи пороговых значений. Прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}:\text{Fe}$ получали при экстракционной переработке фторидно-солянокислых Nb-содержащих растворов [13, 14]. По данным спектрального анализа, концентрация примесных элементов в прекурсоре составила, мас. %: Mo, Zr, Al, Ti, Co $< 5 \cdot 10^{-4}$; Mn, Ni, Cu, V $< 1 \cdot 10^{-4}$; Cr, Pb, Sn $< 3 \cdot 10^{-4}$; Ca $< 1 \cdot 10^{-3}$; Si — $1\text{--}2 \cdot 10^{-4}$, Fe — $2\text{--}5 \cdot 10^{-3}$. Легирующую примесь Mg вводили в высокочистый реэкстракт в виде MgO, примесь Fe в заданном количестве уже присутствовала в реэкстракте, полученном после экстракционной переработки исходного раствора. Прекурсор $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mg}:\text{Fe}$ после термической обработки при температуре 1250°C , использовали для синтеза монофазной гранулированной шихты LiNbO_3 по

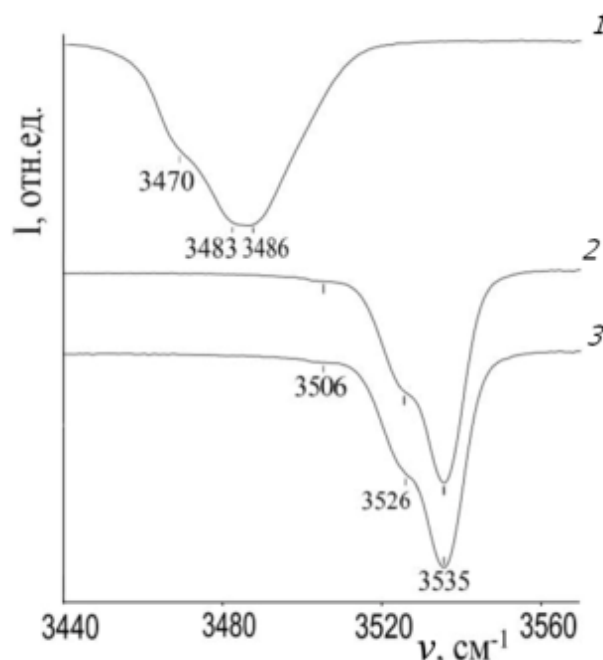
* «Нефоторефрактивные» легирующие катионы (Zn, Mg и др.), в отличие от многозарядных «фоторефрактивных» катионов (Fe, Rh и др.), не являются донорами электронов, поскольку они не изменяют свое зарядовое состояние в кристалле под действием оптического излучения.

методике, описанной в работе [15]. Из нее был выращен монокристалл, который, несмотря на присутствие в нем Fe, обладал низким эффектом фоторефракции [16].

Все монокристаллы были монодоменизированы методом высокотемпературного электродиффузионного отжига при охлаждении образцов со скоростью 20 °С/час в интервале температур от ~ 1240–890 °С в условиях приложения электрического напряжения. Контроль степени монодоменинности осуществлялся методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и путем определения величины статического пьезомодуля ($d_{33\text{ст}}$) кристаллической були. Образцы для исследования спектров ИК-поглощения вырезались из монодоменизированных кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ в форме прямоугольных параллелепипедов (размеры ~ 8×7×6 мм³), ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осями X, Y, Z (Z — полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались. Регистрация спектров производилась с помощью спектрометра IFS 66 v/s фирмы Bruker.

Результаты и их обсуждение

На рисунке приведены спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний ОН-групп номинально чистого конгруэнтного кристалла LiNbO_3 , а также спектры кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(5,05)\text{:Fe}(0,009 \text{ мол. \%})$, выращенного из конгруэнтного расплава до и после отжига. Из рисунка видно, что в спектре ИК-поглощения кристалла LiNbO_3 в области валентных колебаний ОН-групп проявляются три полосы поглощения одинаковой поляризации с частотами 3470, 3483 и 3486 см⁻¹. В спектре ИК-поглощения кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(5,05)\text{:Fe}(0,009 \text{ мол. \%})$ (до и после отжига) отчетливо проявляются три полосы поглощения одинаковой поляризации с частотами 3506, 3526, 3535 см⁻¹. При этом спектр ИК-поглощения кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(5,05)\text{:Fe}(0,009 \text{ мол. \%})$ существенно ($\approx$ на 50 см⁻¹) сдвинут в высокочастотную область по сравнению с ИК-спектром номинально чистого конгруэнтного кристалла LiNbO_3 .



Спектры ИК-поглощения монокристаллов ниобата лития в области валентных колебаний ОН-групп:

1 — конгруэнтного LiNbO_3 ; 2 — $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(5,05)\text{:Fe}(0,009 \text{ мол. \%})$;

3 — $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(5,05)\text{:Fe}(0,009 \text{ мол. \%})$ после отжига

Наличие нескольких полос поглощения свидетельствует о разных позициях ОН-групп в кристалле и о разных значениях квазиупругих постоянных связей О-Н в вакантных октаэдрах, а также в октаэдрах, занятых основными (Li^+ , Nb^{5+}) и легирующими катионами Mg^{2+} и Fe^{3+} . Для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ значения концентрационных порогов составляют примерно 3,0 и 5,5 мол. % MgO в расплаве [17]. При переходе через пороговое значение концентрации легирующего элемента кардинально изменяются многие свойства кристалла — вследствие изменения механизма вхождения легирующего катиона в структуру. При этом происходит практически полное вытеснение основных дефектов катионной подрешетки Nb_{Li} (катионов Nb^{5+} , находящихся в литиевых позициях идеальной структуры стехиометрического состава), являющихся наиболее глубокими электронными ловушками, и существенное понижение вследствие этого эффекта фоторефракции [17]. Легирующие катионы не должны влиять на присоединение протона, поскольку они являются положительно заряженными и, следовательно, не притягивают протоны. Однако некоторые легирующие катионы занимают позиции ниобия, лития и попадают в вакантные октаэдры. При малых уровнях легирования доля таких катионов мала. Однако доля таких катионов становится значительной при превышении их концентрации выше порогового значения. Таким образом, легирующие катионы при концентрациях выше пороговой действуют как отрицательно заряженные дефекты (например, как дефекты $\text{Mg}_{\text{Nb}}^{3-}$) в кристаллической решетке. Такие дефекты способны привлечь протоны, которые могут локализоваться на них, образуя новые связи с кислородом [18].

Согласно литературным данным [19–21], в спектрах ИК-поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ линия с частотой 3535 см^{-1} начинает заметно проявляться при концентрациях Mg около или выше второго концентрационного порога. При солегировании кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ железом (или другими переходными металлами) в спектре появляется достаточно слабая полоса поглощения с частотой 3506 см^{-1} и полоса поглощения с частотой 3526 см^{-1} в дополнении к полосе поглощения с частотой 3535 см^{-1} [18–21]. Предполагается, что полосы поглощения 3506 и 3526 см^{-1} в области валентных колебаний ОН-групп вызваны появлением комплексного дефекта вида Mg-OH-M . В этом дефекте Mg^{2+} , OH^- , M^{3+} (трехвалентная легирующая примесь) занимают позиции Li^+ , O^{2-} , Nb^{5+} Fe^{3+} соответственно, образуя локально нейтральный комплекс [20, 21]. Полоса поглощения с частотой 3535 см^{-1} относится к гидроксильным колебаниям Mg-OH -комплекса [22].

Из рисунка видно, что в ИК-спектрах поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5,05): Fe (0,009 мол. %) (после отжига) и $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5,05): Fe (0,009 мол. %) в области валентных колебаний ОН-групп наблюдается существенный сдвиг (примерно на 50 см^{-1}) в высокочастотную область соответствующих валентным колебаниям ОН-групп. Данный сдвиг, на наш взгляд, можно объяснить следующим образом. Ниже значения второго концентрационного порога, ионы Mg^{2+} и Fe^{3+} , занимают Li -позиции идеальной структуры, а выше порогового значения занимают Nb -позиции. Учитывая эти положения, полоса поглощения с частотой 3535 см^{-1} должна появляться при связи ОН-групп вблизи Mg^{2+} в позиции Nb (Mg_{Nb}), а полоса поглощения с частотой 3506 см^{-1} при связи ОН-групп вблизи Fe^{3+} в Nb -позиции (Fe_{Nb}). Если концентрация дефектов Mg_{Nb} достаточно высока, большая часть протонов, вероятно, концентрируется возле дефектов Mg_{Nb} , а следовательно, наблюдается большой пик в области валентных колебаний ОН-групп [23].

В кристалле LiNbO_3 протоны, благодаря малым размерам, имеют быстрое распространение и скорость дрейфа, следовательно, способны накапливаться вблизи отрицательно заряженных центров. Когда изменяется легирующая примесь или отношение Li/Nb , новые заряженные центры будут достигать равновесия и приведут к изменению области валентных колебаний ОН-групп. В кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ при концентрации Mg выше пороговой дефекты Mg_{Nb} являются

существенно преобладающим (практически единственным) электроотрицательным центром. Таким образом, треугольник ионов кислорода в плоскости нормали к диполью $\text{Mg}_{\text{Li}}\text{-Mg}_{\text{Nb}}$ является благоприятным местом для расположения протонов, образуя комплекс $\text{Mg}_{\text{Li}}\text{-OH-Mg}_{\text{Nb}}$. С другой стороны, когда треугольник ионов кислорода находится перпендикулярно к диполью $\text{Mg}_{\text{Li}}\text{-M}_{\text{Nb}}$, он также является благоприятным местом для расположения протонов. В результате появление комплекса $\text{Mg}_{\text{Li}}\text{-OH-M}_{\text{Nb}}$ приводит к появлению новой полосы поглощения в области валентных колебаний ОН-групп в пределах $3500\text{--}3535\text{ см}^{-1}$ [20–21].

Заключение

Обнаружено, что в спектрах ИК-поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{конгр}$ и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ (5,05 мол. %): Fe (0,009 мол. %) в области валентных колебаний ОН-групп проявляются три полосы поглощения, что свидетельствует о разных позициях ОН-групп в кристалле и о разных значениях квазиупругих постоянных связей водорода с атомом кислорода в вакантных октаэдрах и в октаэдрах, занятых основными (Li^+ , Nb^{5+}) и легирующими катионами Mg^{2+} и Fe^{3+} . Обосновано, что полосы поглощения 3506 и 3526 см^{-1} в области валентных колебаний ОН-групп вызваны появлением комплексного дефекта вида Mg-OH-M , а полоса поглощения с частотой 3535 см^{-1} относится к гидроксильным колебаниям Mg-OH комплекса. Распределение интенсивностей линий в ИК-спектре кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ (5,05 мол. %): Fe (0,009 мол. %) можно объяснить вытеснением катионами Mg дефектов Nb_{Li} при приближении содержания Mg к пороговой концентрации ($\sim 5,5$ мол. %). Обнаружено, что ИК-спектр поглощения кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ (5,05): Fe (0,009 мол. %) (после отжига) и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ (5,05): Fe (0,009 мол. %) в области валентных колебаний ОН-групп существенно (примерно на 50 см^{-1}) сдвинут в высокочастотную область по сравнению с ИК-спектром номинально чистого конгруэнтного кристалла LiNbO_3 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Hydrogen in lithium niobate / J. M. Cabrera [et al.] // Advances in Physics. 1996. Vol. 45, No. 5. P. 349–392.
2. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate / K. Lengyel [et al.] // Appl. Phys. Rev. 2015. No. 2. P. 040601-040628.
3. Correlation of Reduction in Optically Induced Refractive-Index Inhomogeneity with OR Content in LiTaO_3 and LiNbO_3 / R. G. Smith [et al.] // J. Appl. Phys. 1968. No. 39. 4600.
4. Influence of the dopant concentration on the OH-absorption band in Fe-doped LiNbO_3 single-crystal fibers / M. Cochez [et al.] // Optical Materials. 2003. 21. P. 775–781.
5. Kovacs L., Foldvari L. EMIS Datareviews // Series Properties of lithium niobate (INSPEC). London, 1989. No. 5. P. 189.
6. Infrared absorption study of the OH vibrational band in LiNbO_3 crystals / L. Kovacs [et al.] // J. Phys. Chem. Solids. 1991. Vol. 52. No. 6. P. 797–803.
7. Weber G., Kapphann S., Wohlecke M. // Phys. Rec. 1986. Vol. 34, 8406.
8. Forster A., Kapphann S. and Wohlecke M. Overtone Spectroscopy of the OH and OD Stretch Modes in LiNbO_3 // Phys. Status Solidi. 1987b. 143, 755.
9. OH-absorption spectra in doped lithium niobate crystals / Y. Kong [et al.] // Phys. Lett. A. 1994. 196. P. 128–132.
10. Acta Phys. Sin. / Feng Xiqi [et al.]. 1988. 37. 2062.
11. Bollmann W., Stohr H. Incorporation and mobility of OH-ions in LiNbO_3 crystals // J. Phys. Status Solidi. 1977 (a). 39. 477.
12. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Калинин В. Т. // Цв. мет. 2000. № 10. С. 54–60.
13. Синтез и исследование строения оксида ниобия(V), легированного катионами Mg^{2+} и Gd^{3+} / С. М. Маслбоева [и др.] // ЖНХ. 2011. Т. 56. № 8. С. 1264–1268.
14. Влияние способа приготовления твердых прекурсоров $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg}$ на характеристики полученных на их основе кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ / М. Н. Палатников [и др.] // ЖНХ. 2014. Т. 59. № 3. С. 318–322.
15. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Калинин В. Т. Сегнетоэлектронические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала. СПб.: Наука, 2002.
16. Оптические свойства кристаллов — $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ (5,21) и $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ (5,05): Fe (0,009) мол. % / Н. В. Сидоров [и др.] // Оптика и спектроскопия. 2014. Т. 116. С. 288–305.
17. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н. В. Сидоров [и др.]. М.: Наука, 2003.
18. Arizmendi L., Ambite E. J., Plaza J. L. Analysis of the OH-binding energy in lithium niobate crystals // Optical Materials. 2013. 35. P. 2411–2413.
19. On the lattice site of trivalent dopants and the structure of $\text{Mg}^{2+}\text{-OH-M}^{3+}$ defects in $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ crystals / L. Kovacs [et al.] // J. Phys: Condens. Matter. 1993. 5. P. 781–794.
20. An infrared absorption band caused by OH^- ions in a $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$, Cr crystal / L. Kovacs [et al.] // Phys Lett., 133A. 1988. 433.
21. OH-related defects in $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$, M (M = Nd, Cr, Ti, Mn) crystals / L. Kovacs [et al.] // J. Phys Chem. Solids. 1990. 51. 417.
22. Kovács L., Foldvari I., Polgar K. Characterization of LiNbO_3 crystals resistant to laser damage // Acta. Phys. Hung. 1987. 61. 223.
23. Infrared absorption study of OH^- in $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ and $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Fe}$ crystals / Wang Hong [et al.] // Phys. Stat Sol. 1990a. 118. k47.

Сведения об авторах

Бобрева Любовь Александровна — аспирант Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН

E-mail: bobreva@chemy.kolasc.net.ru

Сидоров Николай Васильевич — доктор физико-математических наук, профессор, заведующий сектором колебательной спектроскопии Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН

E-mail: sidorov@chemy.kolasc.net.ru

Маслобоева Софья Михайловна — кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, ведущий научный сотрудник АФ МГТУ

E-mail: maslo_sm@chemy.kolasc.net.ru

Палатников Михаил Николаевич — доктор технических наук, заведующий лабораторией Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН

E-mail: palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

Новикова Надежда Николаевна — заведующий лабораторией Института спектроскопии РАН

E-mail: novikovann60@mail.ru

Author Affiliation

Lubov A. Bobreva — Postgraduate at the I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS

E-mail: bobreva@chemy.kolasc.net.ru

Nikolay V. Sidorov — Dr. Sci. (Physics & Mathematics), Professor, Head of Sector at the I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS

E-mail: sidorov@chemy.kolasc.net.ru

E-mail: sidorov@chemy.kolasc.net.ru

Sophia M. Masloboeva — PhD (Engineering), Associate Professor, Senior Researcher at the I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS

E-mail: maslo_sm@chemy.kolasc.net.ru

Mikhail N. Palatnikov — Dr. Sci. (Engineering), Head of Laboratory at the I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS

E-mail: palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

Nadezda N. Novikova — Head of Laboratory at the Institute for Spectroscopy of the RAS

Библиографическое описание статьи

Спектры ИК-поглощения кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5,05 мол. %) : Fe (0,009 мол. %) (5,05 мол. %) : Fe (0,009 мол. %) в области валентных колебаний ОН-групп / Л. А. Бобрева [и др.] // Вестник Кольского научного центра РАН. — 2017. — № 2 (9). — С. 33–38.

Reference

Bobreva Lubov A., Sidorov Nikolay V., Masloboeva Sophia M., Palatnikov Mikhail N., Novikova Nadezda N. IR Absorption Spectra of $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5,05 mol %) : Fe (0,009 mol %) Crystal Around the Stretching Vibrations of OH-Groups. *Herald of the Kola Science Centre of the RAS*, 2017, vol. 2 (9), pp. 33–38. (In Russ.).

УДК 548.0:537+546.34/.882/.21

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОБРАЗЦОВ LiNbO_3

В. В. Ефремов, М. Н. Палатников, С. М. Маслобоева, В. А. Сандлер
ФГБУН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И. В. Тананаева КНЦ РАН

Аннотация

Исследованы электрофизические характеристики керамического и монокристаллического LiNbO_3 конгруэнтного состава. Изучена дисперсия действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' . Исследованы температурные зависимости $\epsilon'(T)$ и $\sigma(T)$ в диапазоне температур от комнатной до 800 К. Определены значения статической удельной проводимости керамического и монокристаллического LiNbO_3 конгруэнтного состава во всем диапазоне температур. На основе анализа данных импеданс-спектроскопии построены температурные зависимости удельной статической проводимости σ_{dc} . Оценены величины энтальпий активации транспорта заряда для различных температурных интервалов.

Ключевые слова:

импеданс-спектроскопия, монокристалл ниобата лития, сегнетоэлектрик, керамика, диэлектрическая проницаемость, электропроводность.

ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF CERAMIC AND SINGLE-CRYSTAL SAMPLES OF LiNbO_3

Vadim V. Efremov, Mikhail N. Palatnikov, Sofya M. Masloboeva, Vladimir A. Sandler
I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw
Materials of the KSC of the RAS

Abstract

The electrophysical characteristics of ceramic and single-crystal LiNbO_3 of congruent composition, have been studied. The dispersion of the real part of the dielectric permittivity ϵ' was studied. The temperature dependences of $\epsilon'(T)$ and $\sigma(T)$ were studied at temperature range from room temperature to 800 K. The values of the static conductivity of a ceramic and single-crystal LiNbO_3 of congruent composition over the entire temperature range were determined. Based on the analysis of impedance spectroscopy data, the temperature dependences of the specific static conductivity σ_{dc} were constructed. The enthalpies of charge transport activation for different temperature intervals were estimated.

Keywords:

impedance spectroscopy, lithium niobate single crystal, ferroelectric, ceramics, dielectric permittivity, electrical conductivity.

Введение

Ниобат лития LiNbO_3 (НЛ) является сегнетоэлектриком, который на протяжении многих лет привлекает внимание специалистов интегральной и нелинейной оптики, акустоэлектроники, квантовой электроники, физики твердого тела [1–3]. Его существенной особенностью является наличие широкой области гомогенности на фазовой диаграмме [4], что позволяет получать

номинально чистые и легированные кристаллические вещества различного состава, причем состав конгруэнтного плавления кристаллов не совпадает со стехиометрическим. Подобные структуры обычно отличаются значительной пространственной неоднородностью и сложным спектром различного рода микро- и макродефектов, разупорядоченных состояний, самоподобных наноразмерных периодических структур фрактального типа [5–7]. Структурные дефекты с локализованными на них электронами определяют многообразие характеристик кристалла [7]. Технология производства и конкретного применения таких стратегически важных кристаллов играет заметную роль для успешного функционирования как гражданского сектора экономики, так и оборонно-промышленного комплекса. Кристаллы ниобата лития находят широкое применение в различных областях электроники, акустоэлектроники, медицинской техники, системах связи и автоматики. На их основе создан целый класс функциональных и цифровых интегрально-оптических схем, к которым относятся анализаторы спектра, переключающие матрицы, СВЧ-фазовые и амплитудные модуляторы, датчики физических величин, прежде всего датчики перемещения. В последние годы значительно возрос интерес к разработке систем записи, хранения и обработки информации на основе LiNbO_3 .

В то же время необходимость стабилизации и дальнейшего улучшения свойств LiNbO_3 требует продолжения поиска эффективных методов синтеза, постсинтезной обработки или подбора оптимального сочетания легирующих примесей, которые могли бы обеспечить в течение длительного времени постоянство важнейших оптических и других параметров ниобата лития. Модифицирование свойств LiNbO_3 возможно за счет изменения числа дефектов в различных подрешетках структуры. Известно, что наличие примесей приводит к упорядочению катионной подрешетки кристаллов ниобата лития.

Состояние дефектности кристаллической решетки легированных кристаллов можно существенно изменять за счет достижения максимальной степени химической гомогенности исходных компонентов при синтезе ниобата лития.

Вместе с тем, изучению именно монокристаллов НЛ уделялось гораздо больше внимания [8], в частности, это относится к природе и механизмам электрической проводимости. Информация об электрической проводимости НЛ в сегнетоэлектрической фазе противоречива и разрозненна.

Целью настоящей работы является исследование диэлектрических свойств и проводимости. Объектами исследования являлись монокристалл ниобата лития номинально чистый (конгруэнтного состава) и керамический образец ниобата лития.

Методика эксперимента

Для получения микрокристаллических порошков ниобата лития использованы высокочистые фторидные ниобийсодержащие растворы состава, г/л: Nb_2O_5 — 127,4, F^- — 132,3. По данным масс-спектрометрического анализа с индуктивно связанной плазмой, содержание микропримесей в них — Mg, Al, Ti, Fe, Cu, Pb, Sn, Ni, Cr, Co — было на уровне $(1...2) \cdot 10^{-4}$ г/л и менее, Ta — 0,008 г/л. Синтез порошков LiNbO_3 проводили в едином технологическом цикле. Для осаждения гидроксида ниобия в эти растворы вводили 25 %-й раствор NH_4OH (ос. ч.) до значения $\text{pH} = 8-9$. Осадок отфильтровывали на нутч-филтре и затем репульпацией трехкратно промывали деионированной водой от ионов аммония и фтора при соотношении твердой и жидкой фаз $T:V_{\text{ж}} = 1:2$. После сушки влажный ($\sim 65\%$) очищенный гидроксид ниобия смешивали при $T:V_{\text{ж}} = 1:1$ с раствором ацетата $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$. Перемешивание осуществляли в течение 3 ч в статическом режиме. Полученную пульпу упаривали до вязкого состояния, сушили

при температуре 140 °C и остаток прокаливали при температуре 1100 °C в течение 6 ч. $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ готовили из карбоната лития Li_2CO_3 (ос. ч.) и раствора уксусной кислоты CH_3COOH (ос. ч) с концентрацией Li, соответствующей мольному отношению $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 1,04$.

Результаты рентгенофазового анализа, проведенного на дифрактометре ДРОН-2 со скоростью движения счетчика 2 град·мин⁻¹ (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор), свидетельствуют о том, что при выбранных условиях эксперимента получен монофазный продукт. Идентификации фаз проводилась по базе данных JCPDS.

По данным химического анализа, концентрация Nb в порошке LiNbO_3 составила 62,07 %. Содержание Li, определенное методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Optima 8300 ИСП-АЭС, соответствовало 4,9 %. Полученные данные согласуются с выбранным мольным соотношением $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$.

Выращивание конгруэнтного НЧ монокристалла LiNbO_3 осуществляли по методу Чохральского на ростовой установке «Кристалл-2», снабженной системой автоматического весового контроля, позволяющей выдерживать постоянные условия в процессе кристаллизации. На первом этапе приготавливали шихту. Использовались исходные компоненты высокой степени чистоты: Li_2CO_3 , Nb_2O_5 , марки «ос. ч.». Условия синтеза и грануляции выбирались по данным дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГ). Снятие кривых ДТА- и ТГ-анализа осуществлялось на установке NETZSCH STA 409 PC/PG. Контроль состава шихты осуществлялся методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICPS, Elan-9000 фирмы Shimadzu).

Для изучения диэлектрических свойств и проводимости исследована дисперсия комплексного импеданса керамического образца ниобата лития LiNbO_3 и конгруэнтного НЧ монокристалла ниобата лития LiNbO_3 , выращенного из расплава по методу Чохральского. Для этого на специально подготовленные образцы магнетронным напылением наносились платиновые электроды. Измерения выполнялись на приборе Solartron 1260 в диапазоне частот 1 Гц — 1 МГц в режиме ступенчатого нагрева. Используемая методика позволяет корректно разделить вклады различных физико-химических процессов в измеряемые параметры и рассчитать значения статической удельной проводимости [9, 10].

Результаты и их обсуждение

По данным рентгенофазового анализа, образцы, полученные по обычной керамической технологии и выращенные из расплава методом Чохральского, являются однофазными и представляют собой сегнетоэлектрический (СЭ) LiNbO_3 конгруэнтного состава.

В работе исследована дисперсия комплексного импеданса $Z^*(\omega)$ сегнетоэлектрического НЧ LiNbO_3 конгруэнтного состава, в интервале температур от комнатной до ~ 800 К. В этой области температур ниобат лития находится в СЭ состоянии, сегнетоэлектрический фазовый переход происходит при более высоких температурах, близких к температурам плавления. По измеренным Z и ϕ определялись действительная и мнимая составляющая искомых величин, характеризующих исследуемые объекты, такие как комплексная диэлектрическая проницаемость и комплексный импеданс (адмиттанс).

Z'' - Z' -диаграммы для каждого образца во всем исследованном температурном диапазоне качественно подобны, на них обнаруживается единственный релаксационный процесс в виде дуги окружности. На рис. 1 представлена диаграмма комплексного импеданса, полученная при 289 К, для керамического LiNbO_3 . Из годографов импеданса можно выделить величину статической проводимости объема образца ($\omega \rightarrow 0$), исключая, к примеру, поляризационную

составляющую. Видно, что даже при комнатной температуре керамический образец LiNbO_3 обладает достаточно высокой удельной статической проводимостью. Величина удельной статической проводимости образца σ_{sv} равна $1,47 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ при температуре 289 К.

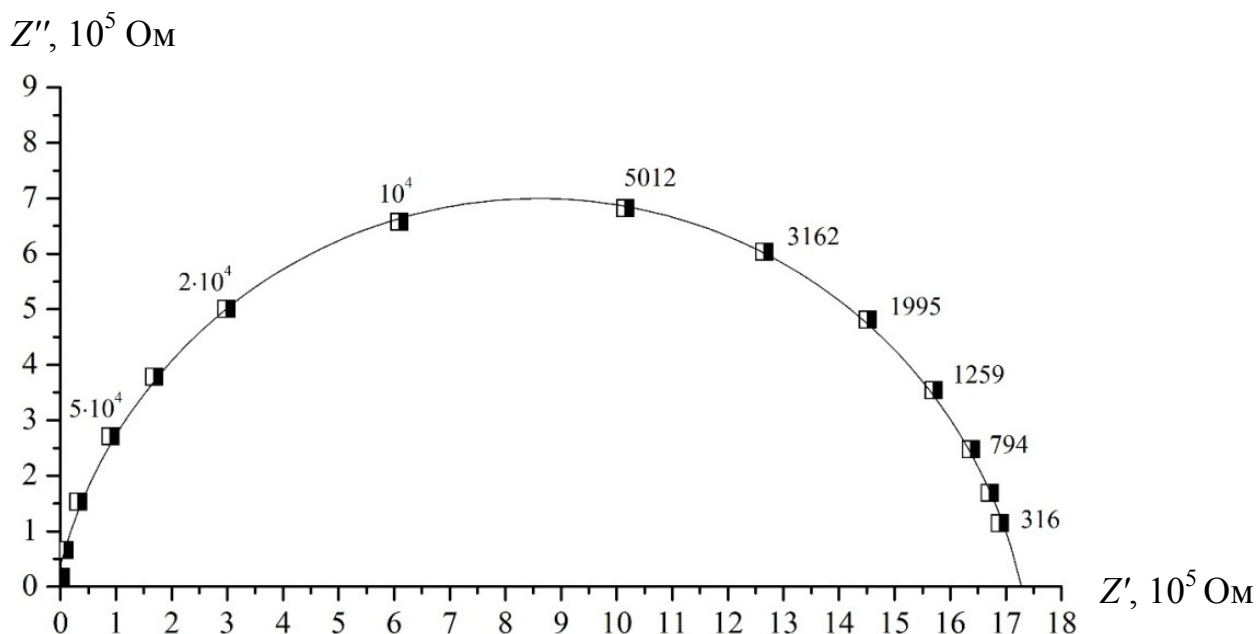


Рис. 1. Диаграмма комплексного импеданса керамического LiNbO_3 , на которой указаны частоты (Гц). Диаграмма получена при температуре 289 К

С увеличением температуры происходит падение удельной статической проводимости. На рис. 2, а, представлен годограф комплексного импеданса, полученный при температуре 374 К, для керамического LiNbO_3 . Из данного рисунка видно, что величина удельной статической проводимости образца уменьшилась:

$$\sigma_{sv} = 5,1 \cdot 10^{-8} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Такая тенденция наблюдается примерно до температуры 412 К, после чего начинается увеличение удельной статической проводимости. На рис. 2, б, представлен годограф комплексного импеданса, полученный при температуре 791 К, для керамического LiNbO_3 . Величина удельной статической проводимости образца возросла:

$$\sigma_{sv} = 7,91 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}.$$

После анализа диаграмм комплексного импеданса были определены значения удельной статической проводимости во всем исследованном диапазоне температур. Температурная зависимость удельной статической проводимости представлена на рис. 3. Как видно из рис. 3, зависимость $\sigma_{sv}(T)$ удовлетворяет закону Аррениуса только в высокотемпературной области и имеет монотонный вид с энтропией активации $H_a = 0,88 \text{ эВ}$, типичной для объемной ионной проводимости. В низкотемпературной области ситуация иная. Высокие значения удельной статической проводимости при комнатной температуре и ее последующее уменьшение, по всей видимости, связано с наличием в образце воды. Поскольку образец является керамическим, то он легко адсорбирует в себя воду.

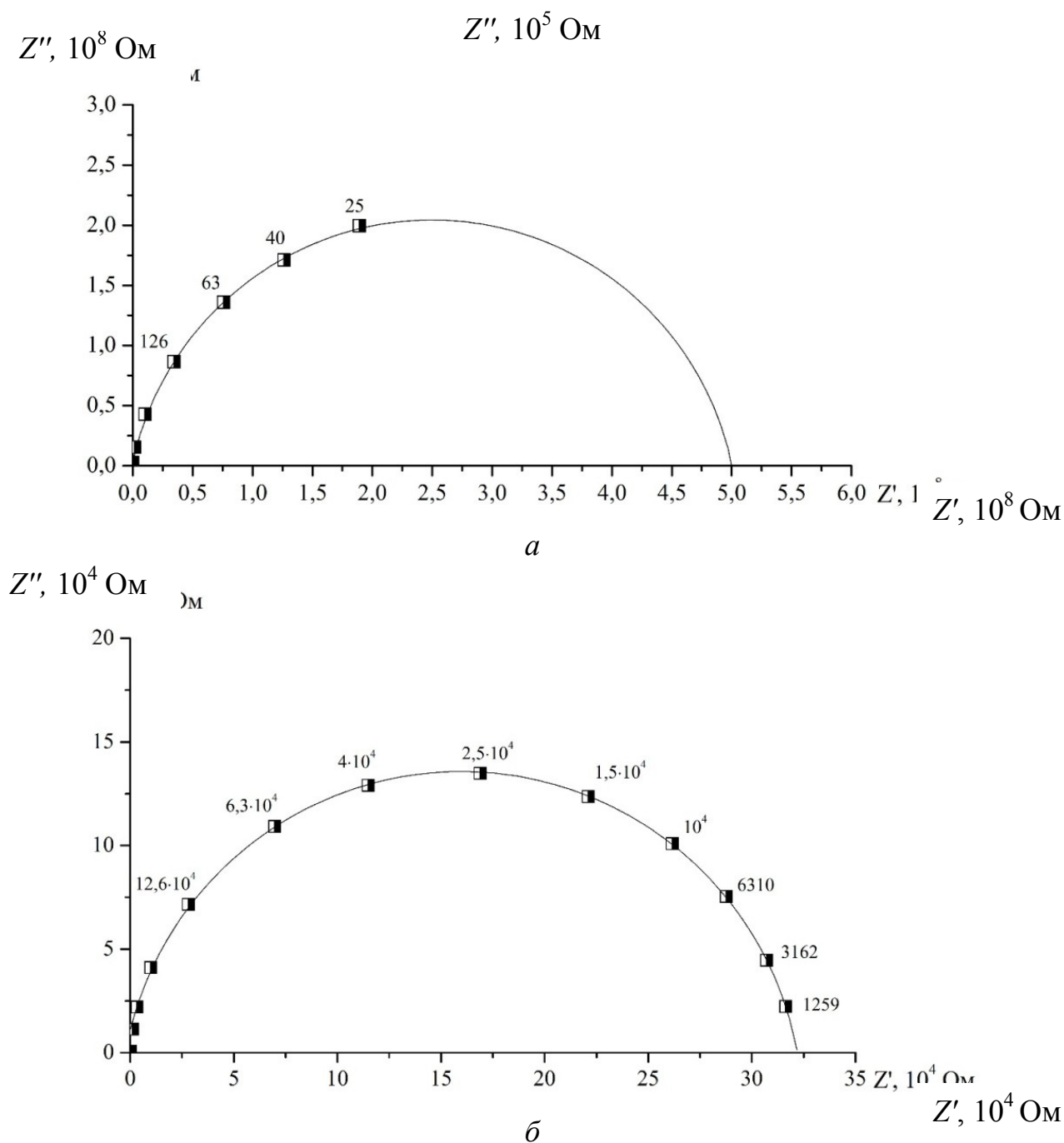


Рис. 2. Диаграммы комплексного импеданса керамического LiNbO_3 , на которых указаны частоты (Гц). Диаграммы получены при температуре 374 (а) 791 (б) К

Вследствие чего при низких температурах преобладающий вклад в электропроводность вносит не собственная ионная проводимость, а водородная проводимость, которая достаточно высока. С ростом температуры происходит удаление воды, вследствие чего падает и электропроводность керамического образца LiNbO_3 .

$$\sigma \dot{O} = A_0 \exp\left(\frac{H_a}{kT}\right).$$

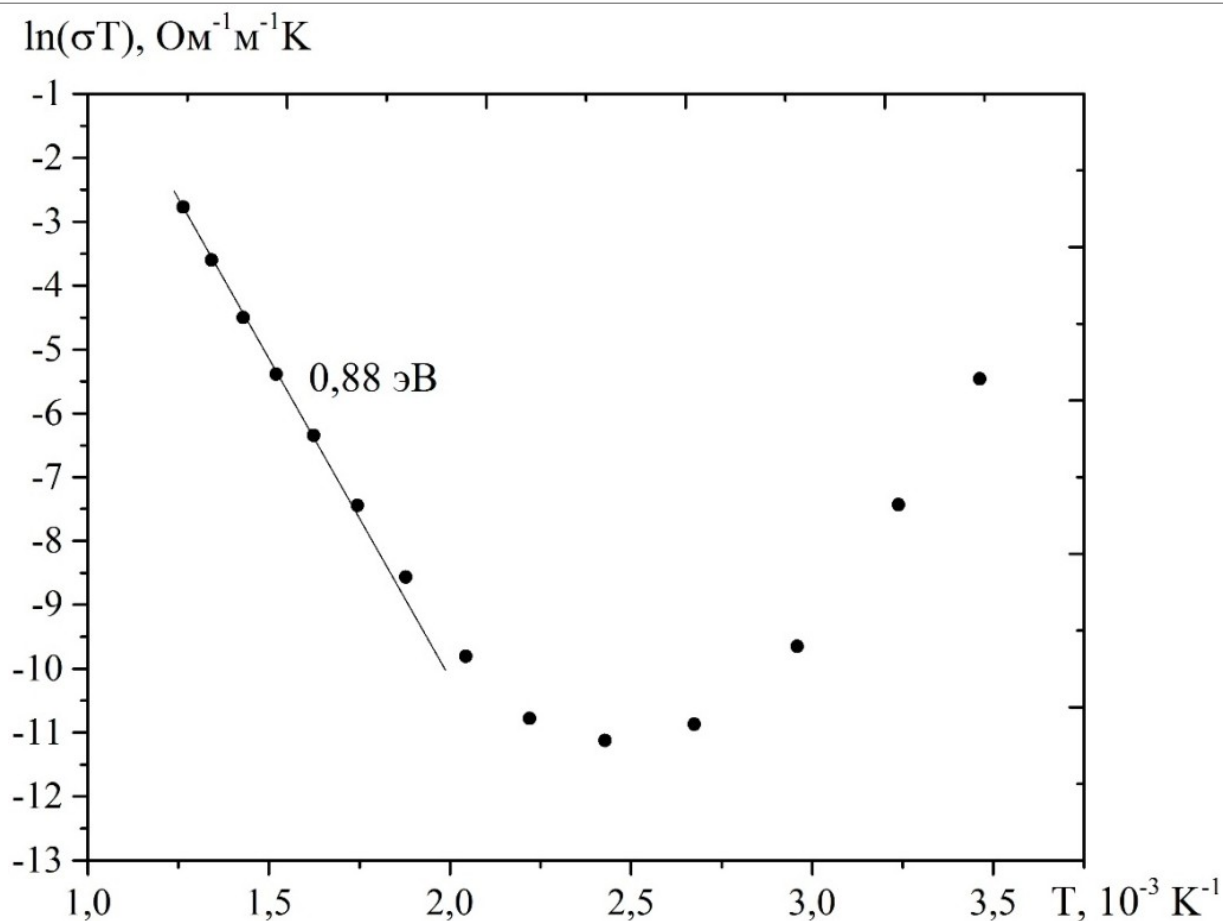


Рис. 3. Температурная зависимость статической удельной проводимости керамического LiNbO_3

На рис. 4 представлена температурная зависимость реальной части диэлектрической проницаемости. Из графика видно, что дисперсия диэлектрической проницаемости практически во всем исследованном диапазоне не значительна в сравнении с другими сегнетоэлектриками [11–13]. И лишь после температуры 700 К начинается рост дисперсии диэлектрической проницаемости.

На исследованных диаграммах комплексного импеданса монокристалла LiNbO_3 НЧ имеем также один хорошо разрешенный релаксационный процесс Дебаевского типа, так что этот рисунок имеет вид, характерный и для других температур. На рис. 5 представлена диаграмма комплексного импеданса, полученная при температуре 798 К, для НЧ монокристалла LiNbO_3 .

Установлено, что величина удельной статической проводимости монокристаллического образца σ_{sv} равна $5,66 \cdot 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Сравнивая значения удельной статической проводимости керамического и монокристаллического образца видно, что величина удельной статической проводимости для керамического образца существенно выше.

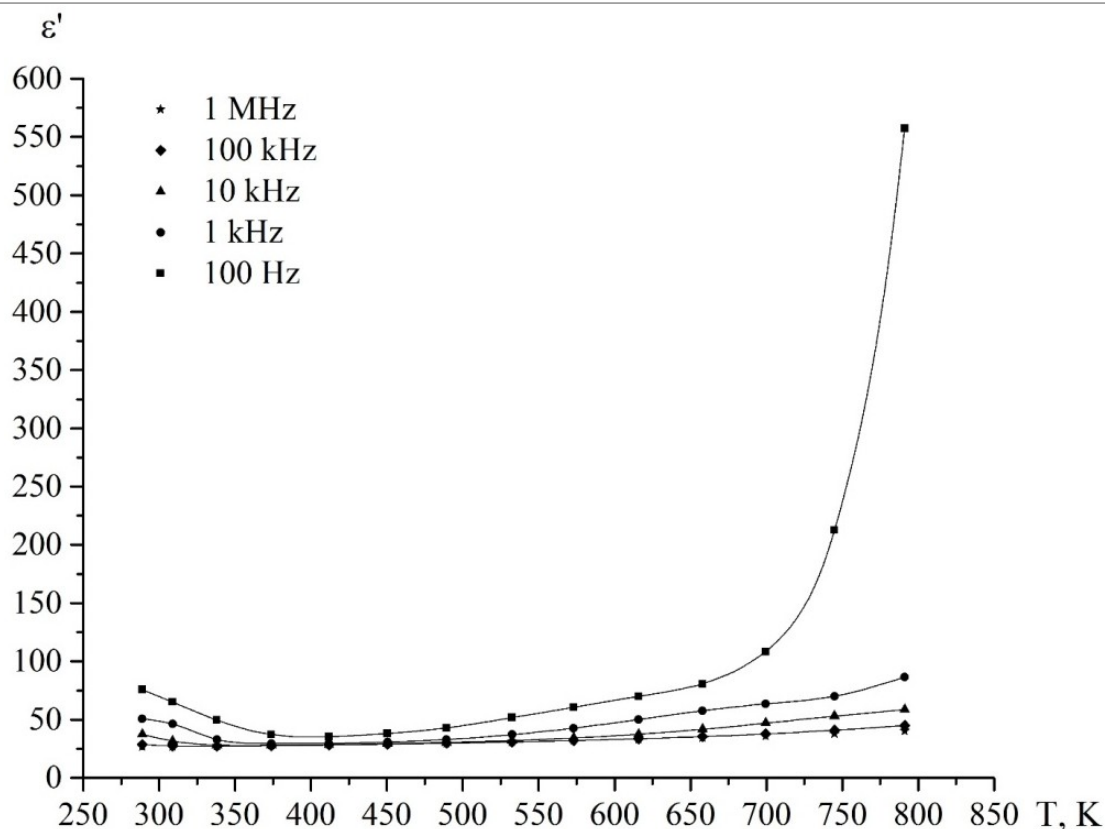


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамического LiNbO_3

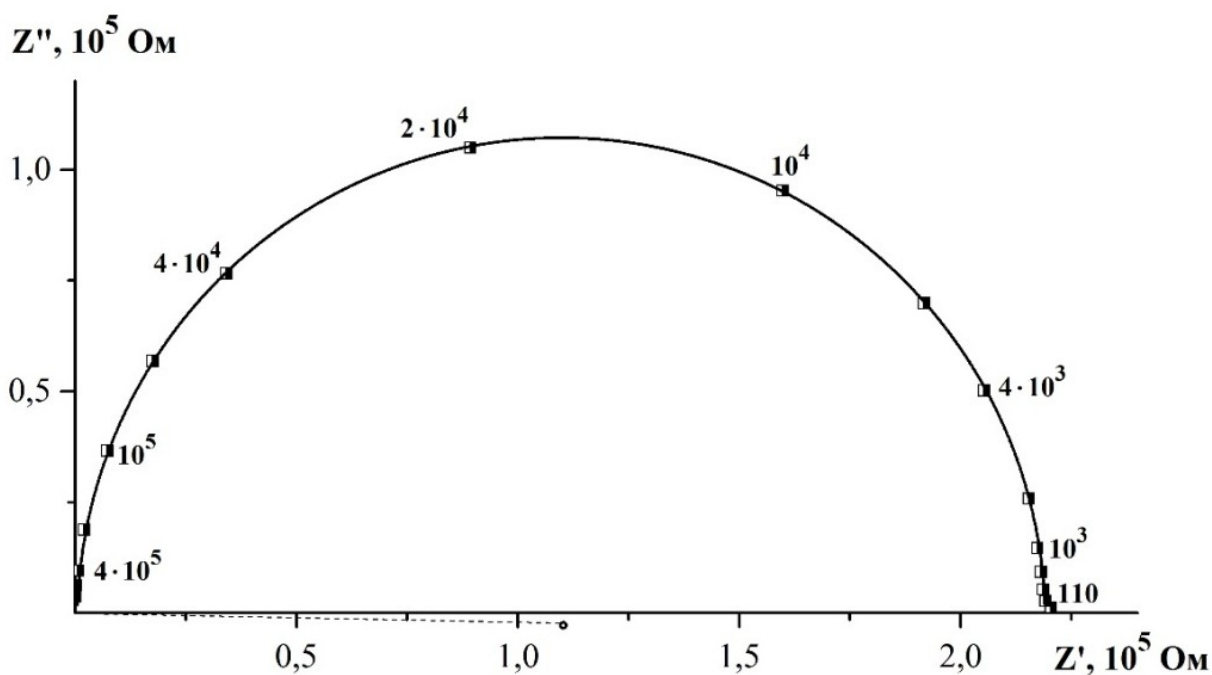


Рис. 5. Диаграмма комплексного импеданса конгруэнтного номинально чистого монокристалла LiNbO_3 , на которой указаны частоты (Гц). Диаграмма получена при температуре 798 К

Исследование температурной зависимости удельной статической проводимости на частотах 100 Гц и 1 кГц представлены на рис. 6. На $\sigma(T)$ два участка — высокотемпературный, где хорошо выполняется закон Аррениуса ($H_a = 1,28$ эВ), и сравнительно

низкотемпературный. Здесь зависимость $\sigma(T)$ не вполне следует закону Аррениуса, но при усреднении получаются значения около 0,58 эВ. Данные значения энthalпии активации характерны для примесной электропроводности. С ростом температуры электропроводность монокристаллического образца претерпевает переход из области примесной электропроводности в область собственной.

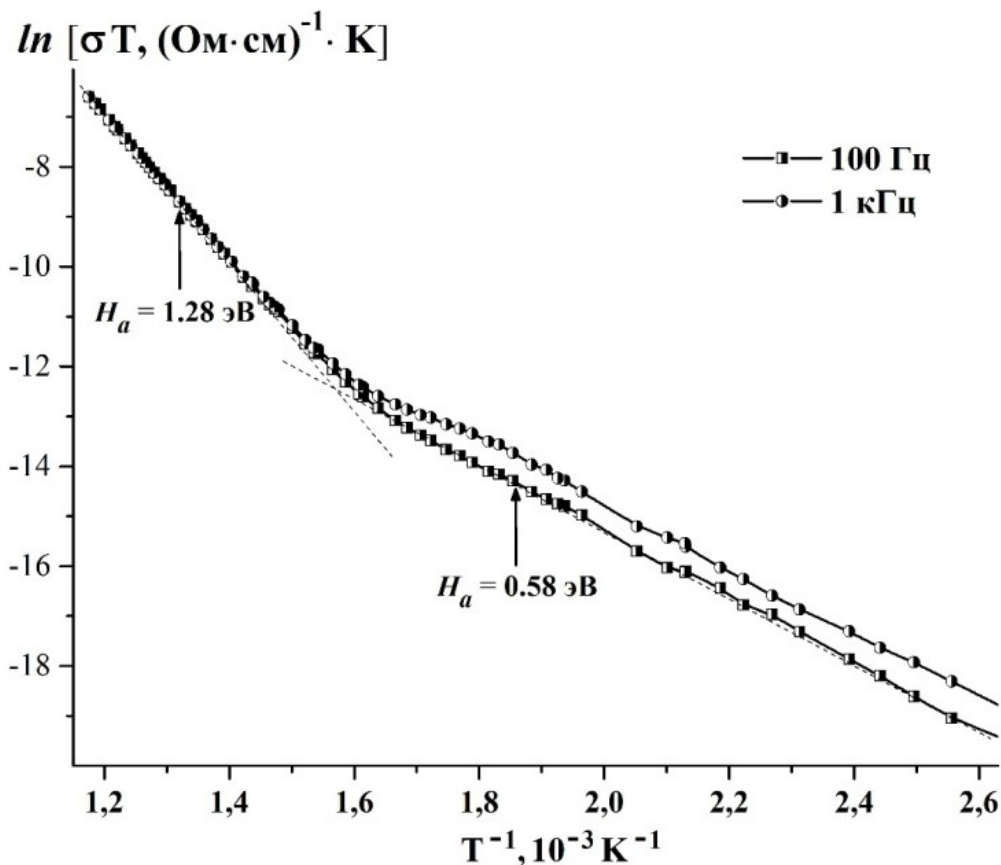


Рис. 6. Температурные зависимости удельной проводимости конгруэнтного монокристалла LiNbO_3

После расчета из годографов комплексного импеданса значения удельной статической проводимости объема монокристаллического образца LiNbO_3 была построена зависимость $\sigma(T)$ (рис. 7). При сравнении температурных зависимостей удельной статической проводимости керамического и монокристаллического образцов LiNbO_3 (рис. 7) видно, что проводимость керамического LiNbO_3 существенно выше монокристаллического во всей области исследованных температур. Кроме того, энthalпия активации носителей заряда для керамического LiNbO_3 существенно ниже ($H_a = 0,88$ эВ) в сравнении с монокристаллическим LiNbO_3 ($H_a = 1,24$ эВ). Это может быть объяснено тем, что керамический LiNbO_3 является поликристаллом, обладающим огромным числом зерен и, соответственно, имеющим развитую систему межзеренных границ, которые, в свою очередь, являются не чем иным, как макроскопическим дефектом, т. е. он обладает гораздо большим числом дефектов (в частности, вакансий) в сравнении с монокристаллом LiNbO_3 . В ионных кристаллах ионная проводимость обуславливается возникновением свободных ионов вследствие возникновения дефектов кристаллической решетки. Таким образом, в случае ионной проводимости поликристаллический керамический образец будет иметь более высокую электропроводность в сравнении с более совершенным монокристаллическим LiNbO_3 .

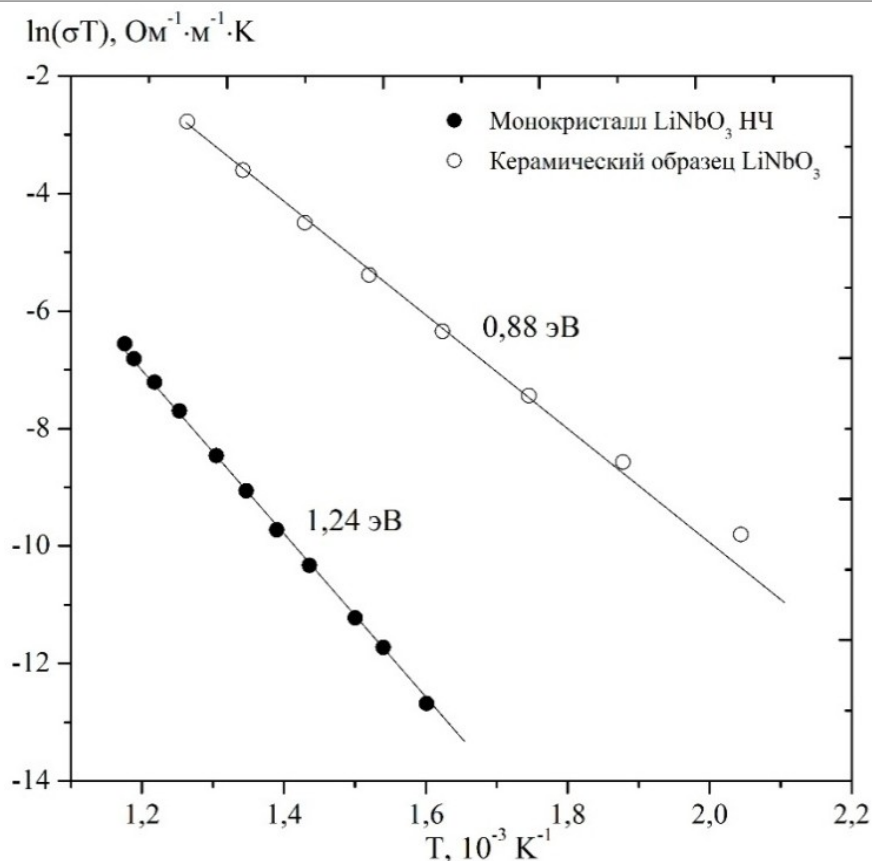


Рис. 7. Температурные зависимости статической удельной проводимости керамического и конгруэнтного монокристаллов LiNbO_3

Выводы

В настоящей работе были проведены комплексные исследования диэлектрических свойств и проводимости керамического и конгруэнтного монокристаллов LiNbO_3 . Были установлены величины удельной статической проводимости исследуемых образцов во всем исследуемом температурном диапазоне. Показано, что проводимость керамического LiNbO_3 существенно выше монокристаллического во всей области исследованных температур. Энтальпия активации носителей заряда для керамического LiNbO_3 существенно ниже ($H_a = 0,88$ эВ) в сравнении с монокристаллическим LiNbO_3 ($H_a = 1,24$ эВ). Дисперсия диэлектрической проницаемости практически во всем исследованном диапазоне не значительна, ее увеличение начинается после температуры 700 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lines M. E., Glass A. M. Principles and application of ferroelectrics and related materials. Oxford, 1977. P. 680.
2. Кузьминов Ю. С. Ниобат и танталат лития — материалы для нелинейной оптики. М.: Наука, 1975. 223 с.
3. Rauber A. Chemistry and Physics of lithium niobate. Current Topic in Materials Science. Amsterdam. 1978. Vol. 1. P. 481–601.
4. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 262 с.
5. Abrahams S. C., Reddy J. M., Bernstein J. L. Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal X-ray diffraction study at 24 °C // J. Phys. Chem. Sol. 1966. Vol. 27, No. 6–7. P. 997.
6. Abrahams S. C. Properties of Lithium Niobate. New York, 1989. 236 p.
7. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н. В. Судоров [и др.]. М.: Наука, 2003. 255 с.
8. Volk T. R., Wöhlecke M. Lithium Niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching. Berlin: Springer-Verlag, 2008. P. 250.
9. Tsai Y.-T., Whitmore D. H. Nonlinear Least-Squares Analyses of Complex Impedance and Admittance Data for Solid Electrolytes // Solid State Ionics. 1982. Vol. 7. P. 129–139.
10. Jonscher A. K. Dielectric Relaxation in Solids. London: Chelsea Dielectrics Press, 1983. XVI. 380 p.
11. Структура и свойства сегнетоэлектрического твердого раствора $\text{Li}_{0,125}\text{Na}_{0,875}\text{NbO}_3$, синтезированного при

атмосферном и высоком давлениях / М. Н. Палатников [и др.] // Неорганические материалы. 2014. Т. 50, № 11. С. 1222. **12.** The effect of grain size of the stock on electrical characteristics of the $\text{Li}_{0.03}\text{Na}_{0.97}\text{Ta}_{0.05}\text{Nb}_{0.95}\text{O}_3$ perovskite ceramics / М. N. Palatnikov [et. al.] // Ferroelectrics. 2012. Vol. 436, No. 1. P. 72–79. **13.** Dielectric permittivity and conductivity of $\text{Li}_{0.07}\text{Na}_{0.93}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ and $\text{Li}_{0.07}\text{Na}_{0.93}\text{Ta}_{0.111}\text{Nb}_{0.889}\text{O}_3$ solid solutions / М. N. Palatnikov [et. al.] // Ferroelectrics. 2011. Vol. 424, No. 1. P. 59–67.

Сведения об авторах

Вадим Викторович Ефремов — кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН
E-mail: efremov@chemy.kolasc.net.ru

Михаил Николаевич Палатников — доктор технических наук, старший научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН
E-mail: palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

Софья Михайловна Маслوبةва — кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН
E-mail: maslo_sm@chemy.kolasc.net.ru

Владимир Абрамович Сандлер — кандидат физико-математических наук, доцент Ивановского государственного университета
E-mail: v.a.sandler@gmail.com

Author Affiliation

Vadim V. Efremov — PhD (Engineering), Senior Researcher at the I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS
E-mail: efremov@chemy.kolasc.net.ru

Mikhail N. Palatnikov — Dr. Sci. (Engineering), Senior Researcher at the I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the of the KSC of the RAS
E-mail: palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

Sofya M. Masloboeva — PhD (Engineering), Senior Researcher at the I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS
E-mail: maslo_sm@chemy.kolasc.net.ru

Vladimir A. Sandler — PhD (Physics & Mathematics), Associate Professor at the Ivanovo State University
E-mail: v.a.sandler@gmail.com

Библиографическое описание статьи

Электрофизические свойства керамического и монокристаллического образцов LiNbO_3 / В. В. Ефремов [и др.] // Вестник Кольского научного центра РАН. — 2017. — № 2 (9). — С. 39–48.

Reference

Efremov Vadim V., Palatnikov Mikhail N., Masloboeva Sofya M., Sandler Vladimir A. Electrophysical Properties of Ceramic and Single-Crystal Samples of LiNbO_3 . *Herald of the Kola Science Centre of the RAS*, 2017, vol. 2 (9), pp. 39–48. (In Russ.).

УДК 541.135

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СКОРОСТЬ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА РЕДОКС-ПАРЫ Cr(III)/Cr(II) В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ*

Д. А. Макаров¹, Ю. В. Стулов²

¹ФБГОУ ВПО АФ Мурманского государственного технического университета

²ФГБУН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН

Аннотация

Исследование электрохимического поведения редокс-пары Cr(III)/Cr(II) в расплавах хлоридов щелочных металлов проводилось в интервале температур 973–1073 К методом циклической вольтамперометрии. Определены интервалы скоростей поляризации, при которых процесс перезаряда комплексов хрома протекает квазиобратимо. Значения констант скорости переноса заряда (k_s) были определены в расплавах (NaCl-KCl)_{экв}-CrCl₃, (NaCl-KCl)_{экв}-CrCl₃-BaCl₂ и (NaCl-KCl)_{экв}-CrCl₃-CaCl₂ с использованием метода Николсона. Показано, что значения k_s не зависят от скорости поляризации и возрастают с повышением температуры для всех изученных систем. Установлено, что при увеличении соотношения Me/Cr (Me — Ba, Ca) в расплаве k_s возрастает до определенного уровня во всех изученных системах. Однако при соотношении Me/Cr > 0,3 и выше значения стандартных констант скорости переноса заряда уменьшаются.

Ключевые слова:

расплавленные соли, редокс-пара, комплексы хрома, квазиобратимый процесс, циклическая вольтамперометрия, стандартные константы скорости переноса заряда, сильнополяризующие катионы.

INFLUENCE OF ALKALINE EARTH METAL CATIONS ON THE RATE OF CHARGE TRANSFER OF THE Cr(III)/Cr(II) REDOX COUPLE IN ALKALI HALIDE MELTS

Denis A. Makarov¹, Yuri V. Stulov²

¹Apatity Branch of Murmansk State Technical University

²I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS

Abstract

The studies on the electrochemical behavior of the redox couple Cr(III)/Cr(II) in alkali chloride melts have been carried out at temperature range of 973–1173 K by cyclic voltammetry. An interval of polarization rate where recharge process of the chromium complexes was quasi reversible, was found. The standard rate constants of charge transfer (k_s) of the redox couple Cr(III)/Cr(II) were determined by cyclic voltammetry in (NaCl-KCl)_{equimol}-CrCl₃, (NaCl-KCl)_{equimol}-CrCl₃-BaCl₂ and (NaCl-KCl)_{equimol}-CrCl₃-CaCl₂ molten salts using the Nicholson's method. It was shown that the standard rate constants of charge transfer do not change at increase polarization rate and grow when the temperature increases. It was shown that the increase of the Me/Cr ratio (Me — Ba, Ca) up to the certain level in the melt leads to increasing of k_s in all studied systems. However, if Me/Cr ratio is ~0,3 or higher the value of standard rate constant decreases.

Keywords:

melt, redox couple, chromium complexes, quasi reversible process, cyclic voltammetry, charge transfer rate standard constants, high ionic potential cations.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-03-02290-а).



Введение

В настоящее время многие отрасли промышленности используют металлический хром как в качестве конструкционного материала, так и в виде антикоррозионных и износостойких покрытий. Хром с низким содержанием металлических примесей может быть получен электролизом водных растворов, но он содержит значительное количество примесей внедрения (H_2 , N_2 , O_2 , C). Использование апротонных электролитов, к которым относятся расплавленные соли, позволяет получать высокочистый хром не только по металлическим примесям, но и с содержанием каждой примеси внедрения на уровне $< 1 \cdot 10^{-3}$ мас. %, т. е. хром, обладающий высокой пластичностью. В солевых расплавах электролитическое получение хрома проводится при катодной плотности тока, по крайней мере, на порядок выше, чем в водных растворах, что интенсифицирует процесс осаждения металла.

Определение механизма и кинетических характеристик электровосстановления ионов хрома является необходимым условием для выбора состава электролита и оптимизации параметров электроосаждения.

В наших предыдущих работах [1, 2] было изучено влияние первой и второй координационных сфер комплексов хрома на стандартные константы скорости переноса заряда (k_s) редокс-пары $Cr(III)/Cr(II)$. В работах [3–6] было установлено влияние катионов щелочноземельных металлов на кинетику переноса заряда редокс-пар $Nb(V)/Nb(IV)$ и $Ti(IV)/Ti(III)$ в расплавленных хлоридах щелочных металлов.

Ионный потенциал катионов щелочноземельных металлов значительно выше, чем катионов щелочных металлов, поэтому можно предположить замену катионов щелочных металлов на катионы щелочноземельных металлов во второй координационной сфере комплексов хрома, возможно, вплоть до полной их замены, что неизбежно приведет к изменению стандартных констант скорости переноса заряда [3–6].

Целью данной работы являлось определение стандартных констант скорости переноса заряда редокс-пары $Cr(III)/Cr(II)$ при различных концентрациях катионов щелочноземельных металлов в расплавленных галогенидах щелочных металлов.

Материалы и методика

Электрохимические исследования проводили в температурном интервале 973–1073 K методом циклической вольтамперометрии с помощью потенциостата AUTOLAB PGSTAT 20 с пакетом прикладных программ GPES (версия 4.4). Скорость развертки потенциала (v) варьировали от 0,2 до 2,8 В·с⁻¹. В качестве контейнера для расплава использовался тигель из стеклоуглерода марки СУ-2000, он же являлся вспомогательным электродом. Тигель помещался в герметичную реторту из нержавеющей стали марки X18H10T. Вольтамперные кривые регистрировали на электроде из стеклоуглерода (стержень СУ-2000, диаметр 2 мм) относительно квазиэлектрода сравнения из стеклоуглерода (стержень СУ-2000, диаметр 2 мм). Использование квазиэлектрода сравнения позволяло предотвратить контакт оксидов, входящих в конструкцию классического электрода сравнения, с расплавом [1, 2].

Стандартные константы скорости переноса заряда рассчитывались по методу Николсона, справедливого для квазиобратимых процессов [7]:

$$\frac{k_s (D_{\text{ox}} / D_{\text{red}})^{1/2}}{\sqrt{(\pi D_{\text{ox}} n F \nu) / RT}} \quad (1)$$

Результаты и обсуждение

Электровосстановление комплексов хрома(III) в хлоридных расплавах протекает в две стадии [1, 2]:



Поскольку методика расчета стандартных констант скорости переноса заряда справедлива только для квазиобратимых процессов, необходимо определить область скоростей поляризации, при которых процесс перезаряда комплексов хрома является квазиобратимым. На основании диагностических критериев циклической вольтамперометрии было установлено, что до скорости поляризации $1,0 \text{ В с}^{-1}$ процесс перезаряда редокс-пары Cr(III)/Cr(II) является обратимым т. е. контролируется диффузией, а в диапазоне скорости изменения потенциала $1,0\text{--}2,8 \text{ В с}^{-1}$ становится квазиобратимым [1].

Зависимости k_s от скорости поляризации рабочего электрода при различных температурах представлены на рис. 1. Как видно из него, стандартные константы скорости переноса заряда не зависят от скорости поляризации в области квазиобратимого перезаряда комплексов хрома и возрастают с увеличением температуры. Это связано с тем, что при увеличении температуры возрастает энергия комплексных частиц и, следовательно, возрастает количество частиц с энергией, достаточной для преодоления потенциального барьера при переносе заряда.

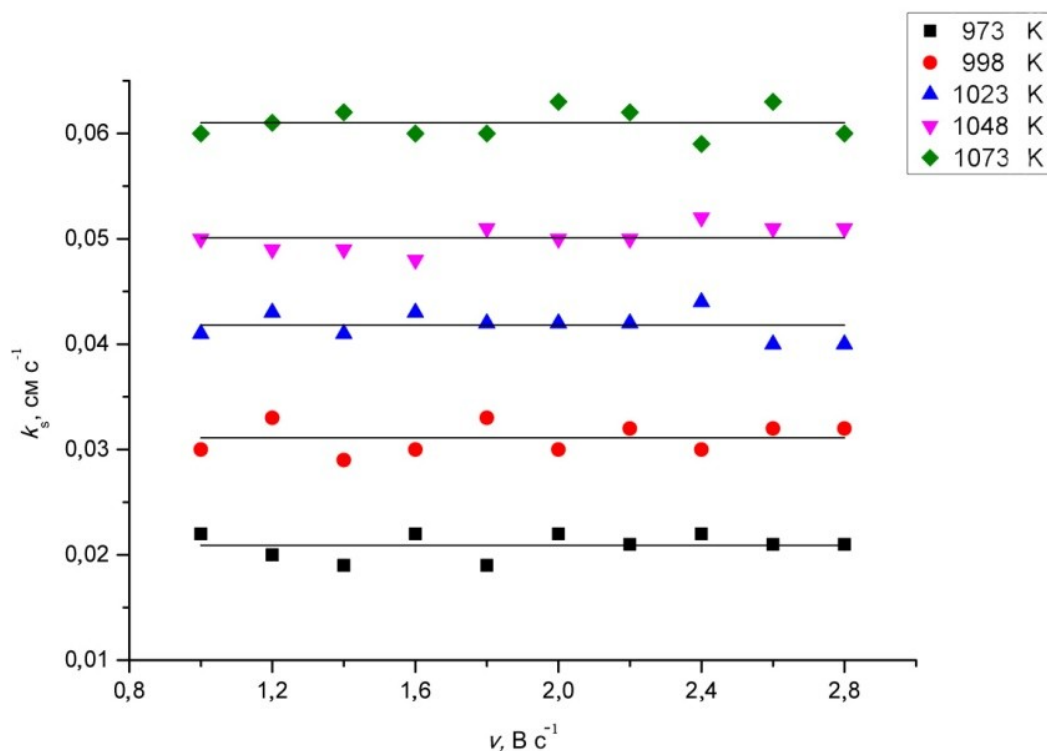


Рис. 1. Зависимость стандартных констант скорости переноса заряда редокс пары Cr(III)/Cr(II) от скорости развертки потенциала при различных температурах. Расплав NaCl-KCl-CrCl₃, концентрация CrCl₃ — $0,089 \text{ ммоль см}^{-3}$

Зависимости стандартных констант скорости переноса заряда от мольного отношения Me/Cr в расплаве представлены на рис. 2. В обоих случаях происходит возрастание значений констант по мере увеличения мольного отношения «катион щелочноземельного металла — хром». Однако при отношении в расплаве Me (Ba , Ca) к $\text{Cr} \sim 0,3$ значения k_s достигают максимума ($k_s^{\max}$); при дальнейшем возрастании концентрации катионов бария в расплаве значения стандартных констант скорости переноса заряда уменьшаются. По-видимому, это связано с увеличением вязкости расплава по мере возрастания концентрации CaCl_2 или BaCl_2 . Используя температурные зависимости, представленные на рис. 3, были рассчитаны энергии активации процесса перезаряда комплексов хрома.

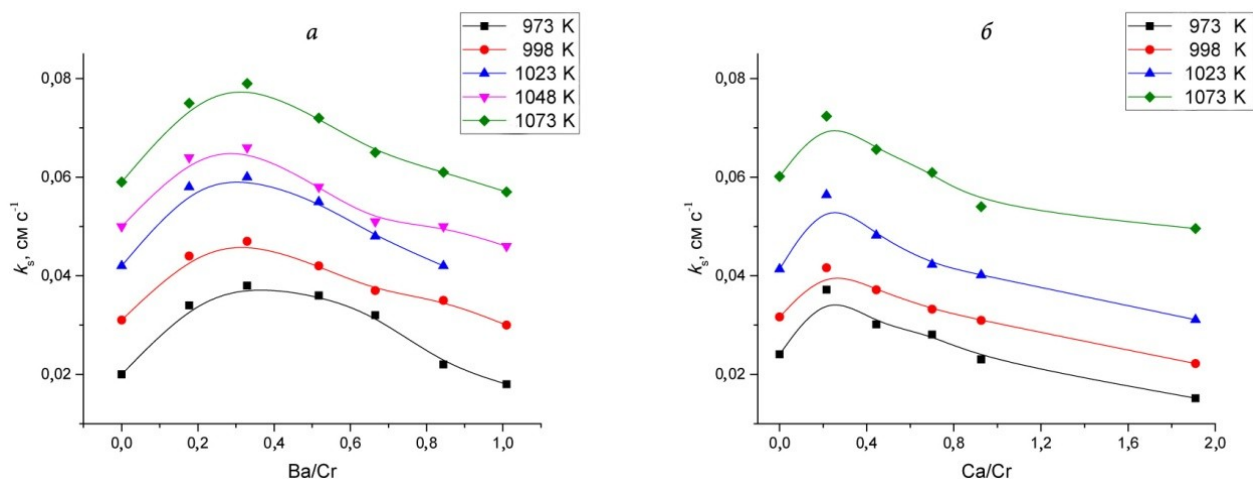


Рис. 2. Зависимости k_s от мольного соотношения: *a* — Ba/Cr ; *б* — Ca/Cr .
Расплав $\text{NaCl-KCl-CrCl}_3\text{-MeCl}_2$ (Me — Ba , Ca), скорость поляризации — $2,0 \text{ В с}^{-1}$

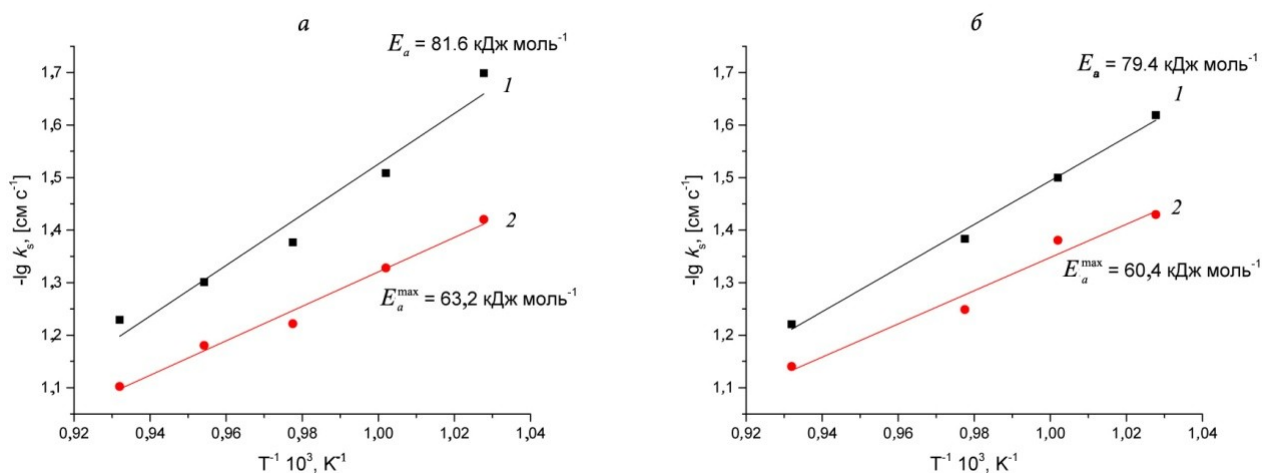


Рис. 3. Температурные зависимости стандартных констант скорости переноса заряда:
1 — без добавления катионов щелочноземельного металла; *2* — соотношение Me/Cr в расплаве $\sim 0,3$ ($k_s^{\max}$) (Me — Ba , Ca). Расплав: *a* — $\text{NaCl-KCl-CrCl}_3\text{-BaCl}_2$; *б* — $\text{NaCl-KCl-CrCl}_3\text{-CaCl}_2$. Скорость поляризации — $2,0 \text{ В с}^{-1}$

В расплаве без добавок BaCl_2 энергия активации переноса электрона составляет $81,6 \text{ кДж моль}^{-1}$, а по мере возрастания концентрации катионов бария до определенного уровня ($\text{Ba}/\text{Cr} \sim 0,3$) энергия активации уменьшается и составляет 63 кДж моль^{-1} . При добавлении катионов кальция также наблюдается снижение энергии активации процесса перезаряда комплексов хрома (рис. 3, *б*).

Замена катионов натрия и калия на катионы щелочноземельных металлов во второй координационной сфере комплексов хрома вследствие их большого ионного потенциала, по-видимому, приводит к увеличению длины связей хром-лиганд (Cl, F) в комплексах хрома. И согласно теории элементарного акта переноса заряда [8], большие по размеру и менее прочные комплексы требуют меньшей энергии реорганизации перед собственно процессом переноса электрона и, следовательно, электродная реакция протекает с более высокой скоростью.

Выводы

Методом циклической вольтамперометрии исследован механизм реакции перезаряда $\text{Cr(III)} + e^- \rightarrow \text{Cr(II)}$ в расплавленных хлоридах щелочных металлов в интервале температур 973–1023 К, и выбран диапазон скоростей поляризации рабочего электрода, в котором процесс перезаряда носит квазиобратимый характер. Показано, что с ростом температуры во всех изученных системах стандартные константы скорости переноса заряда возрастают, что объясняется повышением тепловой энергии системы и увеличением доли частиц, обладающих энергией, необходимой для преодоления активационного барьера. Изучено влияние добавок катионов щелочноземельных металлов на стандартные константы скорости переноса заряда редокс-пары $\text{Cr(III)}/\text{Cr(II)}$. Установлено, что во всех случаях происходит возрастание значений констант по мере увеличения мольного отношения «катион щелочноземельного металла / хром». Однако при определенном отношении в расплаве Me к Cr значения k_s достигают максимума, при дальнейшем возрастании концентрации катионов Me^{2+} в расплаве значения стандартных констант скорости переноса заряда уменьшаются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стулов Ю. В., Кузнецов С. А. Влияние второй координационной сферы на стандартные константы скорости переноса заряда редокс-пары $\text{Cr(III)}/\text{Cr(II)}$ в хлоридных расплавах // Расплавы. 2011. № 4. С. 32–40.
2. Stulov Yu. V., Kuznetsov S. A. The standard rate constants of charge transfer for the $\text{Cr(III)}/\text{Cr(II)}$ couple in NaCl-KCl-CrCl_3 and $\text{NaCl-KCl-K}_3\text{CrF}_6$ molten salts // ECS Transactions. 2010. Vol. 33. Iss. 7. P. 329–335.
3. Влияние катионов бария на стандартные константы скорости переноса заряда редокс-пар тугоплавких металлов в солевых расплавах / Ю. В. Стулов [и др.] // Теория и практика современных электрохимических производств: сб. тез. докл. III Междунар. науч.-практ. конф. СПб.: Изд-во СПбГТИ(ТУ), 2014. С. 170–171.
4. Стулов Ю. В., Кузнецов С. А. Влияние катионов бария на кинетику переноса заряда редокс-пары $\text{Cr(III)}/\text{Cr(II)}$ в расплавленных хлоридах щелочных металлов // Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов: материалы II Всерос. науч. конф. с междунар. участием, посвященной памяти акад. В. Т. Калиникова: спецвып. Апатиты: КНЦ РАН, 2014. С. 277–278.
5. Stulov Yu. V., Kuznetsov S. A. Influence of Ba^{2+} cations on the electrochemical behavior of the $\text{Cr(III)}/\text{Cr(II)}$ redox couple in alkali halide melts // Proc. 10th Intern. Conf. on Molten Salt Chemistry and Technology and 5th Asian Conference on Molten Salt Chemistry and Technology (10-14 June 2015 Shenyang, China). Shenyang: Northeastern University, 2015. P. 142–147.
6. Попова А. В., Кузнецов С. А. Влияние катионов Ba^{2+} на кинетику переноса заряда редокс-пары $\text{Nb(V)}/\text{Nb(IV)}$ в хлоридно-фторидных расплавах // Теория и практика современных электрохимических производств: материалы IV Междунар. науч.-практ. конф. (Санкт-Петербург, 14-16 ноября 2016). СПб.: Изд-во СПбГТИ(ТУ), 2016. С. 171–173.
7. Nicholson R. S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics // Anal. Chem. 1965. Vol. 37, No. 11. P. 1351–1355.
8. Кристаллик Л. И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1982. 224 с.

Сведения об авторах

Макаров Денис Анатольевич — студент Апатитского филиала Мурманского государственного технического университета

E-mail: makarov.da93@gmail.com

Стулов Юрий Вячеславович — кандидат химических наук, научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН

E-mail: stulov@chemy.kolasc.net.ru

Author Affiliation

Denis A. Makarov — Student of Apatity Branch of Murmansk State Technical University

E-mail: makarov.da93@gmail.com

Yuri V. Stulov — PhD (Chemistry), Researcher at the I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS

E-mail: stulov@chemy.kolasc.net.ru

Библиографическое описание статьи

Макаров Д. А. Влияние катионов щелочноземельных металлов на скорость переноса заряда редокс-пары Cr(III)/Cr(II) в расплавах хлоридов щелочных металлов / *Д. А. Макаров, Ю. В. Стулов* // Вестник Кольского научного центра РАН. — 2017. — № 2 (9). — С. 49–54.

Reference

Makarov Denis A., Stulov Yuri V. Influence of Alkaline Earth Metal Cations on the Rate of Charge Transfer of the Cr(III)/Cr(II) Redox Couple in Alkali Halide Melts. *Herald of the Kola Science Centre of the RAS*, 2017, vol. 2 (9), pp. 49–54. (In Russ.).

УДК 504.06:54-116

ПОЛУЧЕНИЕ АГРОВЕРМИКУЛИТА С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ МОДУЛЬНО-СПУСКОВОЙ ПЕЧИ*

И. А. Мосендз¹, И. П. Кременецкая¹, Л. А. Иванова²

¹ФГБУН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И. В. Тананаева КНЦ РАН

²ФГБУН Полярно-альпийский ботанический сад-институт им. Н. А. Аврорина КНЦ РАН

Аннотация

Дана оценка изменения физико-химических свойств термовермикулита, полученного при разных температурах. Результаты сопоставлены с данными о свойствах вермикулитового субстрата «Випон».

Ключевые слова:

детоксикация, вермикулит, обжиг.

OBTAINING OF AGROVERMICULITE USING THE MODULAR-POURING ELECTRIC FURNACE

Irina A. Mosendz¹, Irina P. Kremenetskaya¹, Liubov A. Ivanova²

¹I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS

²N. A. Avrorin Polar-Alpine Botanical Garden and Institute of the KSC of the RAS

Abstract

The evaluation of the change in the physico-chemical properties of the thermovermiculite obtained at different temperatures, has been carried out. The results are compared with data of Vipon vermiculite substrate properties.

Keywords:

detoxification, vermiculite, heating.



Введение

В экологической стабильности экосистем почвам отводится важная роль, но из-за возросшей антропогенной деятельности, побочный результат которой — загрязнение тяжелыми металлами (ТМ), их качество может быть поставлено под угрозу [1]. Поскольку

поступающие в почву поллютанты с течением времени разрушаются и разлагаются, почва, как природное тело, обладает определенной способностью к самоочищению [2]. Однако при повышенных концентрациях ТМ она не в состоянии переводить их в малоактивную форму, что определяет поиск способов детоксикации избыточных количеств ТМ в загрязненных почвах.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 16-35-60022, и Президиума РАН, программа «Поисковые фундаментальные научные исследования в интересах развития Арктической зоны Российской Федерации».

Сотрудниками Полярно-альпийского ботанического сада-института им. Н. А. Аврорина (ПАБСИ КНЦ РАН) разработана инновационная гидропонная технология ускоренного создания высококачественного, готового к укладке рулонного травяно-дернового покрытия. Его надземная часть формируется из сплошного плотного покрова зеленых побегов многолетних травянистых растений, адаптированных к условиям Крайнего Севера, а обратная сторона — из массы тесно сплетенных живых корней, что после укладки рулона способствует быстрому прирастанию пластин дернины к грунту. В основе технологии местный почвозаменитель — вермикулитовый субстрат «Випон», с помощью которого создается биологически активное почвоподобное тело, выполняющее функции традиционно используемого в озеленении и биорекультивации торфяно-почвенного слоя [3].

«Випон» — экологически чистый, стерильный субстрат, в котором отсутствует асбест, характеризуется наименьшей способностью к поглощению анионов и прогрессивно резким падением способности к хемосорбции катионов. Он способен стабильно удерживать уровень pH в пределах 6,5–7,5 в течение всего периода выращивания многолетних растений, а также изменять его при необходимости в заданных пределах [4].

Для восстановления природного ландшафта, подверженного загрязнению ТМ, существует возможность получения аналогичного продукта при обжиге вермикулитового сырья на электрической модульно-спусковой печи (ЭМСП), разработанной по заказу Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья (ИХТРЭМС КНЦ РАН) в Иркутском техническом университете под руководством д. т. н. А. И. Нижегородова [5, 6]. Перед эксплуатацией печи в опытно-промышленном масштабе целесообразно отработать режимы обжига, при которых термоактивированный вермикулит можно использовать в качестве субстрата для выращивания травяной дернины.

Целью данной работы является изучение влияния температуры обжига вермикулита на его физико-химические свойства и сопоставление полученных результатов с некоторыми свойствами вермикулитового субстрата марки «Випон».

Материалы и методы исследования

В качестве материала для изучения влияния температуры обжига на свойства термовермикулита использовали фракцию -2+1 мм, выделенную из вермикулитового концентрата (ООО «Ковдорслюда», Ковдор). Навеску вермикулита порядка 3 г насыпали слоем в одно зерно в платиновую чашку и помещали в рабочую зону нагретой до заданной температуры лабораторной печи сопротивления (шахтную). Для увеличения инерционности теплового агрегата предусмотрено использование подложки из материала с высокой теплоемкостью, на которую устанавливали платиновую чашку с образцом. Материал чашки имеет низкую теплоемкость и высокую теплопроводность, что обеспечивает высокую скорость нагрева образцов вермикулита. Термопара, по показаниям которой контролировали температуру обжига, расположена в рабочей зоне печи в непосредственной близости от образца. Пробные обжиги в печи аналогичной конструкции, предусматривающие контроль температуры в слое обжигаемых образцов, показали, что заданная температура устанавливается в течение нескольких секунд. Период, в течение которого происходит нагрев образца до заданной температуры, не учитывали и начинали отсчет продолжительности опыта от момента помещения образца в печь. Продолжительность выдержки составляла 3, 6 и 9 мин, температуру обжига изменяли от 650 до 950 °С. Образцы проанализированы методом ДТА, определены pH, Eh, активность и насыпная плотность.

Полученные результаты

Эталонным образцом для сравнения служил вермикулитовый субстрат «Випон» (табл.). Рассматриваемый материал обладает оптимальными свойствами для выращивания растений методом гидропоники и добавления в почву для улучшения ее структуры. Высокая влагоудерживающая способность, низкая насыпная плотность ($\rho_{\text{нас}}$), кислотность (pH) и окислительно-восстановительный потенциал (Eh) в пределах нормативных значений позволяют успешно использовать материал в растениеводстве.

При выполнении пробного обжига на ЭМСП ориентировались на коэффициент вспучиваемости вермикулита. Наиболее высокое значение данного показателя было достигнуто при температуре обжига 800–850 °С. Физико-химические характеристики полученного материала существенно отличаются от показателей субстрата «Випон». Следует отметить такие важные показатели, как более высокое значение pH и более низкое — Eh. В то же время для использования полученного материала в качестве агровермикулита следует предусмотреть кондиционирование, позволяющее довести показатели (pH, Eh) до значений, характеризующих вермикулитовый субстрат «Випон».

Общие физико-химические характеристики вермикулитового субстрата

Вермикулитовый субстрат	$\rho_{\text{нас}}$, г/см ³	Водоудерживающая способность, %	pH воды	Eh воды
«Випон»	0,312	228	8,55	176,6
Вермикулит, полученный при обжиге на ЭМСП, 2015 г.	0,469	140	9,23	114,0

Для определения оптимального режима обжига, при котором могут быть получены наилучшие показатели термовермикулита на основе выбранного исходного сырья, выполнены предварительные эксперименты с использованием лабораторной шахтной печи, в которой так же, как и в ЭМСП, реализован механизм термоудара.

Поскольку конечной целью выполняемой работы является получение термовермикулита из некондиционных вермикулит-сунгулитовых продуктов обогащения отходов добычи флогопита, продолжительность обжига была увеличена в два и три раза по сравнению со стандартным режимом при однократном пропуске материала (3 мин). Выполненные ранее исследования показали, что степень активации серпентинов (к которым относится сунгулит) зависит не только от температуры, но и от продолжительности обжига. Продолжительность термоактивации в ЭМСП может быть увеличена за счет многократного пропускания материала через модули печи, что и было предусмотрено увеличением продолжительности термообработки от 3 до 6 и 9 мин.

Насыпная плотность образцов термовермикулита закономерно уменьшается с повышением температуры обжига, при этом продолжительность термообработки оказывает влияние на данный показатель лишь при температурах 650 и 950 °С, причем при 650 °С плотность уменьшается, а при 950 °С — растет по мере увеличения длительности эксперимента, что свидетельствует о незавершенности процессов трансформации минеральных фаз при минимальной продолжительности обжига (3 мин). Активность, которая является интегральной характеристикой субстратов, повышается по мере увеличения интенсивности термического воздействия в интервале температур 650–750 °С и снижается при более высоких температурах.

Полученные результаты согласуются с данными дифференциально-термического анализа (рис. 1). На кривых ДТА прослеживается постепенное удаление структурной воды в интервале температур от 650 до 850 °С с последующим разрушением структуры при 950 °С, в результате которого образуется энстатит [7].

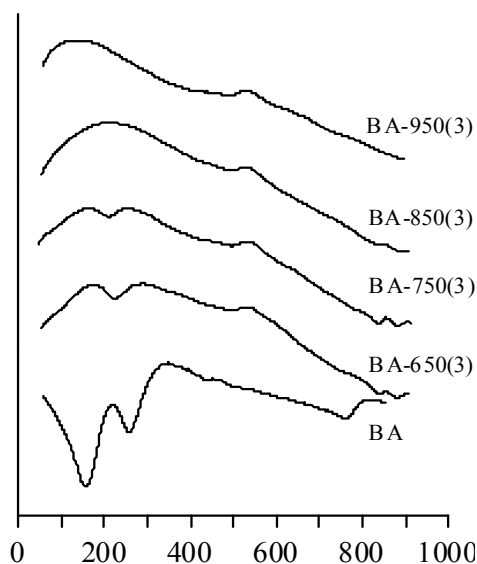


Рис. 1. Дифференциально-термический анализ образцов вермикулита, полученных в течение 3-минутной выдержки при различных температурах обжига

Такие физико-химические показатели, как pH и Eh суспензий образцов материала в воде, также фиксируют изменение свойств термовермикулита в процессе обжига (рис. 2). Корреляционная зависимость между pH и Eh резко нарушается как для образцов, полученных при 950 °С, так и для термовермикулита, полученного в условиях 9-минутной термообработки при 850 °С, что можно объяснить образованием энстатита в данных условиях.

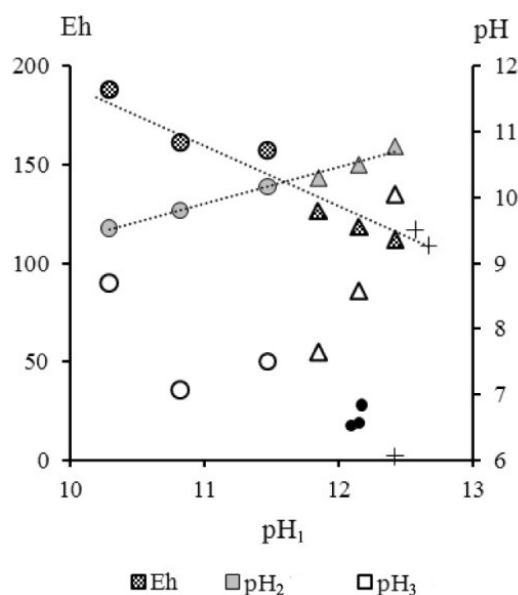


Рис. 2. Основные физико-химические характеристики образцов вермикулита, полученных при 650 (○), 750 (Δ), 850 (+) и 950 °С (●), до (pH₁) и после (pH₂) выдерживания в воде в течение 3 сут. Значения pH₃ получены после 3 сут взаимодействия с водой и отделения твердой фазы из суспензий

Для образцов, полученных при температуре 650–750 °С, проанализировано изменение рН суспензий до (рН₁) и после (рН₂) выдерживания в воде в течение 3 суток. Между указанными параметрами наблюдается линейная зависимость (рис. 2), через трое суток взаимодействия термовермикулита с водой в условиях свободного контакта с атмосферным воздухом происходит снижение рН на 1–1,5 ед. Показатели щелочности для образцов, полученных при температурах 850–950 °С, остаются на уровне исходных значений рН.

Через трое суток выдерживания термовермикулита в воде суспензии разделили на твердую фазу и раствор. Измерение рН полученных растворов (рН₃) показало, что для ряда образцов наблюдается суспензионный эффект, причем рН растворов меньше, чем рН суспензий (рис. 2). Наиболее высокий суспензионный эффект обнаружен для образцов, полученных при температурах 650 °С (выдержка 6 и 9 мин) и 750 °С (выдержка 3 мин). Поскольку наличие такого рода суспензионного эффекта указывает на активное протекание процесса сорбции иона гидроксония Н₃О⁺ на поверхности твердой фазы, можно сделать вывод о том, что именно эти продукты обладают наиболее высокой сорбционной способностью по отношению к катионам металлов.

Выводы

Таким образом, при выборе режима обжига следует учитывать совокупность физико-химических показателей термовермикулита. Снижение рН (и увеличение Eh) до значений, соответствующих свойствам субстрата «Випон», для использованного в работе сырья не представляется возможным. На основании полученных результатов можно заключить, что для целей ремедиации техногенно загрязненных территорий целесообразно получать термовермикулит с более высокой сорбционной способностью, т. е. при температуре 750 °С (при продолжительности обжига 3 мин).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ngole V. M., Ekosse G. I. E. Copper, nickel and zinc contamination in soils within the precincts of mining and landfilling environments // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2012. 9. 485–494.
2. Важенин И. Г. Почва как активная система самоочищения от токсического воздействия тяжелых металлов // Химия в сельском хозяйстве. 1982. № 3. С. 3–5.
3. Ускоренное формирование противозерозионных травостоев на техногенно нарушенных территориях: Заполярье / Л. А. Иванова [и др.] // Вестник МГТУ. 2010. Т. 13, № 4/2. С. 977–983.
4. Иванова Л. А., Котельников В. В., Быкова А. Е. Физико-химическая трансформация минерала вермикулита в субстрат для выращивания растений // Вестник МГТУ. 2006. Т. 9, № 5. С. 883–889.
5. Nizhegorodov A. I. Theory and practical use of modular-pouring electric furnaces for firing vermiculite // Refractories and Industrial Ceramics. 2015. Vol. 56, No. 4. P. 361–365.
6. Нижегородов А. И. Опыт эксплуатации электрических модульно-спусковых печей различных модификаций для обжига вермикулитовых концентратов // Огнеупоры и техническая керамика. 2014. № 9. С. 27–34.
7. Бобров Б. С., Горбатый Ю. Е., Эпельбаум М. Б. Рентгенографические исследования изменений фазового состава вермикулита при нагревании // Вермикулит. М.: Стройиздат, 1965. С. 13–24.

Сведения об авторах

Мосендз Ирина Александровна — аспирант, младший научный сотрудник лаборатории минерального сырья и силикатного синтеза Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН

E-mail: mosendz@chemy.kolasc.net.ru

Кременецкая Ирина Петровна — кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории минерального сырья и силикатного синтеза Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН

E-mail: kremen@chemy.kolasc.net.ru

Иванова Любовь Андреевна — доктор биологических наук, заведующий научно-производственным отделом цветоводства и озеленения Полярно-альпийского ботанического сада-института им. Н. А. Аврорина КНЦ РАН
E-mail: ivanova_la@inbox.ru

Author Affiliation

Irina A. Mosendz — Post-graduate Student, Junior Researcher of Laboratory of Mineral Raw Materials and Silicate Synthesis of the I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS

E-mail: mosendz@chemy.kolasc.net.ru

Irina P. Kremenetskaya — PhD (Engineering), Senior Researcher of Laboratory of Mineral Raw Materials and Silicate Synthesis of the I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS

E-mail: kremen@chemy.kolasc.net.ru

Liubov A. Ivanova — Dr. Sci. (Biology), Head of Research and Production Department of Floriculture and Gardening of the N. A. Avrorin Polar-Alpine Botanical Garden and Institute of the KSC of the RAS

E-mail: ivanova_la@inbox.ru

Библиографическое описание статьи

Мосендз, И. А. Получение агровермикулита с применением электрической модульно-спусковой печи / *И. А. Мосендз, И. П. Кременецкая, Л. А. Иванова* // Вестник Кольского научного центра РАН. — 2017. — № 2 (9). — С. 55–60.

Reference

Mosendz Irina A., Kremenetskaya Irina P., Ivanova Liubov A. Obtaining of Agrovermiculite Using the Modular-Pouring Electric Furnace. *Herald of the Kola Science Centre of the RAS*, 2017, vol. 2 (9), pp. 55–60. (In Russ.).

УДК 542.61:546.883/.882

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА ТАНТАЛА И НИОБИЯ ОТ ПРИМЕСИ СУРЬМЫ

Н. В. Мудрук

ФГБУН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И. В. Тананаева КНЦ РАН

Аннотация

Исследованы закономерности экстракции тантала и ниобия из фторидных растворов, содержащих примесь сурьмы(V). Показана возможность разделения тантала и ниобия и их последовательной очистки от сурьмы(V) в процессе селективной экстракции трибутилфосфатом (ТБФ) из фторидных растворов с уменьшением содержания примеси сурьмы до значений менее 0,001 %.

Ключевые слова:

ниобий, тантал, сурьма, жидкостная экстракция, трибутилфосфат, экстракционная очистка от примесей.

EXTRACTION OF TANTALUM AND NIOBIUM FROM ANTIMONY ADMIXTURES

Natalia V. Mudruk

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the KSC of the RAS

Abstract

We have studied the mechanisms of tantalum and niobium extraction from fluoride solutions which contain antimony(V) admixtures. We showed the possibility of tantalum separation from niobium and their gradual purification from antimony(V) during selective extraction with tributylphosphate from fluoride solutions, decreasing antimony content to less than 0,001 %.

Keywords:

niobium, tantalum, antimony, solvent extraction, tributylphosphate, extraction purification from impurities.



Введение

Ниоботанталовое сырье условно можно разделить на две группы — богатое и бедное. К богатому сырью (суммарное содержание оксидов тантала и ниобия составляет десятки процентов) относятся концентраты: колумбито-танталитовые, пирохлоровый, микролитовый, луешитовый, к бедному сырью (суммарное содержание оксидов тантала и ниобия — менее 10 %) — концентраты: лопаритовый, перовскитовый, сфеновый.

Мировое производство ниобия и тантала, за исключением России, целиком базируется на рудах пирохлоровых и отчасти колумбитовых месторождений [1].

Сурьма входит в состав стибиотанталитов, стибиоколумбитов и вторичного сырья. Такие минералы, как стибиотанталит, стибиоколумбит (а также бисмутоколумбит и бисмутотанталит), зачастую образуют прожилки или заполняют пустоты в агрегатах танталитоколумбитов, поэтому при разработке подобных месторождений существует вероятность наличия повышенного содержания сурьмы. Также стибиотанталит и стибиоколумбит редко, но могут служить объектом

промышленной добычи [2]. На Кольском п-ове стибиотанталит, наряду с танталитом, обнаружен в месторождении Воронья тундра (Васин-Мыльк) [3]. При попадании сурьмы в концентрат или при накоплении ее в техногенном сырье появляется вероятность присутствия данной примеси в технологических растворах наряду с танталом и ниобием ввиду близости химических свойств этих элементов. Висмут обычно имеет валентность 3 в соединениях, и его появление во фторидных растворах тантала и ниобия маловероятно.

Развитие технологий способствует росту требований, предъявляемых к высокочистым соединениям ниобия и тантала, по содержанию в них примесей. Суммарное содержание суммы всех примесей в высокочистых оксидах ниобия и тантала не должно превышать 40 ppm. Существует множество литературных данных по очистке тантала и ниобия в процессе экстракции от кремния, титана, железа, марганца, вольфрама, олова и многих других элементов [4]. При экстракции ниобия и тантала из фторидных растворов ТБФ сопутствующие им элементы остаются в водной фазе, что не осложняет процесс разделения и очистки. К числу наиболее трудноотделимых примесей относится сурьма(V), входящая в пятую группу элементов, как ниобий и тантал (сурьма(III) практически не экстрагируется из фторидных сред) [5]. Литературные данные по очистке тантала и ниобия от сурьмы(V) в процессе экстракции немногочисленны, и вопрос изучения селективной экстракции тантала и ниобия с одновременной очисткой от сурьмы(V) имеет научный и практический интерес.

Известен прием разделения ниобия и сурьмы(V) с помощью многостадийной жидкостной экстракции сурьмы(V) метилизобутилкетонем (МИБК) [6]. При этом изначально находящуюся в растворе сурьму(III) предварительно окисляют до сурьмы(V) путем добавления пероксида водорода. Оптимальная кислотность раствора для данной операции определена авторами и составляет от 3 до 10 N. Рабочие растворы имели кислотность от 5 до 9 N. Метод позволяет получить содержание сурьмы в конечном продукте порядка 25 ppm (0,01–0,03 г/л при концентрации ниобия в растворе 60–80 г/л). Но при экстракции сурьмы в органическую фазу происходит потеря ниобия — так как его значительная часть при этом соэкстрагируется с сурьмой (от 43 до 57 % от исходного содержания Nb в растворе) [6]. Данный способ не позволяет снизить концентрацию примеси до значений, предъявляемых к высокочистым соединениям, предполагает дополнительные операции с раствором, идущим на экстракцию — добавку дополнительного реагента (пероксида водорода) и, как следствие, разбавление данного раствора. Также в процессе удаления сурьмы происходит большая потеря целевого компонента — ниобия.

Авторы патентного изобретения [7] предлагают восстанавливать сурьму(V) из раствора до металлической сурьмы путем добавления восстанавливающего агента, в качестве которого выбраны порошки цинка, алюминия и железа. Авторы варьируют температуру и продолжительность процесса и добавляют восстанавливающий агент, в результате чего сурьма осаждается на частицах используемого восстанавливающего агента, а затем проводится фильтрация. Изучались растворы с содержаниями от 0,1 до 5–10 г/л по сурьме(V). В работе отмечено, что таким же образом из раствора выводится и содержащийся там мышьяк. Но если мышьяк при исследуемых температурах и времени процесса восстанавливается и удаляется из раствора, то процесс восстановления сурьмы может носить обратимый характер, а условия восстановления ограничены узким набором температур и времени. Поведение целевых компонентов (Ta и Nb) при введении описанной операции восстановления сурьмы к технологическому процессу в патенте [7] не рассмотрены.

Оба вышеперечисленных варианта очистки растворов от примеси сурьмы обладают рядом недостатков и не позволяют получать соединения тантала и ниобия нужной степени очистки с минимальными потерями ценных компонентов.

Показатели извлечения тантала из растворов, содержащих серную и фтороводородную кислоты, значительно превышают таковые ниобия и сурьмы [8]. Поэтому целесообразнее проводить вначале селективную экстракцию тантала, а затем разделение ниобия и сурьмы, показатели извлечения которых близки. Изучение влияния концентраций HF и H₂SO₄ и соотношения объемов органической и водной фаз $V_o:V_v$ на экстракцию тантала, ниобия и сурьмы ТБФ из модельных растворов, близких по составу к получаемым при переработке танталитокolumбитов, показало, что экстракция элементов уменьшается в ряду Ta >> Sb ≥ Nb [8]. Были найдены условия эффективного отделения тантала от ниобия и сурьмы при экстракции ТБФ, при которых извлечение сурьмы за одну ступень составляет 72 % при соэкстракции ниобия 25 % (при этом коэффициент разделения элементов $\beta_{Sb/Nb}$ составил 8,6) [9]. На основании полученных данных была предложена принципиальная схема экстракции и разделения тантала, сурьмы и ниобия из модельных растворов, близких по составу к получаемым при переработке танталитокolumбитов [10]. Данный вариант схемы позволял количественно извлечь тантал экстракцией ТБФ в несколько ступеней ($n = 6$), а затем разделить ниобий и сурьму после корректировки раствора, что требовало несколько ступеней экстракции сурьмы ($n = 8$), а затем ниобия ($n = 6$).

Целью данной работы является разработка:

- эффективного экстракционного способа очистки ниобия от сурьмы на основе изучения закономерностей экстракции тантала, сурьмы и ниобия из фторидных растворов;
- технологической схемы получения высокочистых продуктов тантала и ниобия с содержанием Sb менее 0,001 %.

Материал и методика исследований

В работе были использованы модельные растворы, содержащие, г/л: Sb — 0,84, Nb₂O₅ — 50 и Ta₂O₅ — 50, близкие по составу к получаемым при экстракционной переработке танталитокolumбитов. Экстракцию проводили в полипропиленовых делительных воронках, время перемешивания составляло 30 мин, время расслаивания — 1 час (фактически расслаивание заканчивалось менее чем за 15 мин). Соотношение объемов органической и водной фаз ($V_o:V_v$), а также содержания в растворах HF, NH₄F и H₂SO₄ варьировали для оценки экстракционного извлечения элементов при различных условиях. Для изучения различных условий экстракции в качестве экстрагента был выбран ТБФ. Реэкстракцию проводили раствором NH₄F 200 г/л при соотношении объемов фаз $V_o:V_v = 1:4$. Реагенты имели квалификацию ч. д. а. или х. ч., ТБФ — ч.

Содержание фторид-ионов определяли потенциометрически с фторселективным электродом по методу, основанному на измерении концентрации ионов фтора, на фоне цитратного буферного раствора с pH = 6 ± 0,5. Определение содержаний тантала, ниобия и сурьмы проводили на эмиссионном спектрометре ICPS-9000 фирмы Shimadzu (Япония) с предварительной отгонкой фтора путем упаривания аликвоты пробы с серной кислотой до густых паров, а также на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), оснащенном динамической реакционной ячейкой ELAN 9000 KRC-e (Perkin Elmer, USA) с системой лазерного пробоотбора UR 266 MACRk (New Wave Research, UK) без предварительной отгонки фтора.

Результаты и их обсуждение

Отделение Ta от Nb и Sb проводили в условиях, описанных в работе [10], при числе ступеней экстракции $n = 6$. Далее велось последовательное разделение Sb и Nb.

Проведенные эксперименты показали, что извлечение Sb, в отличие от Nb, с уменьшением концентрации HF в растворе снижается незначительно [10]. Использование этого различия в поведении элементов позволило в настоящей работе провести разделение Sb и Nb более эффективно.

Возможность селективного разделения Ta и Nb методом жидкостной экстракции основана на том, что извлечение Nb уменьшается при снижении содержания фторид-иона в растворе. Этот факт объясняется протеканием гидролиза соединения HNbF_6 , в форме которого ниобий экстрагируется из фторидных растворов с достаточно высоким содержанием HF. При введении NH_4F , по-видимому, $\text{HF}_{\text{своб}}$ в растворе связывается в бифторид-фторид аммония ($\text{HF} \cdot \text{NH}_4\text{F}$), а Nb образует комплексы типа NH_4NbOF_4 , которые практически не экстрагируются ТБФ.

На рис. 1 представлены данные, характеризующие влияние добавки NH_4F и содержания $[\text{HF} + \text{NH}_4\text{F}]$ на распределение Sb и Nb.

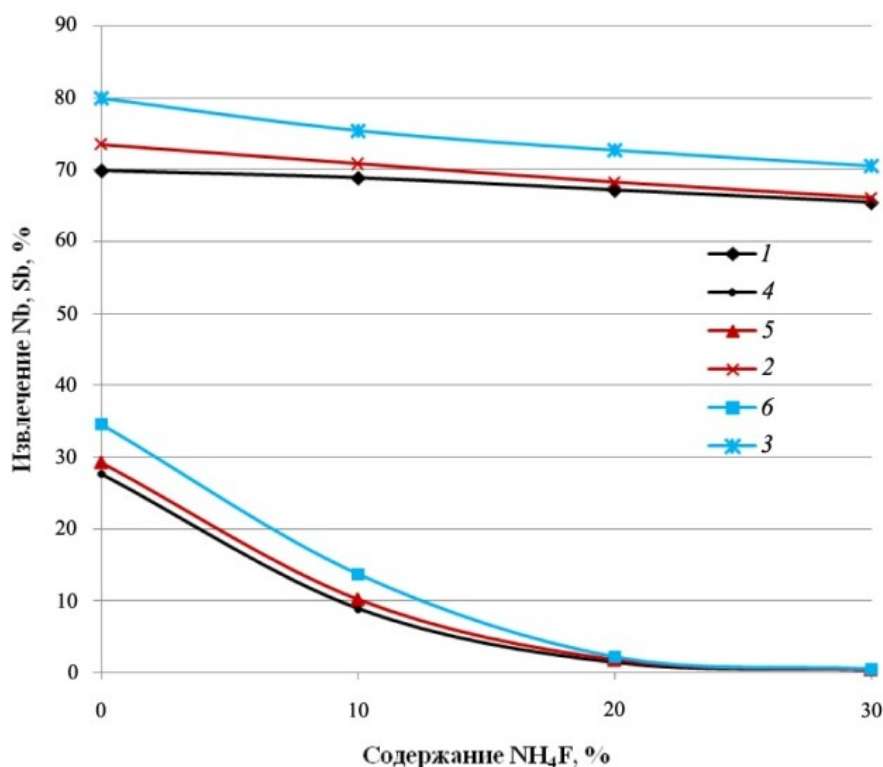


Рис. 1. Влияние содержания NH_4F (от 0 до 30 %) в растворе $\text{HF} + \text{NH}_4\text{F}$ на степени извлечения Sb (1, 2, 3) и Nb (4, 5, 6), $[\text{HF} + \text{NH}_4\text{F}] = 7\text{М}$ (1, 4), 10М (2, 5), 16М (3, 6); соотношение $V_o:V_v$ равно 0,75:1, экстрагент — ТБФ

Введение всего 10 % NH_4F приводит к резкому падению соэкстракции Nb, дальнейшее увеличение его содержания слабо влияет на извлечение Sb, а соэкстракция Nb снижается. При концентрации $\text{HF} + \text{NH}_4\text{F}$, равной 7М, и соотношении объемов органической и водной фаз $V_o:V_v$, равном 0,75:1, рост содержания NH_4F до 30 % в системе незначительно снижает извлечение Sb и резко уменьшает соэкстракцию Nb.

На рис. 2 приведены результаты экспериментов, характеризующие влияние концентрации $\text{HF}+\text{NH}_4\text{F}$ (7–16М) и соотношения $V_o:V_v$ (0,25–2:1) на извлечение Sb и Nb соответственно. Опыты проводили при постоянном содержании NH_4F в смеси 30 %, так как при этом значении сохраняется достаточно высокое извлечение Sb при низкой соэкстракции Nb.

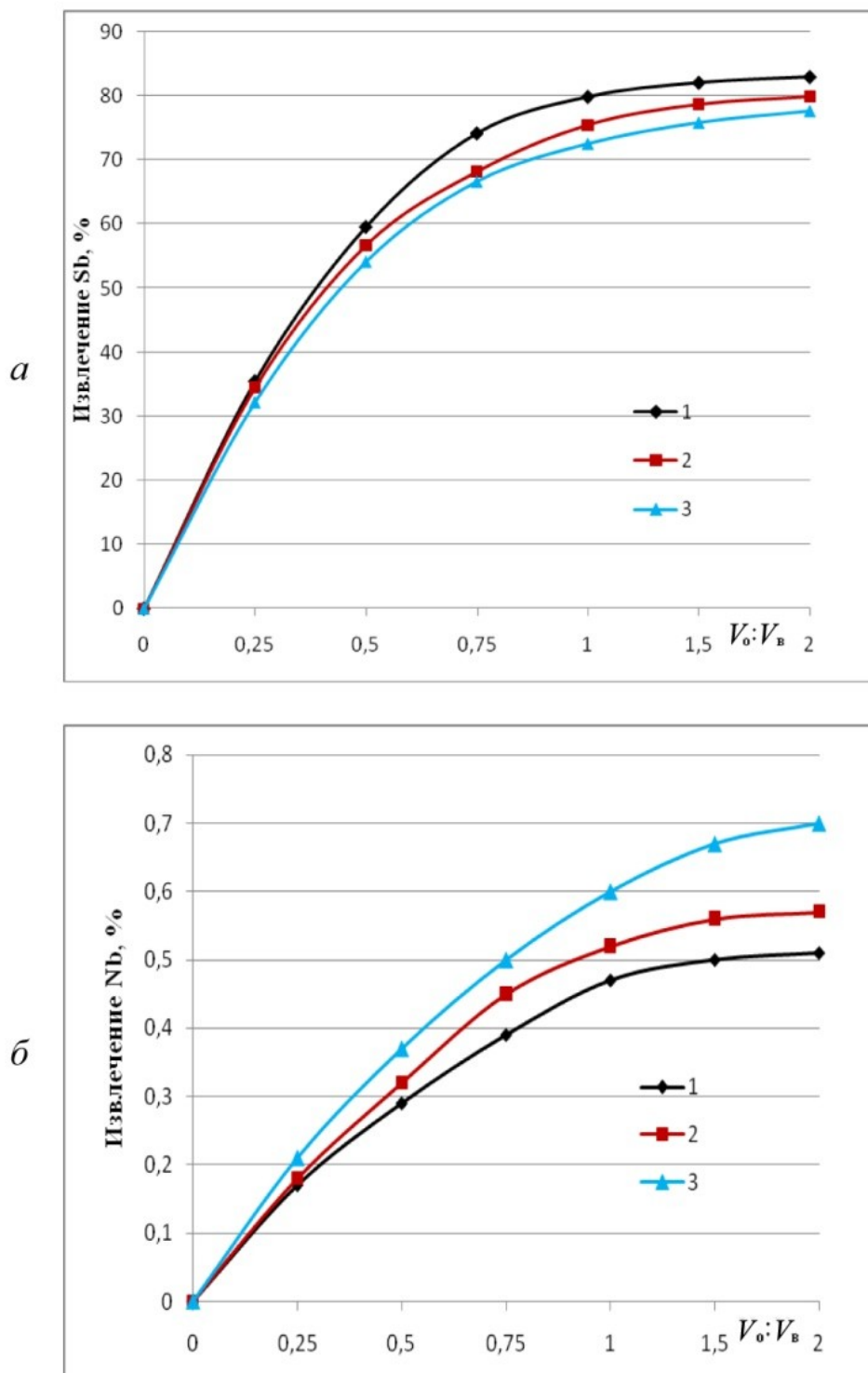


Рис. 2. Влияние $V_o:V_v$ на экстракцию Sb (а) Nb (б):
 $[\text{HF}+\text{NH}_4\text{F}] = 7\text{М}$ (1); 10М (2); 16М (3); содержание NH_4F — 30 %; экстрагент — ТБФ

В таблице приведены значения коэффициентов разделения сурьмы и ниобия для изученных условий при экстракции ТБФ.

Коэффициенты разделения сурьмы и ниобия ($\beta_{\text{Sb/Nb}}$)
при различных значениях $[\text{HF}+\text{NH}_4\text{F}]$ и $V_o:V_b$

[HF+NH ₄ F], М	Соотношение $V_o:V_b$					
	0,25:1	0,5:1	0,75:1	1:1	1:1,5	1:2
7	323	507	735	842	913	952
10	292	408	474	590	656	693
16	226	317	397	437	464	491

Оптимальными условиями для разделения Nb и Sb являются: концентрация HF+NH₄F, равная 7М, содержание NH₄F в этой сумме 30 % и соотношение $V_o:V_b = 1,2:1$, при которых извлечение Sb ТБФ практически не изменяется (70–80 % за одну ступень), а соэкстракция Nb составляет 0,4–0,7 %.

Число ступеней экстракции, необходимое для количественного извлечения элемента, рассчитывали по формуле Кремсера [11]:

$$\Phi = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon^{n+1} - 1},$$

где Φ — неэкстрагированная часть вещества; n — число ступеней на каскаде; $\varepsilon = \frac{y}{100 - y}$, (y — извлечение на одной ступени каскада, %).

Согласно расчетам, при реализации непрерывного противоточного процесса достаточно четырех ступеней экстракции для снижения примеси Sb в Nb₂O₅ до значений менее 0,001 %, при пяти ступенях экстракции содержание примеси Sb снижается уже до 0,0001 %. На основании полученных данных была разработана принципиальная технологическая схема последовательного разделения Ta, Sb и Nb (рис. 3).

По данной схеме сначала проводят отделение Ta ($n = 6$) от Nb и Sb, а затем, после добавления NH₄F, экстракцию Sb ($n = 5$), Nb при этом остается в рафинате. Для дальнейшего извлечения Nb раствор также корректируют с добавлением HF и H₂SO₄ и проводят экстракцию Nb. Соэкстрагированные компоненты из экстрактов отмываются растворами с небольшими содержаниями кислот HF и H₂SO₄. Отработанные промышленные растворы подсоединяются к технологическому раствору, идущему на экстракцию соответственно Ta, Sb или Nb. Реэкстракцию целевых компонентов осуществляют раствором NH₄F 200 г/л. Схема позволяет добиться высоких степеней очистки растворов Ta и Nb от примеси Sb с использованием сравнительно небольшого числа ступеней экстракции.

Выводы

Установлено, что введение фторида аммония из расчета до 30 % NH₄F в смеси HF + NH₄F во фторидный раствор перед экстракцией способствует тому, что соэкстракция ниобия с сурьмой существенно снижается (до ~ 0,5 % при одностадийной экстракции), извлечение Sb при этом сохраняется на достаточно высоком уровне (70–80 %).

Проведенные эксперименты показали высокую эффективность экстракции из фторидно-аммонийных растворов для очистки Nb от Sb, позволили найти оптимальные условия для корректировки раствора, идущего на стадию экстракционного разделения сурьмы и ниобия.

По результатам исследований предложена технологическая схема последовательного экстракционного выделения Ta, Sb и Nb (рис. 3), в соответствии с которой содержание сурьмы в Ta_2O_5 и Nb_2O_5 может быть снижено до 1 ppm.

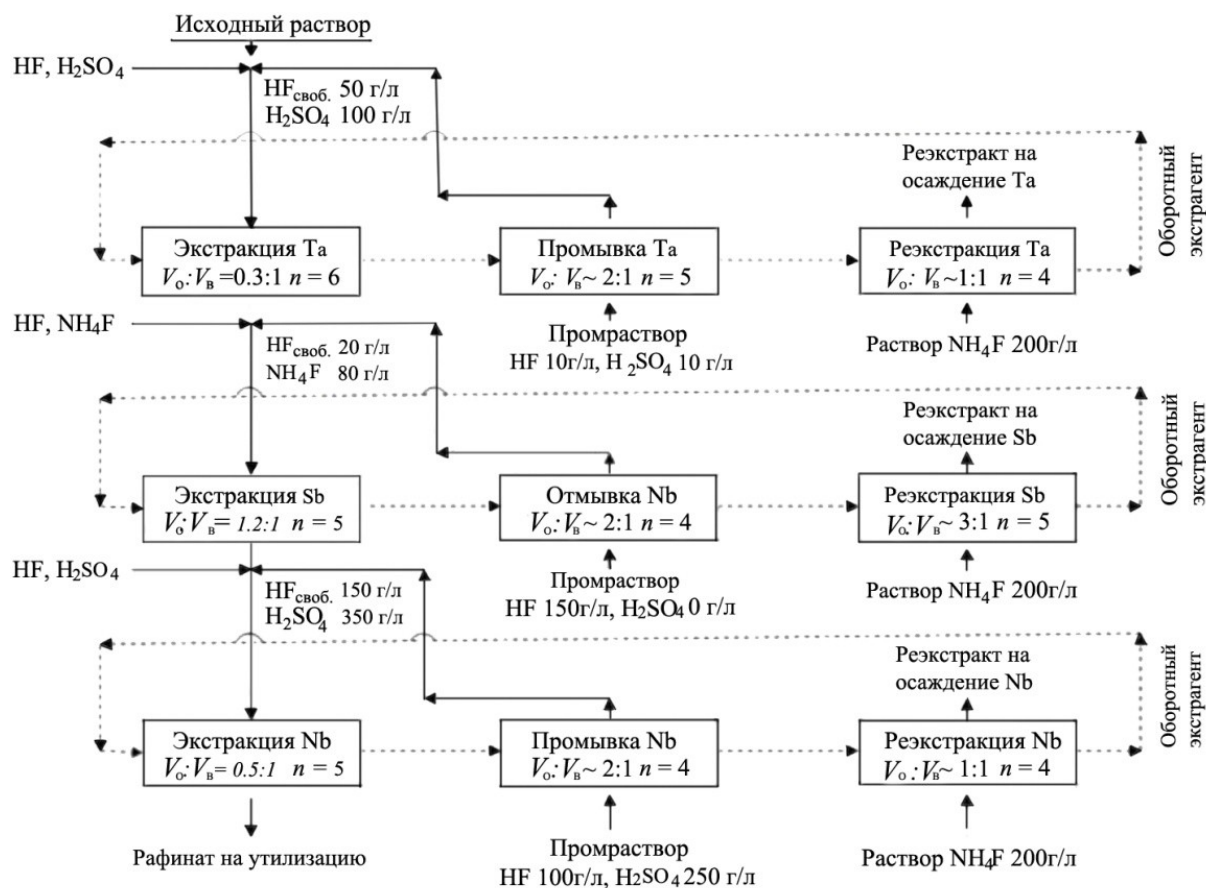


Рис. 3. Принципиальная схема последовательного разделения Ta, Sb и Nb, экстрагент — ТБФ

ЛИТЕРАТУРА

1. Ларичкин Ф. Д., Каменев Е. А., Новосельцева В. Д. Состояние, тенденции развития сырьевых ресурсов и рынка редких и редкоземельных металлов // Развитие редкометалльной промышленности в России на базе лопарита: тез. докл. IV науч. конф. (22–24 мая 2001 г., Санкт-Петербург). СПб., 2001. С. 168–169.
2. Атлас минералов и руд редких элементов / под ред. А. И. Гинзбурга. М.: Недра, 1977. 264 с.
3. Цезистибтантит (Cs,Na)SbTa₄O₁₂ — новый минерал из гранитных пегматитов / А. В. Волошин [и др.] // ЗВМО. 1981. Т. 110, № 3. С. 345–351.
4. Бабкин А. Г., Майоров В. Г., Николаев А. И. Экстракция ниобия и тантала и других элементов из фторидных растворов. Л.: Наука, 1988. 204 с.
5. Закономерности экстракции и разделения тантала, ниобия и сурьмы из фторидных растворов / Н. В. Мудрук [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. № 31. С. 171–176.
6. Пат. 4518570 США, МПК⁴ C22B3/0021, C22B3/0018, C22B3/0009. Process for separating antimony from columbium solutions / Harvey Stewart, C. Edward Mosheim; Cabot Corporation, The United States Of America As Represented By Secretary of Interior. № 06/549285, заявл. 07.11.1983; опублик. 21.05.1985.
7. Пат. 5908489 США, МПК⁶ C21B 15/00, 75/724. Process for removing antimony from hydrofluoric acid solutions which contain Ta/Nb / Walter Bludssus, Karlheinz Reichert, Uwe Böhmke; H. C. Starck GmbH & Co KG, Goslar, Germany. № 08/846335, заявл. 30.04.1997; опублик. 01.06.1999.
8. Экстракция фторидов тантала, ниобия и сурьмы / В. Г. Майоров [и др.] // Хим. технология. 2012. Т. 13, № 6. С. 358–362.
9. Экстракция сурьмы и тантала из фторидных водных растворов н-октанолом и трибутилфосфатом / Н. В. Кириченко [и др.] // ЖНХ. 2013. Т. 58, № 4. С. 541.
10. Очистка ниобия от сурьмы экстракцией трибутилфосфатом / В. Г. Майоров [и др.] // Хим. технология. 2014. Т. 15, № 5. С. 300–303.
11. Альдерс Л. Жидкостная экстракция. М.: Иностран. лит., 1962. 258 с.

Сведения об авторе

Мудрук Наталья Владимировна — младший научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН
E-mail: kirnat@chemy.kolasc.net.ru

Author Affiliation

Natalia V. Mudruk — Junior Researcher at the I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS
E-mail: kirnat@chemy.kolasc.net.

Библиографическое описание статьи

Мудрук, Н. В. Экстракционная очистка тантала и ниобия от примеси сурьмы / *Н. В. Мудрук* // Вестник Кольского научного центра РАН. — 2017. — № 2 (9). — С. 61–68.

Reference

Mudruk Natalia V. Extraction of Tantalum and Niobium from Antimony. *Herald of the Kola Science Centre of the RAS*, 2017, vol. 2 (9), pp. 61–68. (In Russ.).

УДК 621.357.76:621.3.035.455

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НИОБИЯ НА РОТОРЫ КРИОГЕННОГО ГИРОСКОПА В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

М. А. Окунев¹, А. Р. Дубровский²

¹ФГБОУ ВО Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета

²ФГБУН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН

Аннотация

Проведено электроосаждение покрытий ниобия из расплава состава KCl-NaCl-NaF (10 мас. %)-K₂NbF₇(8 мас. %) в контакте с металлическим ниобием на сферические образцы с пояском диаметром 10 мм, изготовленные из углеситалла. Начальная катодная плотность тока при электролизе составляла $1,5 \cdot 10^{-2}$ А·см⁻², скорость вращения мешалки во всех экспериментах была выбрана равной 35 об/мин. Нанесение покрытий проводилось в два этапа: первый электролиз — 12 часов, второй — 8 часов, что предотвращало появление дендритов. При работе со сферическими подложками использовали токоподвод, выполненный в виде двух горизонтально и параллельно расположенных дисков. Нижний диск имел бортик для предотвращения падения сферы и был укреплен на вертикальном вращающемся валу верхнеприводной мешалки. Электрический контакт осуществлялся в любой точке сферы за счет перекачивания между дисками. Неупорядоченная траектория каждой точки поверхности сферы позволяла получать равномерные по толщине покрытия.

Ключевые слова:

электроосаждение, покрытия, углеситалл, роторы, криогенный гироскоп.

ELECTRODEPOSITION OF NIOBIUM COATINGS ON ROTORS OF CRYOGENIC GYROSCOPE IN SALT MELTS

Maksim A. Okunev¹, Anton R. Dubrovskiy²

¹Apatity Branch of Murmansk State Technical University

²I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS

Abstract

Electrodeposition of niobium coatings from the melt of KCl-NaCl-NaF(10 wt.%)-K₂NbF₇(8 wt.%)-Nb on spherical samples with a band with a diameter of 10 mm made of carbopyroceram, has been carried out. Initial cathodic current density in the electrolysis was $1.5 \cdot 10^{-2}$ A·cm⁻², the rotational speed of the stirrer in all experiments was chosen to be 35 rpm. Coating was carried out in two stages: the first electrolysis for 12 hours, the second for 8 hours, which prevented the appearance of dendrites. Due to a spherical shape of substrates, a special form of the cathode should be used for plating of samples by niobium in molten salts. In the present study the construction of the cathode was developed. It consists of two parts: the top part is fixed; the bottom part is rotating by digital controlled stirrer. Construction of the cathode provides the electrical contact in a random point of the sample and such contact allowed obtaining uniform coatings.

Keywords:

electrodeposition, coatings, carbopyroceram, rotors, cryogenic gyroscope.



Введение

Ниобий в виде тонких пленок и покрытий используется в высокотехнологичных криогенных устройствах, использующих явление сверхпроводимости [1, 2]. Это обусловлено несколькими причинами: он имеет наибольшую область идеального диамагнетизма, является технологичным материалом и легко поддается обработке механическими, химическими и электрохимическими методами [3].

Ротор является одним из важнейших узлов криогенного гироскопа. Использование низких температур и явления сверхпроводимости при создании гироскопа позволяет повысить точность ориентации прибора в пространстве.

В нашей предыдущей работе [4] было выяснено, что наиболее перспективной подложкой для ротора криогенного гироскопа является углеситалл. Для использования вышеуказанного материала в качестве ротора криогенного гироскопа на него необходимо нанести сверхпроводящее покрытие из ниобия. Существует ряд методов для нанесения ниобиевого покрытия.

Материал и методика исследований

В данной работе использовали хлоридно-фторидный электролит состава NaCl-KCl-NaF (10 мас. %)- K_2NbF_7 (8 мас. %). Солевую смесь помещали в тигель из стеклоуглерода марки СУ-2000, стенки и дно которого были футерованы металлическим ниобием, и переносили в реторту. Электролит вакууммировали до остаточного давления 3 Па при температуре 120 °С, заполняли аргоном квалификации «чистый» и осуществляли плавление. После расплавления электролит выдерживался в контакте с металлическим ниобием в течение 2 часов для протекания реакции металл-соль [5, 6]:



Равновесие реакции (1) нацело сдвинуто вправо, что подтверждается увеличением концентрации ниобия в расплаве в 1,25 раза [5].

Электроосаждение покрытий ниобия на сферические образцы с пояском диаметром 10 мм, изготовленные из углеситалла, осуществляли при температуре 750 °С. Начальная катодная плотность тока при электролизе составляла $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$. При работе со сферическими подложками использовали токоподвод, выполненный в виде двух горизонтально и параллельно расположенных дисков [7]. Нижний диск имеет бортик для предотвращения падения сферы и укреплен на вертикальном вращающемся валу верхнеприводной мешалки. Электрический контакт осуществлялся в любой точке сферы за счет перекатывания между дисками. Неупорядоченная траектория каждой точки поверхности сферы позволяла получать равномерные по толщине осадки. Скорость вращения мешалки во всех экспериментах не изменялась и была выбрана равной 35 об/мин. Нанесение покрытий проводили в два этапа: первый электролиз — 12 часов, второй — 8 часов. Данная схема позволяет получить равномерное покрытие толщиной до 140 мкм.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что углеситалл имеет градиент плотности по оси роста, поэтому геометрический центр и центр тяжести ротора из углеситалла не совпадают, что приводит к дисбалансу. Полученный дисбаланс подложки можно скомпенсировать намеренно созданным дисбалансом металлического покрытия сферы. Для этого по диаметру подложки срезали часть материала (поясок).

Внешний вид образцов до и после нанесения покрытий с разной шириной среза поясков (03УС, 22УС и 20УС) представлен на рис. 1, 2. Внешний вид и морфология исходных образцов 03УС и 22УС представлен на рис. 1, после нанесения покрытия — на рис. 2.

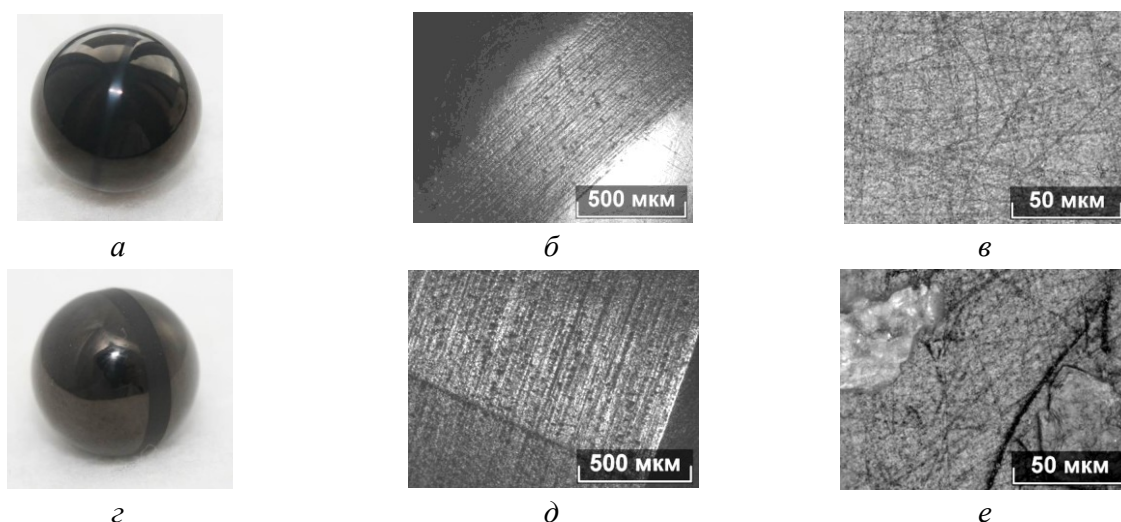


Рис. 1. Исходный вид образцов: *а* — исходный 03УС; *б* — поясok 03УС; *в* — морфология поверхности образца 03УС; *з* — исходный 22УС; *д* — поясok 22УС; *е* — морфология поверхности образца 22УС

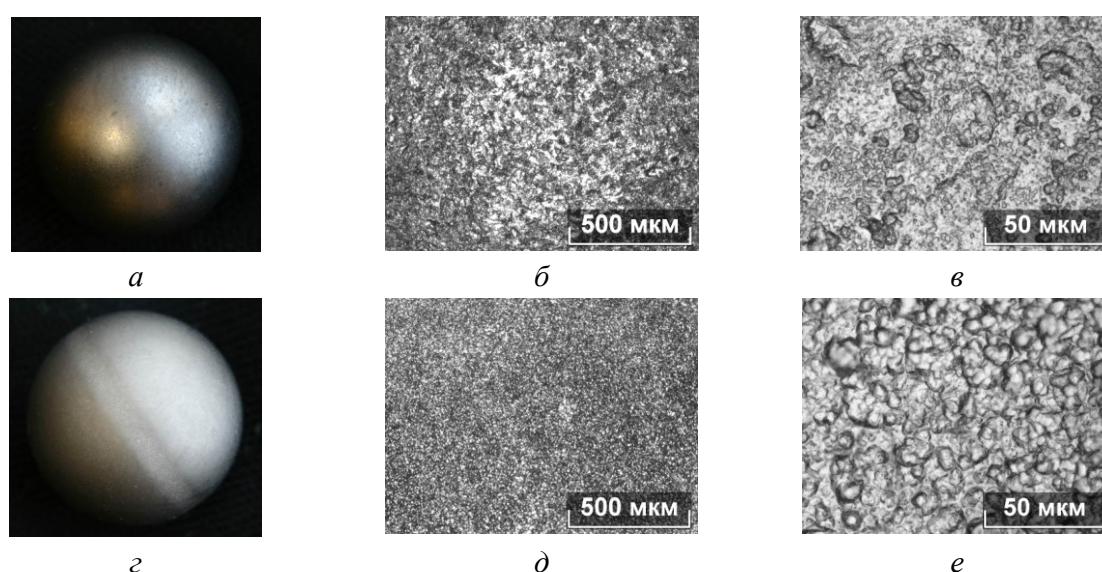


Рис. 2. Общий вид образцов после нанесения покрытия: *а* — образец 03УС; *б, в* — морфология поверхности образца 03УС; *з* — образец 22УС; *д, е* — морфология поверхности образца 22УС

Макроструктура покрытий ниобия была исследована с помощью анализатора изображений «Тиксомет» на микроскопе Axio Observer.D1m «Carl Zeiss».

Исходный образец 03УС имел ширину среза пояска около 0,5 мм (рис. 1, *б*), что позволило практически полностью его «зарастить» во время электролиза (рис. 2, *а*). В случае образца 22УС ширина среза пояска составляла порядка 1,5 мм, из рис. 2, *з*, видно, что покрытие повторяет форму подложки и добиться сферичности не удастся.

Геометрические данные до и после нанесения покрытия на образцы 03УС и 22УС представлены в таблице.

Геометрические данные до и после нанесения покрытия на образцы 03 УС и 22 УС

Образец	Количество нанесений	D_n , мм	D_k , мм	ΔD , мм	d_n , мм	d_k , мм	Δd , мм
03УС	2	9,857	10,085	0,228	9,830	10,075	0,245
22УС	2	9,920	10,175	0,255	9,820	10,100	0,280

Примечание. D_n , D_k — диаметры сферы до и после нанесения покрытия; d_n , d_k — диаметры пояска до и после нанесения покрытия.

В случае образца 20УС, который имел ширину среза пояска более 2 мм, во время электролиза происходило прекращение хаотичного вращения, если он попадал пояском между дисками катода, и срачивание образца с катодом. Срачивание приводило к срыву фиксирующей пружины, что служило причиной остановки процесса нанесения покрытия. Последующие электролизы приводили к появлению дендритов (рис. 3, б), вследствие чего дальнейшие технологические операции по обработке ротора сильно затрудняются.

Спектральный количественный анализ покрытий ниобия показал следующее содержание примесей (мас. %):

$Mn < 2 \cdot 10^{-4}$; $Mg < 3 \cdot 10^{-4}$; $Si < 1 \cdot 10^{-3}$; $Fe < 2.3 \cdot 10^{-3}$; $Ni < 5 \cdot 10^{-4}$; $Pb < 5 \cdot 10^{-4}$;
 $Sn < 5 \cdot 10^{-4}$; $Ti < 1 \cdot 10^{-3}$; $Al < 5 \cdot 10^{-4}$; $Co < 1 \cdot 10^{-3}$; $Mo < 1 \cdot 10^{-3}$; $Ca < 1 \cdot 10^{-3}$;
 $Zr < 2 \cdot 10^{-3}$; $V < 3 \cdot 10^{-4}$; $Cu \leq 1 \cdot 10^{-3}$; $Cr < 5 \cdot 10^{-4}$.

Испытания полученных образцов на сверхпроводящие свойства показали те же результаты, что и образцы из высокочистого цельнометаллического ниобия.



Рис. 3. Внешний вид образца 20УС: а — исходный; б — после нанесения покрытия

Выводы

1. Электролизом из расплавленных солей нанесены высокочистые ниобиевые покрытия толщиной до 140 мкм на сферические образцы с пояском, изготовленные из углесталла.
2. Показано, что получение гладкого сплошного покрытия из ниобия на сферических образцах с пояском возможно лишь при ширине пояска не более 1,5 мм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lam S. K. H., Clem J. R., Yang W. A nanoscale SQUID operating at high magnetic fields // Nanotechnology. 2011. Vol. 2, No. 45.
2. Kolosov V. N., Sheverev A. A. Deposition of superconducting Nb₃Sn and high-purity Nb coatings on the rotor of a cryogenic gyroscope // Inorganic Materials. 2012. Vol. 48, No. 2. P. 176–181.
3. Выбор материала подложки для нанесения сверхпроводящего покрытия / А. Р. Дубровский [и др.] // ЖПХ. 2016. Т. 89, № 5. С. 612–618.
4. Окунев М. А., Дубровский А. Р. Поведение подложек роторов криогенного гироскопа в ниобийсодержащем

Электроосаждение покрытий ниобия на роторы криогенного гироскопа в солевых расплавах // Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий: материалы межрегион. науч.-техн. конф. молодых ученых, специалистов и студентов вузов (15–17 апреля 2015 г., Апатиты). Апатиты: КНЦ РАН, 2015. С. 89–92. 5. *Popova A. V., Kremenetsky V. G., Kuznetsov S. A.* The Effect of the Second Coordination Sphere on Electrochemistry of Niobium Fluoride Complexes in Alkali Halide Melts: I. Diffusion Coefficients of Nb(V) and Nb(IV) Complexes // *J. Electrochem. Soc.* 2014. Vol. 161, No. 9. P. 447–452. 6. *Кузнецов С. А., Маренкова Е. А., Калинин В. Т.* Микропассивирование и комплексообразование при электроосаждении покрытий ниобия // ДАН. 2015. Т. 463, № 1. С. 49–53. 7. *Ковалев Ф. В., Тюрин В. С., Карцев В. Е.* Получение плотных ниобиевых покрытий электролизом с растворимым анодом в расплавленных средах кислот // Цв. металлы. 1996. № 1. С. 44–49.

Сведения об авторах

Окунев Максим Александрович — бакалавр Мурманского государственного технического университета
E-mail: okunev@chemy.kolasc.net.ru

Дубровский Антон Решатович — кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН
E-mail: a.dubrovskiy@chemy.kolasc.net.ru

Author Affiliation

Maksim A. Okunev — Bachelor at Apatity Branch of Murmansk State Technical University
E-mail: okunev@chemy.kolasc.net.ru

Anton R. Dubrovskiy — PhD (Engineering), Senior Researcher at the I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS
E-mail: a.dubrovskiy@chemy.kolasc.net.ru

Библиографическое описание статьи

Окунев, М. А. Электроосаждение покрытий ниобия на роторы криогенного гироскопа в солевых расплавах / *М. А. Окунев, А. Р. Дубровский* // Вестник Кольского научного центра РАН. — 2017. — № 2 (9). С. 69–73.

Reference

Okunev Maksim A., Dubrovskiy Anton R. Electrodeposition of Niobium Coatings on Rotors of Cryogenic Gyroscope in Salt Melts. *Herald of the Kola Science Centre of the RAS*, 2017, vol. 2 (9), pp. 69–73. (In Russ.)

УДК 543.183.12

СОРБЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕЗОПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ФОСФАТА ТИТАНА ПО ОТНОШЕНИЮ К КАТИОНАМ Cs⁺ и Sr²⁺

Н. Л. Рыжук, Н. В. Мудрук, А. А. Широкая

ФГБУН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И. В. Тананаева КНЦ РАН

Аннотация

Изучена сорбция катионов цезия и стронция в статических условиях фосфатом титана состава TiO(OH)(H₂PO₄)·2H₂O. Показано, что сорбент позволяет эффективно удалять катионы цезия из раствора при pH = 1, степень сорбции в этом случае для катионов цезия составляет 170 мг/г, для катионов стронция сорбционная способность фосфата титана в данных условиях не превышает 60 мг/г. Построены изотермы сорбции, позволяющие оценить максимальную сорбционную емкость по отношению к исследуемым катионам. Рассмотрены кинетические особенности сорбции на фосфате титана по отношению к исследуемому иону.

Ключевые слова:

фосфат титана, ионный обмен, изотермы сорбции, кинетика, обмен.

SORPTION PERFORMANCES OF MESOPOROUS TITANIUM PHOSPHATE TOWARDS Cs⁺ and Sr²⁺ CATIONS

Natalia L. Ryzhuk, Natalia V. Mudruk, Anna A. Shirokaya

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw
Materials of the KSC of the RAS

Abstract

The sorption properties of TiO (OH)(H₂PO₄)·2H₂O titanium phosphate ion-exchanger towards cesium and strontium cations, have been studied. It has been shown that the sorbent effectively remove cesium cations from the solution at pH = 1, the sorption degree in this case is 170 mg/g, for strontium ions the sorption capacity of titanium phosphate under these conditions does not exceed 60 mg/g. Sorption isotherms were constructed that allow us to estimate the maximum sorption capacity of titanium phosphate towards the cations studied. The kinetic of the ion-exchange processes were studied.

Keywords:

titanium phosphate, ion-exchange, sorption isotherms, kinetic.



Введение

В последнее время наблюдается интерес к фосфатам титана (TiP) как ионообменным материалам, способным эффективно очищать водные растворы от радионуклидов, катионов цветных тяжелых металлов. Структура фосфатов титана и его функциональные свойства, в частности сорбционная способность,

* Исследования выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-19-01522).

зависят от условий синтеза фосфатного прекурсора: исходного соотношения реагентов, состояния ионов в исходных растворах этих реагентов, способов и условий их осаждения, продолжительности созревания геля, условий его промывания и высушивания [1, 2]. Температура, кислотность среды, время синтеза являются главными факторами, определяющими структуру и свойства фосфатов титана.

Способы получения фосфатов титана и их свойства достаточно подробно описаны в литературе. Чаще всего синтез титанофосфатного прекурсора осуществляется методом осаждения из растворов солей титана(IV), в которые вводится ортофосфорная кислота [3, 4]. Другой способ основан на обработке свежесозданного гидроксида титана(IV) ортофосфорной кислотой [5]. Реже синтез проводят из растворов с низкой концентрацией реагентов (золь-гель метод) [6]. Последующие операции обработки прекурсоров связаны с переводом сорбционного материала в состояние, удобное для эффективного использования.

Наибольший интерес представляют кислые фосфаты титана, имеющие в своем составе только дигидрофосфатные группы. Вследствие более высокой ионообменной емкости к радионуклидам, по сравнению с гидрофосфатами титана, они успешно работают в кислых средах и обладают высокой химической и радиационной стойкостью. Немаловажное значение имеет тот факт, что фосфорнокислотные иониты хорошо совместимы с цементом и способны, локализовав в своем составе радионуклиды, противостоять воздействию факторов природной среды при захоронении. Среди обширного класса фосфатов титана на сегодняшний день известно всего два соединения, относящиеся к дигидрофосфатам титана: $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [7] и $\text{TiO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [8], последний из которых имеет наибольшую теоретическую ионообменную емкость (9,3 мг-экв/г). Синтез таких материалов достаточно сложен и требует длительности процесса (от 3 до 30 дней), высоких температур, использования автоклавного оборудования и органических темплатов. Несмотря на высокие эксплуатационные характеристики, они не нашли применения в промышленности из-за сложности синтеза, а следовательно, высокой цены конечных продуктов. С этой точки зрения несомненный интерес представляют варианты их получения с использованием дешевого сырья. При синтезе сорбента одним из альтернативных источников титана может служить аммонийтитанилсульфат $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (СТА) — продукт переработки отходов апатитнефелиновых руд Хибинского месторождения. Наши исследования показали, что взаимодействие кристаллической титановой соли (СТА) с фосфорной кислотой сопровождается образованием фазы кислого фосфата титана состава $\text{TiO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, при этом процесс протекает в течение часа без нагревания и использования специального оборудования. Использование СТА в качестве источника титана позволяет значительно сократить многостадийность синтеза, использовать разбавленную фосфорную кислоту при стехиометрическом ее расходе и получать кислый фосфат титана заданного структурного типа при экологически привлекательном методе синтеза.

Настоящее исследование посвящено изучению ионообменных свойств нового сорбционного материала на основе фосфата титана по отношению к ионам Cs^+ и Sr^{2+} .

Материалы и методы

Для работы использовался фосфат титана состава $\text{TiO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученный при взаимодействии кристаллической титановой соли $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с фосфорной кислотой. Химический состав конечного продукта (% мас.): TiO_2 — 36,55; P_2O_5 — 32,44. Сорбент относится к мезопористым материалам с общим объемом пор 0,32 см³/г и средним диаметром пор 7,8 нм; удельная поверхность составляет 126 м²/г. Сорбцию исследуемых ионов изучали в статических условиях методом отдельных навесок при постоянной температуре,

равной 22 °С, и фиксированных значениях pH, которое корректировали добавлением 1 N растворов NaOH или HCl. Рабочая область значений pH обеспечивала истинно ионное состояние металлов в растворах. Соотношение твердой и жидкой фаз во всех опытах поддерживалось постоянным и составляло 1:200. После отделения ионита равновесная жидкая фаза анализировалась на содержание элементов с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии (Квант-2А) в случае определения цезия и атомно-адсорбционной спектроскопии (АAnalyst 400) при определении стронция. Концентрация поглощенного иона (q_e , мг·г⁻¹) в сорбенте рассчитывалась по уравнениям материального баланса системы:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V,$$

где C_0 — исходная концентрация металла в растворе, мг·л⁻¹; C_e — концентрация металла в растворе после достижения равновесия, мг·л⁻¹; V — объем раствора, мл; m — навеска сорбента, г.

Для анализа межфазного распределения в статических условиях была приготовлена серия проб с различной концентрацией ионов Cs⁺ и Sr²⁺ (0,01–1 г·л⁻¹). Объем проб составлял 40 мл, навеска сорбента — 0,2 г, время контакта фаз — 2 недели. За это время в системе устанавливалось равновесие и по результатам анализов были получены зависимости концентрации цезия и стронция в сорбенте от их равновесной концентрации в растворе.

Кинетику сорбции ионов цезия и стронция изучали при температуре 25 °С методом ограниченного объема. Концентрация изучаемых элементов в растворе составляла 0,01 моль·л⁻¹, отношение твердой и жидкой фазы — 1:200. Сорбцию проводили при pH = 6,5, выдерживая при постоянном перемешивании в течение 5, 10, 15, 20, 30, 40 и 60 мин. В фильтрате определяли остаточную концентрацию металла в растворе и рассчитывали сорбционную емкость.

Результаты и их обсуждение

Данные по сорбируемости цезия и стронция при различных значениях pH представлены на рис. 1. Выбранная область значений pH соответствует ионным состояниям металла в рабочих растворах и для катиона стронция ограничена в щелочной области значением pH = 9, для цезия — pH=13.

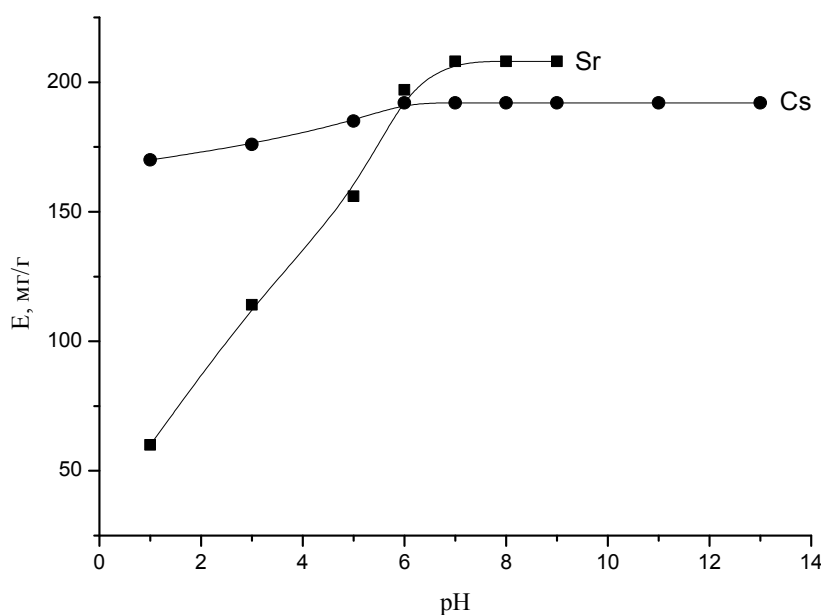


Рис. 1. Зависимость сорбционной способности фосфата титана от pH водной среды

По мере увеличения рН степень сорбции для изучаемых элементов возрастает. Поведение катионов металлов при сорбции фосфатом титана определяется количеством, качеством функциональных групп, а также структурой сорбента. Наличие дигидрофосфатных групп в данном ионообменнике предполагает ступенчатую диссоциацию ионообменных групп. Методом потенциометрического титрования показано, что рК первой ступени диссоциации находится в области рН = 2,3, $pK_2 = 6,2$, что позволяет эффективно очищать растворы как в кислой, так и в щелочной области рН.

Сорбент позволяет эффективно удалять катионы цезия из очищаемого раствора при рН = 1, степень сорбции в этом случае составляет 170 мг/г, или 88,5 % от исходного содержания цезия в растворе (рис. 1). Максимальная степень сорбции для данного иона в нейтральной и щелочной среде составляет $192 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$.

Для ионов стронция сорбционная активность фосфата титана существенно зависит от рН исходного раствора. С увеличением основности раствора увеличивается степень диссоциации функциональных групп и, следовательно, ионообменная способность фосфата титана. Емкость сорбента по отношению к ионам стронция увеличивается от $60 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$ в кислых средах до $208 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$ в щелочных средах (рис. 1). При этом сорбционная способность материала по стронцию составляет более 50 % от теоретической обменной емкости.

Как видно из представленных результатов (рис. 2), исследуемый ионит обладает хорошей сорбционной способностью по отношению к исследуемым ионам металлов. На всех изотермах отмечается резкий подъем сорбции в области малых равновесных концентраций ионов металлов и предела насыщения, который позволяет оценить статическую емкость сорбента в выбранных условиях. Количество поглощенного катиона металла закономерно увеличивается по мере возрастания его содержания в исходном растворе до 1 г/л, а затем остается неизменным, что связано с возникновением диффузионных затруднений в прохождении катионов через слой формирующегося продукта на поверхности сорбента. Судя по показателю степени сорбции (рис. 3), исследуемый ионит обеспечивает практически полную очистку от ионов металлов в растворах с исходной концентрацией до 500 мг/л.

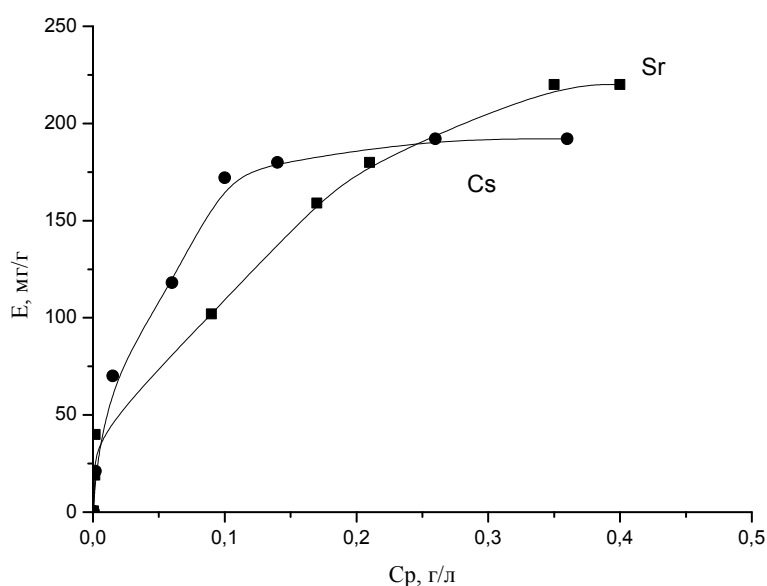


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов цезия и стронция на фосфате титана

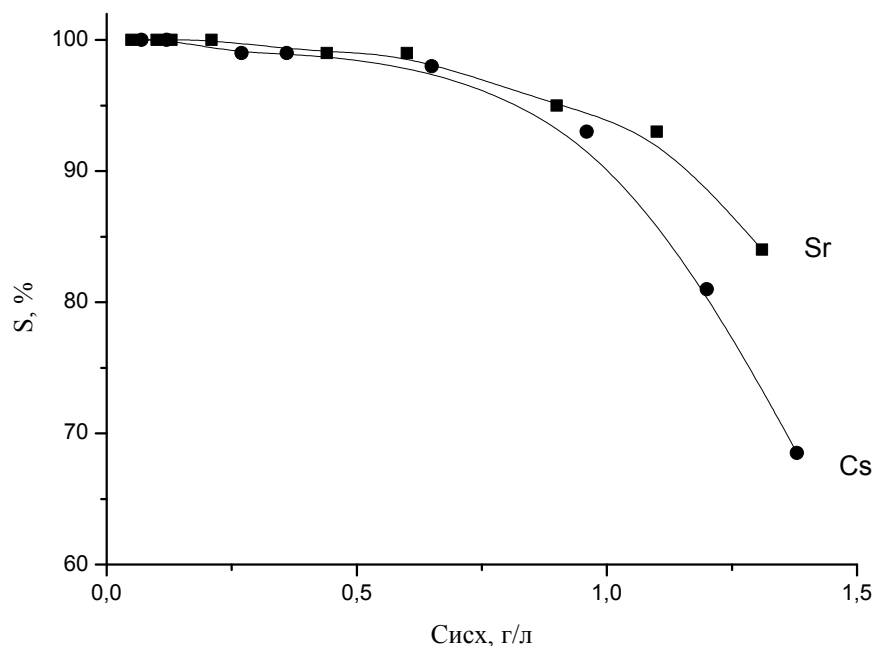


Рис. 3. Зависимость степени сорбции (S) от исходной концентрации ($C_{исх}$) металла в растворе

Помимо селективности сорбционные материалы должны обеспечивать высокую скорость извлечения ионов. Кинетические характеристики ионитов зависят от их структуры и являются определяющими показателями при выборе технологического режима процесса сорбции. Кинетические зависимости сорбции ионов Cs^+ и Sr^{2+} приведены на рис. 4.

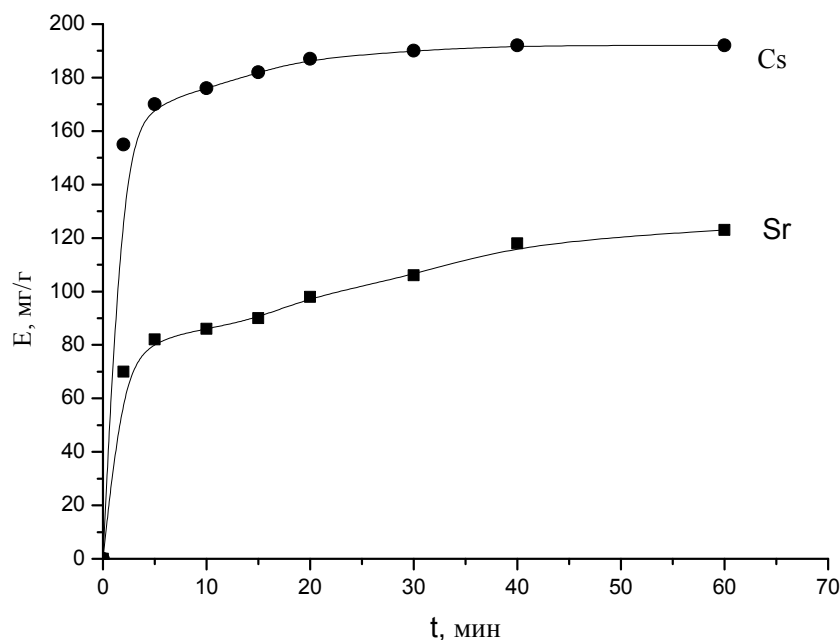


Рис. 4. Кинетическая зависимость сорбции катионов цезия и стронция на фосфате титана

Для катионов цезия равновесие в системе наступает через 30 мин, при этом сорбционная емкость достигает своего максимального значения в 190 мг/г. Мезопористая структура материала обеспечивает быстрое проникновение малогидратированного иона цезия без стерических

затруднений. Ион стронция имеет меньший радиус и, следовательно, более гидратирован. Его проникновение вглубь сорбента сопровождается рядом процессов — дегидратацией функциональных групп и входящего в ионит катиона, координацией катиона внутри матрицы ионита. Все это требует значительных энергетических затрат, и сорбционный процесс обмена стронция протекает довольно медленно, равновесие наступает примерно через 16 ч. На графике видно, что за 60 мин емкость фосфата титана по стронцию составляет 123 мг/г, или 60 % от его максимальной емкости. Очевидно, что вначале сорбция происходит на энергетически выгодных реакционных центрах, расположенных на поверхности ионита. Далее процесс протекает достаточно медленно, что может быть обусловлено действием сил отталкивания одноименно заряженных ионов при проникновении Sr^{2+} вглубь сорбента.

Выводы

1. Исследована сорбция ионов Cs^+ и Sr^{2+} из водных растворов мезопористым фосфатом титана. Наличие H_2EO_4^- сильнокислотных функциональных групп позволяет эффективно очищать технологические стоки от выбранных катионов при низких значениях pH.

2. Построены изотермы сорбции, позволяющие оценить максимальную сорбционную емкость по отношению к исследуемым катионам, которая составляет по катиону цезия — 190 мг/г, по катиону стронция — 208 мг/г. Показано, исследуемый ионит обеспечивает практически полную очистку от данных катионов при их исходной концентрации в растворе до 500 мг/л.

2. Установлено, что сорбционное равновесие процесса ионного обмена для ионов цезия наступает за 30 мин, при этом сорбционная емкость достигает своего максимального значения 190 мг/г. Для катионов Sr^{2+} сорбционное равновесие наступает через 16 ч, что обусловлено стерическими затруднениями при миграции более гидратированных ионов стронция в матрице ионита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Serre C., Taulelle F., Ferey G. Rational design of porous titanophosphates // Chem. Commun. 2003. Vol. 5. P. 2755–2765.
2. Clearfield A. Role of ion-exchange in solid-state chemistry // Chem. Rev. 1988. Vol. 88. P. 125–148.
3. Ludman A., Tokor G., Nady L. G. Preparation, qualification and application of titanium phosphate inorganic sorbents // Radiochem. Radioanal. Letter. 1980. Vol. 45, No. 6. P. 387–389.
4. Димова Л. М. Неорганические ионообменники Иркутск: ИГУ, 2012. 62 с.
5. Физико-химическое обоснование использования TiOHPO_4 для очистки жидких радиоактивных отходов / Э. П. Локшин [и др.] // Радиохимия. 2003. Т. 45, № 4. С. 357–361.
6. Proton conductivity mechanism and the stability of sol-gel titanium phosphates / S. S. Hogarth et al. // Solid state ionics. 2007. Vol. 177. P. 3389–3394.
7. Bortun A., Bortun L., Clearfield A. Synthesis and characterization of novel layered titanium phosphate // J. Mater. Res. 1996. Vol. 11, No. 10. P. 2490–2498.
8. Li Y. J., Whittingham M. S. Hydrothermal synthesis of new metastable phases: preparation and intercalation of a new layered titanium phosphate // Solid State Ionic. 1993. Vol. 63–65. P. 391–395.

Сведения об авторах

Рыжук Наталья Леонидовна — инженер Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН

E-mail: ryguk@chemy.kolasc.net.ru

Мудрук Наталья Владимировна — младший научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН

E-mail: kirichnv@gmail.com

Широкая Анна Александровна — и. о. младшего научного сотрудника Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН

E-mail: serenity@mail.ru

Author Affiliation

Nataliya L. Ryzhuk — Engineer at the I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS

E-mail: ryguk@chemy.kolasc.net.ru

Natalia V. Mudruk — Junior Researcher at the I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS

E-mail: kirichnv@gmail.com

Anna A. Shirokaya — Junior Researcher at the I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS

E-mail: serenity@mail.ru

Библиографическое описание статьи

Рыжук, Н. Л. Сорбционное поведение мезопористого материала на основе фосфата титана по отношению к катионам Cs^+ и Sr^{2+} / *Н. Л. Рыжук, Н. В. Мудрук, А. А. Широкая* // Вестник Кольского научного центра РАН. — 2017. — № 2 (9). — С. 74–80.

Reference

Ryzhuk Nataliya L., Mudruk Natalia V., Shirokaya Anna A. Sorption Performances of Mesoporous Titanium Phosphate towards Cs^+ and Sr^{2+} Cations. *Herald of the Kola Science Centre of the RAS*, 2017, vol. 2 (9), pp. 74–80. (In Russ.).

УДК: 566:(546.7+546.8+546.161+543.53):621.039

РАСТВОРИМОСТЬ ГИДРАТНОГО ПРОДУКТА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ АЗОТНОКИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКЕ ПЕРОВСКИТА, В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Ю. Г. Киселев, Е. С. Щукина

ФГБУН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. Тананаева КНЦ РАН

Аннотация

Изучена растворимость гидратного осадка (ГО), выделенного при азотнокислотной обработке перовскитового концентрата. Показана возможность перехода из гидратного осадка в сернокислотную жидкую фазу титана — до 85 %, ниобия и тантала — до 45 %. Проведение азотнокислотной обработки в автоклаве сопровождается образованием кристаллического осадка с уплотненной структурой рутила. Продукт пригоден для хлорирования и последующего получения металлического титана.

Ключевые слова:

перовскит, азотнокислотная обработка, гидратный продукт, рутил, извлечение титана, растворимость, сульфатный раствор.

THE SOLUBILITY OF THE HYDRATED PRODUCT OBTAINED BY PEROVSKITE NITRIC ACID TREATMENT IN SULFURIC ACID

Yuri G. Kiselev, Ekaterina S. Shchukina

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS

Abstract

The solubility of the hydrated precipitate (HP), isolated under the nitric acid treatment of perovskite concentrate, has been studied. The possibility of transition from HP to the sulfuric acid liquid phase of titanium — up to 85 %, niobium and tantalum — up to 45 %, was shown. Realization of the nitric acid treatment in an autoclave is accompanied by the formation of a crystalline precipitate with a compacted rutile structure. The product is suitable for chlorination and following production of metallic titanium.

Keywords:

perovskite, nitric acid treatment, hydrate product, rutile, titanium recovery, solubility, sulfate solution.



Целью исследований является изучение условий растворимости в серной кислоте гидратного продукта, полученного при азотнокислотной обработке перовскита.

Данная работа позволит выбрать направление дальнейшего использования титансодержащего продукта, а также обосновать целесообразность азотно-сернокислотного варианта технологии перовскита. Для проведения исследований проводилась наработка гидратного продукта в различных условиях его азотнокислотной обработки.

Взаимодействие тонкоизмельченного перовскита — фракция менее 63 мкм — с 40–57 %-й азотной кислотой проводилось при нагревании реакционной массы в атмосферных условиях (1) и в автоклаве (2) по методике, приведенной в работах [1, 2]. При реализации известных условий происходит выщелачивание компонентов в жидкую фазу с последующим формированием осадка, включающего гидроксиды титана, ниобия и тантала. Также в ГО содержалось значительное количество минеральной примеси, в основном не вскрытых частиц перовскита. Высокая растворимость кальция, РЗЭ и тория сохраняет указанные элементы в жидкой фазе. По остаточному содержанию кальция в гидратном осадке рассчитана степень разложения концентрата, которая составляла примерно 70 (1) и 85 % (2). Расчетные данные подтверждены результатами рентгенофазового анализа ГО (рис. 1, табл. 1)

Таблица 1

Фазовый состав ГО (мас. %) и потери при прокаливании (ППП) (850 °С)

Условия нагрева	Рутил	Анатаз	Перовскит	ППП, %
Атмосферные	35	35	30	8,2
Автоклав	75	10	15	3,5

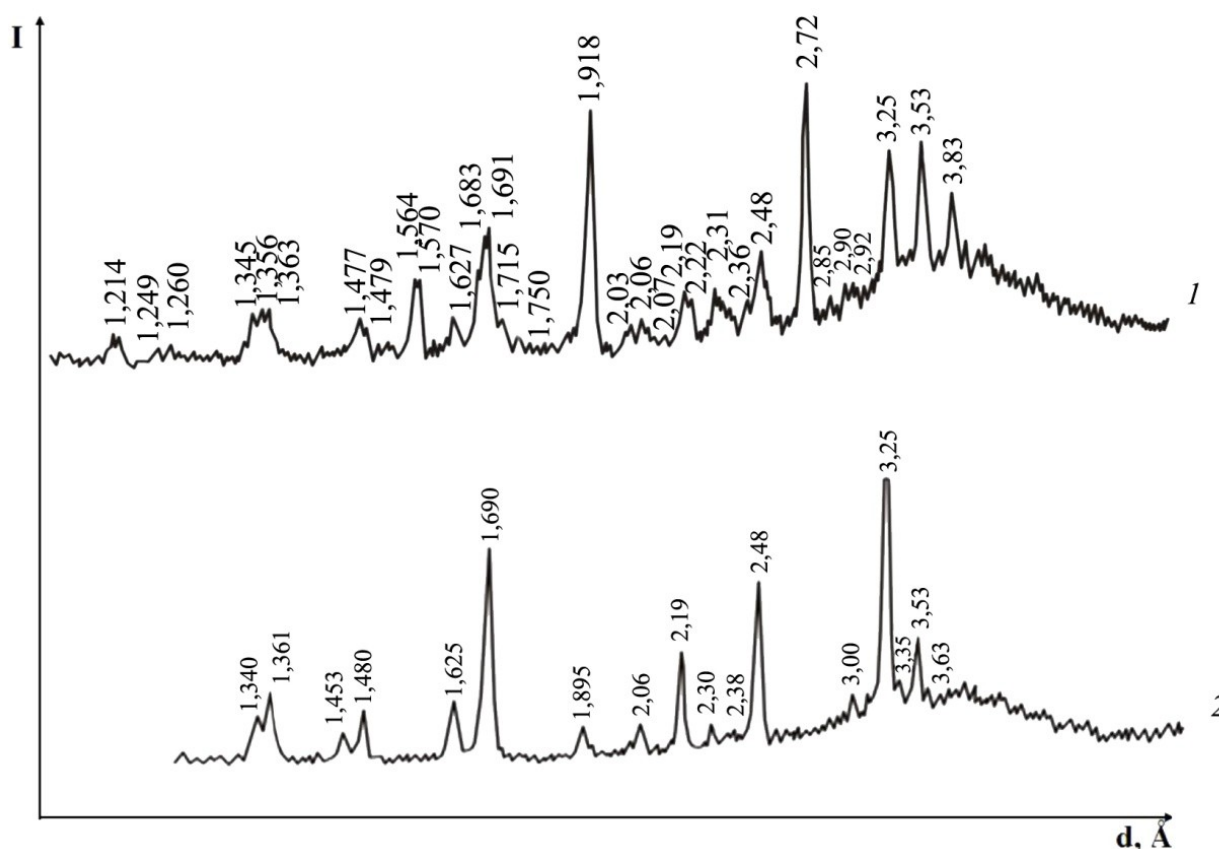


Рис. 1. Рентгенограммы ГО, полученного при вскрытии перовскита:

1 — в атмосферных условиях; 2 — в условиях автоклава.

Основные пики, Å: рутил: 1,249; 1,35; 1,363; 1,627; 1,683; 2,06; 2,20; 2,30; 2,50; 3,25;

анатаз: 1,248; 1,333; 1,358; 1,475; 1,49; 1,660; 1,695; 1,887; 2,33; 2,37; 2,42; 3,53;

перовскит: 1,214; 1,356; 1,570; 2,03; 2,06; 2,22; 2,72; 3,83

С целью определения возможности разделения титана и редких металлов изучена растворимость ГО в серной кислоте. Растворение ГО проводили по следующей методике. Навеску концентрата загружали в нагретый до температуры 70–80 °С раствор серной кислоты концентрации 700–900 г/л до достижения отношения массы концентрата к объему кислоты, равному 1:4–9. Суспензию нагревали до кипения. В некоторых опытах для инициирования процесса в навеску ГО добавляли бифторид аммония из расчета 0–2,0 мас. % F к TiO₂. Процесс проводили при компенсации потерь кислоты путем возврата паро-газовой фазы. По завершении процесса (4–5,5 ч) реакционную массу охлаждали и фильтрованием отделяли твердую фазу от жидкой. Промывали осадок на фильтре водой. Основной фильтрат и промывку объединяли и анализировали, определяя содержание титана (TiO₂) и серной кислоты. Промытый осадок сушили при 110 °С и с помощью РФА устанавливали его фазовый состав. В табл. 2 представлены условия экспериментов. На рис. 2 приведены данные по извлечению титана(IV) из ГО, полученного в атмосферных условиях и в автоклаве, в процессе его взаимодействия с серной кислотой. В табл. 3 представлены характеристики фазового состава остатков после растворения ГО в серной кислоте. Результаты экспериментов представлены на рис. 2 (ГО получен при атмосферных условиях).

Таблица 2

Условия проведения экспериментов

Параметры растворения	Гидратный осадок получен						
	в условиях атмосферы				в условиях автоклава		
	1	2	3	4	5	6	6
H ₂ SO ₄ , г/л	700	700	900	900	700	700	700
T:V _ж	1:4	1:4	1:6	1:9	1:4	1:3,5	1:5
Добавка F, % к TiO ₂	0	1,5	0	0	0	0,25	2

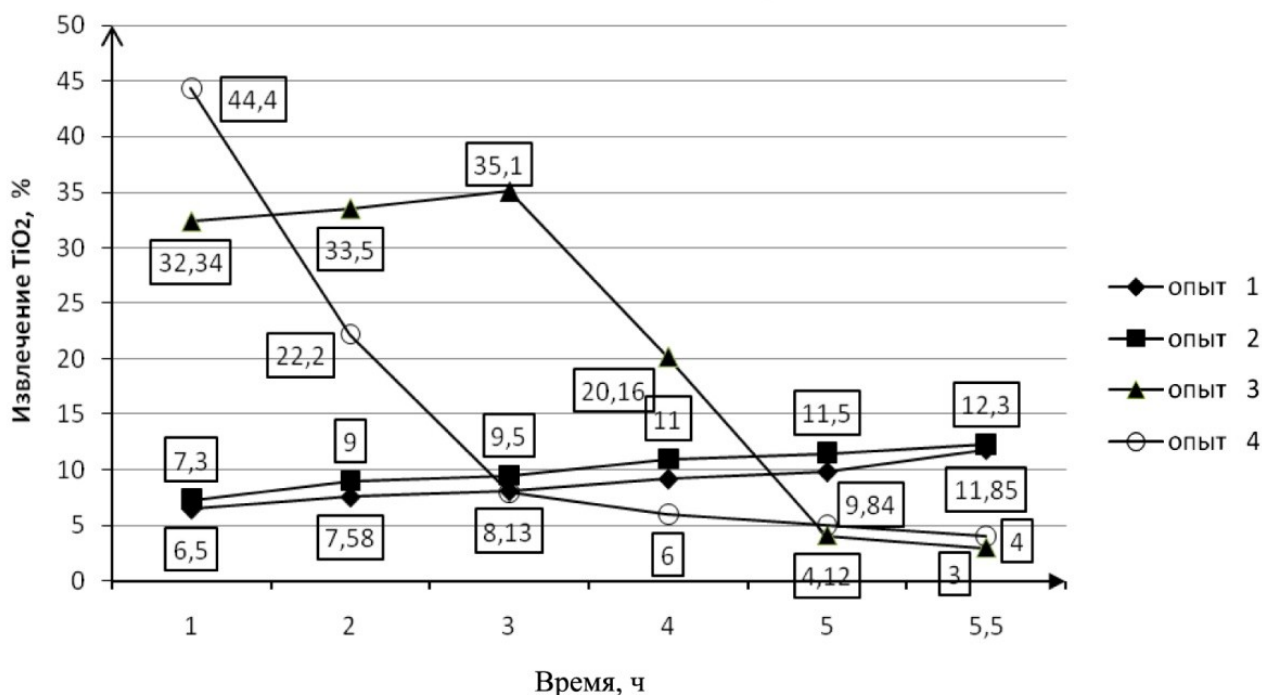
Таблица 3

Характеристика промытых и просушенных остатков после растворения ГО в серной кислоте (вскрытие перовскита в в атмосферных условиях)

Фазовый состав, мас. %	Номер опыта (см. табл. 2)			
	1	2	3	4
Рутил	47	48	0	0
Дополнительные фазы	CaSO ₄ — 47 перовскит — 6	CaSO ₄ — 48 перовскит — 4	СТМ — 100	СТМ — 100

Гидратированный осадок, формирующийся в процессе азотнокислотного разложения в условиях атмосферы, при взаимодействии с серной кислотой концентрации 700 г/л H₂SO₄ ведет себя следующим образом:

- 1) анатазная фаза диоксида титана растворяется и титан переходит в жидкую фазу, рутильная фаза более устойчива и остается без изменения (табл. 3);
- 2) параллельно идет процесс вскрытия перовскита, содержащегося в осадке (табл. 1), с образованием сульфата кальция. Остаточное содержание перовскита в осадке — 4–6 %.

Рис. 2. Извлечение титана (по TiO_2) в сернокислотную жидкую фазу

Повышение концентрации кислоты до 900 г/л H_2SO_4 и увеличение ее расхода повышает растворимость гидратированного осадка, и в раствор переходит не только анатазная часть осадка, но и рутил, разлагается, по-видимому, и перовскит, однако из-за небольшого их количества на рентгенограммах идентифицировать их присутствие не представляется возможным.

Растворимость в серной кислоте «автоклавного» ГО значительно ниже, чем растворимость ГО, полученного в условиях атмосферы. При концентрации кислоты 700 г/л в раствор переходит чуть более 20 % TiO_2 . Присутствие бифторида аммония до 0,25 мас. % практически не влияет на растворимость при продолжительности нагревания суспензии в течение 3 ч и заметно снижается при увеличении времени нагревания (рис. 3). При увеличении его расхода до 2 мас. % F к TiO_2 извлечение в жидкую фазу титана не превышает 3 % независимо от продолжительности нагревания суспензии, по-видимому, за счет связывания титана с формированием фтортитановой фазы (табл. 4).

Таблица 4

Характеристика промытых и просушенных остатков
после растворения титансодержащего продукта в серной кислоте

Фазовый состав, %	Опыт 5	Опыт 6	Опыт 7
Рутил	91	94	94
Анализ	9	6	6

Повышение концентрации кислоты до 900 г/л приводит к образованию осадка, по данным РФА состоящего из 70 % рутила и 30% СТМ. Образование осадка начинается через 3 ч после кипения раствора, при этом выход TiO_2 составляет лишь 10 %.

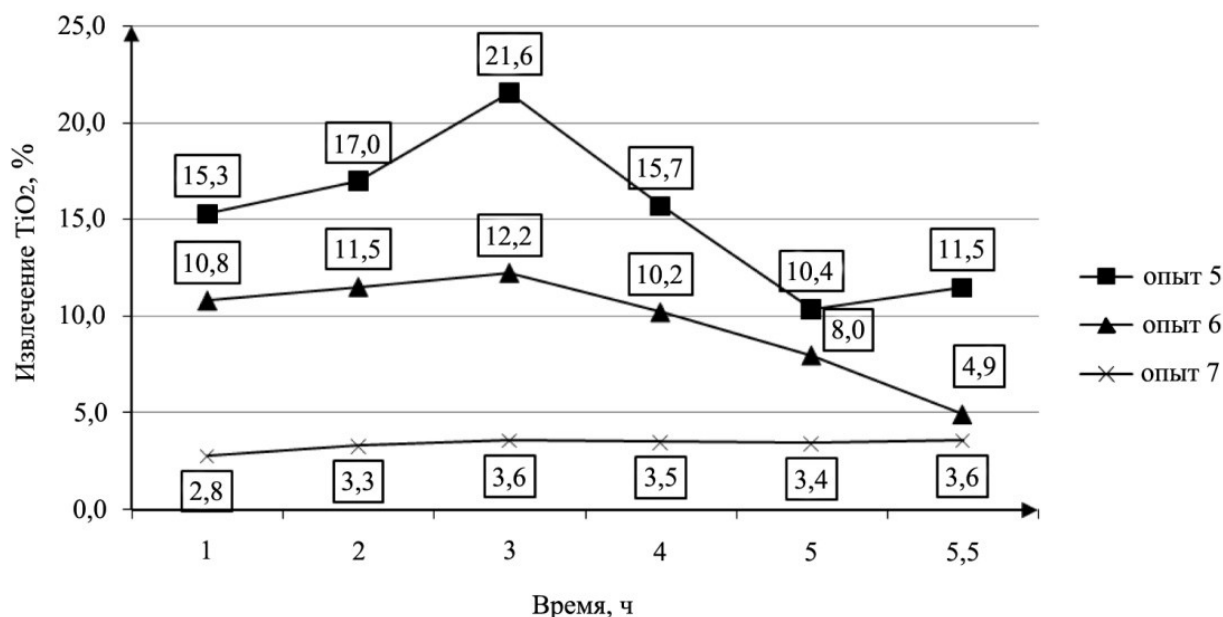


Рис. 3. Влияние добавки бифторида аммония (H_2SO_4 — 700 г/л) на растворимость «автоклавного» ГО в H_2SO_4

Выводы

1. В ходе работы установлено, что полученный в результате азотнокислотной переработки перовскитового концентрата в атмосферных и автоклавных условиях гидратный осадок может использоваться для получения технических марок TiO_2 , не содержащих жестких требований по содержанию примесей, а также может использоваться в качестве присадок в металлургии.

2. Для улучшения качества конечного продукта требуется корректировка условий вскрытия перовскитового концентрата. В условиях атмосферного способа вскрытия необходима более длительная обработка перовскитового концентрата или следует уменьшить концентрацию исходной азотной кислоты. В случае автоклавного способа требуется подбор условий, способствующих образованию рутильной модификации TiO_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Калинин В. Т., Николаев А.И., Захаров В. И. Гидрометаллургическая переработка нетрадиционного титаноредкометалльного и алюмосиликатного сырья. Апатиты: КНЦ РАН, 1999. 225 с. 2. Перовскитовый концентрат — перспективное нетрадиционное сырье для производства титановой и редкометалльной продукции / А. И. Николаев [и др.] // Комплексное использование минерального сырья. 2015. № 2. С. 26–34.

Сведения об авторах

Киселев Юрий Геннадьевич — инженер Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. Тананаева КНЦ РАН

Щукина Екатерина Сергеевна — научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. Тананаева КНЦ РАН

E-mail: shuki_es@chemy.kolasc.net.ru

Author Affiliation

Yuri G. Kiselev — Engineer at the I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS

Ekaterina S. Shchukina — Researcher at the I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS

E-mail: shuki_es@chemy.kolasc.net.ru

Библиографическое описание статьи

Киселев, Ю. Г. Растворимость гидратного продукта, полученного при азотнокислотной обработке перовскита, в серной кислоте / *Ю. Г. Киселев, Е. С. Щукина* // Вестник Кольского научного центра РАН. — 2017. — № 2 (9). — С. 81–86.

Reference

Kiselev Yuri G., Shchukina Ekaterina S. The Solubility of the Hydrated Product Obtained by Perovskite Nitric Acid Treatment in Sulfuric Acid. *Herald of the Kola Science Centre of the RAS*, 2017, vol. 2 (9), pp. 81–86. (In Russ.).

УДК 544.652:546.34/.882/.21

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ УВЕЛИЧЕНИЯ СПОНТАННОЙ УНИПОЛЯРНОСТИ В ИСХОДНО ПОЛИДОМЕННЫХ СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИНКОМ КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ

М. Н. Палатников, О. В. Макарова, Д. В. Иваненко

ФГБУН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И. В. Тананаева КНЦ РАН

Аннотация

В исходно полидоменных кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$, легированных в области «пороговых» концентраций примеси $\sim 4,5\text{--}4,7$ мол. %, в результате высокотемпературных измерений и высокотемпературного отжига в закороченном состоянии обнаружено возникновение существенной спонтанной униполярности. Эффект существенного увеличения спонтанной униполярности сопровождается проявлением выраженной низкочастотной диэлектрической дисперсии и скачкообразными аномалиями на температурных зависимостях проводимости и диэлектрической проницаемости. При этом величина пьезомодуля d_{333} возрастает до значений, близких к максимальным значениям, приводимым в справочной литературе для монодоменизированных номинально чистых кристаллов LiNbO_3 .

Ключевые слова:

кристалл ниобата лития, легирование, проводимость, диэлектрическая проницаемость, униполярность, пьезомодуль.

RESEARCH OF RISING PROCESSES IN SPONTANEOUS UNIPOLARITY IN ORIGINALLY POLYDOMAIN STRONGLY ZINC DOPED LITHIUM NIOBATE CRYSTALS

Mikhail N. Palatnikov, Olga V. Makarova, Dmitry V. Ivanenko

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw
Materials of the KSC of the RAS

Abstract

Appearance of high spontaneous unipolarity has been detected in originally polydomain $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ crystals doped with “threshold” concentrations of the dopant $\sim 4,5\text{--}4,7$ mol % as a result of high-temperature measurements and high-temperature annealing in shortened state. Effect of rise in spontaneous unipolarity is accompanied by appearance of pronounced low-frequency dielectric dispersion and jump-like anomalies on temperature dependences of conductivity and permittivity. At this, the piezomodulus d_{333} rises to the values close to the maximum one, available from the literature for nominally pure LiNbO_3 crystals brought to single domain state.

Keywords:

lithium niobate crystal, doping, conductivity, permittivity, unipolarity, piezomodulus.

Введение

Кристалл ниобата лития является уникальным материалом, широко используемым в интегральной и нелинейной оптике, оптоэлектронике, лазерной технике, акустооптике и акустоэлектронике [1–5]. Интерес к сильно легированным оксидом цинка кристаллам ниобата лития обусловлен их высокой устойчивостью к оптическому повреждению и возможностью

создания оптических преобразователей на периодически поляризованных структурах. Однако при росте таких кристаллов формируются полярные кластеры, образованные локализованными вдоль полярной оси примесными и собственными антиструктурными дефектами, что заметно сказывается на их доменной структуре, проводимости и диэлектрических свойствах.

Целью настоящей работы является изучение электрофизических свойств исходно полидоменных сильно легированных оксидом цинка кристаллов ниобата лития ($\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$).

Настоящая работа является продолжением системно проводимых в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН исследований по созданию и изучению свойств перспективных материалов для акусто- и оптоэлектроники на основе ниобата лития.

Методика эксперимента

Для выращивания сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ использовали гранулированную шихту с высокой ($\sim 3,4 \text{ г/см}^3$) насыпной плотностью. Шихта получена тщательным смешением Nb_2O_5 , ZnO , Li_2CO_3 с последующим высокотемпературным синтезом-грануляцией [3]. Отношение $\text{Li}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5 \approx 0,945$ в исходной смеси соответствовало составу конгруэнтного плавления (рис. 1).

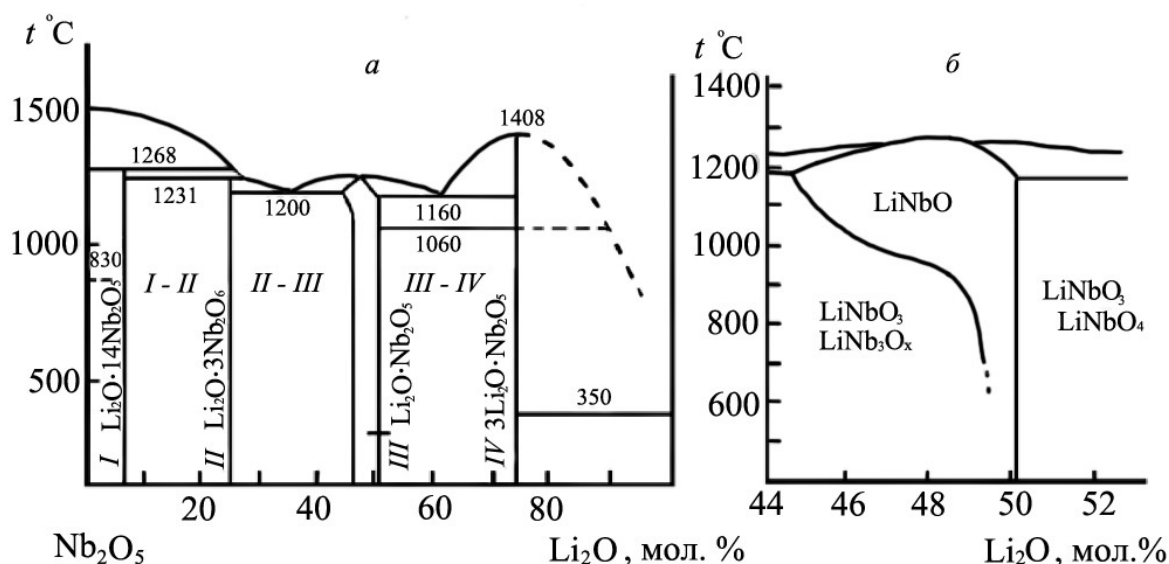


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ (а) и ее фрагмент (б)

Рост кристаллов проводили в направлении (001) методом Чохральского из Pt-тиглей в воздушной атмосфере на ростовых установках индукционного типа. Конструкция теплового узла и температурный градиент в тепловой зоне выращивания кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ представлены на рис. 2. Более подробно режимы выращивания кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ приведены в работе [6]. С целью снятия термоупругих напряжений все выращенные кристаллы подвергались термической обработке при температуре 1473 К в течение 24 ч. Концентрация цинка в кристалле, определенная методом атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре Shimadzu ICPS-9000, составляла $\sim 4,5\text{--}4,7$ мол. % ZnO .

Исследования диэлектрических свойств и проводимости кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ проведены с использованием двухэлектродной измерительной ячейки зажимного типа (диапазон частот 20 Гц — 1 МГц). Для проведения исследований использовался измеритель импеданса Solartron 1260. На подготовленные поверхности образцов, представляющих собой

плоскопараллельные пластины с размерами $6 \times 8 \times 1$ мм z- и x-ориентации, в качестве электродов была нанесена платина методом магнетронного распыления Pt-мишени на постоянном токе в среде Ar ($p_{Ar} \approx 1 \cdot 10^{-5}$ Па) с предварительной ионной очисткой напыляемой поверхности. Держатель образцов представлял собой симметричную коаксиальную линию с плоским и игольчатым Pt-контактами на изоляторах из лейкосапфира. Точность термостатирования в диапазоне температур 290–1000 К составляла $\pm 0,1$ градуса. Измерения температуры образцов проводили с использованием дифференциальной хромель/алюмелевой термопары с индивидуальной градуировкой по реперным точкам стандарта МПТШ-90. Опорный спай термопары стабилизировали тающим льдом. Э. д. с. термопары измеряли универсальным вольтметром В7-78/1 с погрешностью $\pm 0,5$ мкВ.

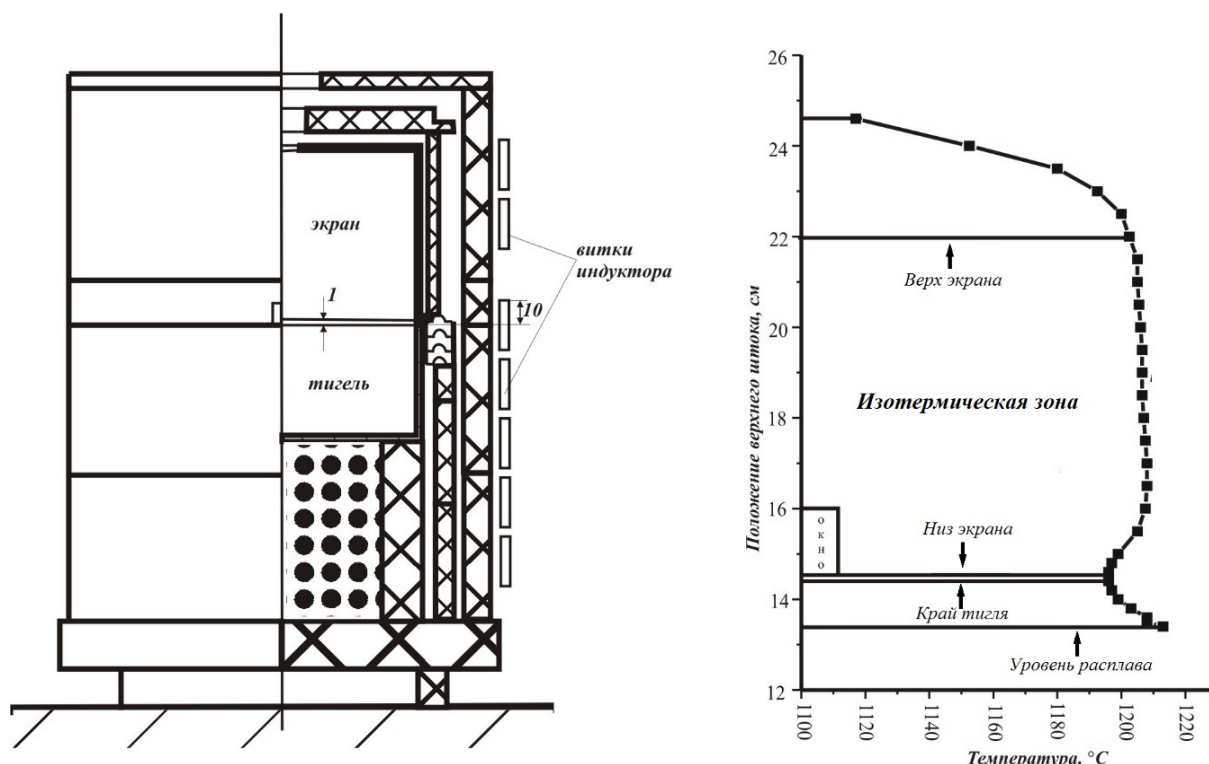


Рис. 2. Конструкция теплового узла и температурный градиент в тепловой зоне выращивания кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$

Значения пьезоэлектрического модуля d_{333} получены прямыми измерениями поляризационного заряда, возникающего при статической механической нагрузке образца заданной геометрии. Для измерения заряда использован электрометрический измеритель Keithley 6514.

Результаты и обсуждение

На рис. 3, а, приведены температурные зависимости удельной проводимости (σ) в координатах Аррениуса в соответствии с уравнением проводимости:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/RT),$$

где σ_0 — предэкспоненциальный фактор, E_a — энергия активации проводимости, R — универсальная газовая постоянная, T — температура.

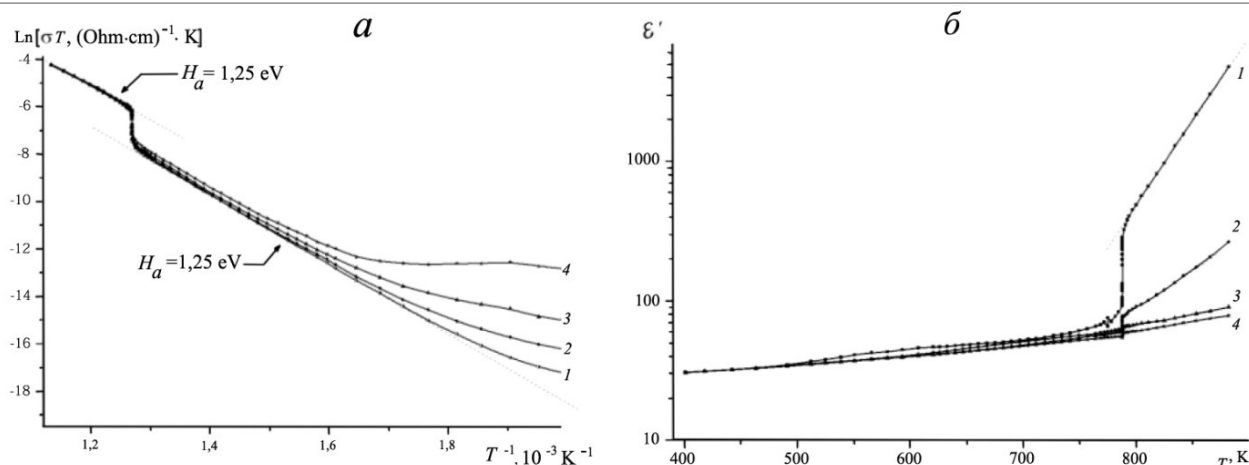


Рис. 3. Температурные зависимости удельной проводимости (а) и диэлектрической проницаемости (б) исходно полидоменных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$, измеренные на фиксированных частотах, z-ориентация:

1 — 100 Гц; 2 — 1 кГц; 3 — 10 кГц; 4 — 100 кГц

Кроме того, для исходно полидоменных образцов кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ построены температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$, измеренные на фиксированных частотах (рис. 3, б). Хотя в номинально чистых кристаллах LiNbO_3 при температуре меньше 1350 К не наблюдается фазовых переходов и не проявляется существенных аномальных особенностей в температурном поведении [4, 5], в исследованных образцах при температуре $T^* \approx 800 \pm 10$ К зафиксировано значительное скачкообразное увеличение проводимости и диэлектрической проницаемости. В широком диапазоне температур как ниже, так и выше T^* , зависимость $\sigma(T)$ следует закону Аррениуса с одним и тем же значением энthalпии активации проводимости $E_a \approx 1,25$ eV, характерным для ионной проводимости по Li^+ в структуре LiNbO_3 .

Исследована дисперсия комплексного импеданса кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (рис. 4), позволяющая выделить вклад объемной проводимости в результаты измерений, получить температурные зависимости статической удельной проводимости $\sigma_{\text{ст}}(T)$ и времени релаксации объемной проводимости образцов $\tau_V(T)$ (рис. 5), уточнить энthalпию активации проводимости H_a и рассчитать значения транспортной энthalпии H_m [7].

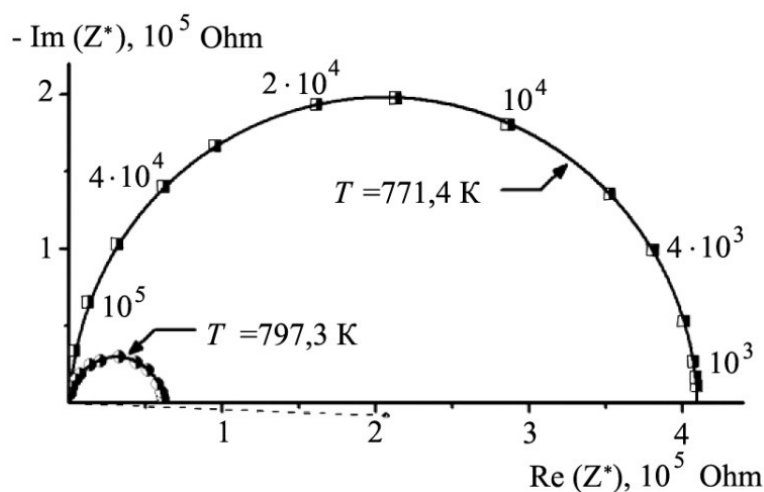


Рис. 4. Диаграммы импеданса исходно полидоменного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ при $T < T^*$ и $T > T^*$, z-ориентация. Частоты измерительного поля указаны в герцах

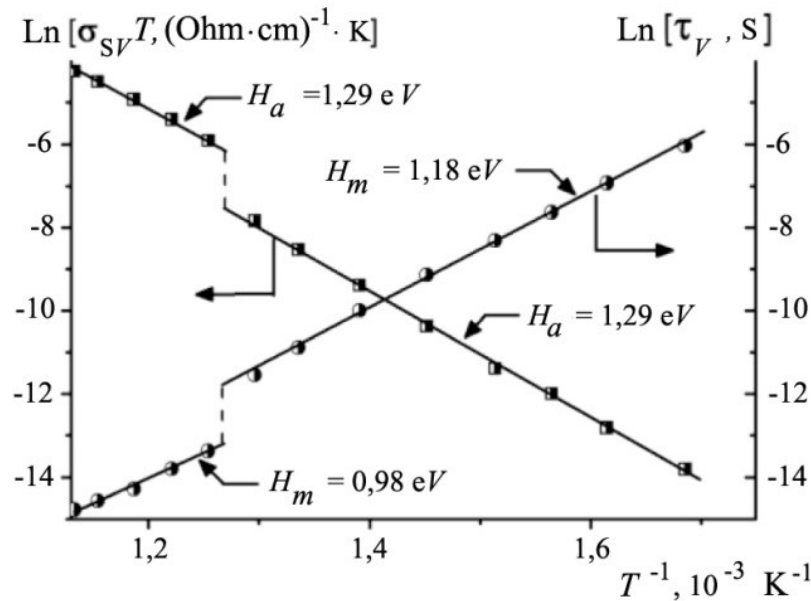


Рис. 5. Температурные зависимости объемной статической проводимости и времени релаксации исходно полидоменного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, z -ориентация

Аномальное температурное поведение проводимости кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ на фиксированных частотах (рис. 3, а) не связано с релаксационными эффектами и, по-видимому, определяется образованием дополнительных носителей заряда (ионов Li^+) и скачкообразным увеличением их подвижности при температуре T^* , что следует из зависимости $\tau_V(T)$. Поскольку при температурах $T < T^*$ и $T > T^*$ энтальпия активации проводимости не меняется, можно предположить, что проводимость обусловлена ионами Li^+ . В то же время при температуре T^* происходит изменение транспортной энтальпии H_m (рис. 5), что говорит об изменении кинетических характеристик процессов транспорта заряда.

Следует отметить, что для неполярного x -среза кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ аномального поведения зависимостей $\sigma(T)$ и $\varepsilon'(T)$ не обнаружено. Таким образом, аномальное поведение проводимости и диэлектрической проницаемости наблюдается только в полярном направлении, что может быть связано с изменениями 180-градусной доменной структуры кристаллов. Вероятно, происходит распад полярных заряженных кластеров, которые стабилизируют доменные стенки и состоят из примесного катиона в окружении собственных дефектов кристалла, поскольку катионы лития, ниобия и вакансии могут иметь положения, отличные от положения в идеальной структуре ниобата лития [1].

По-видимому, при высокой температуре и проводимости доменная структура исходно полидоменного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ не является устойчивой, при этом домены укрупняются (вплоть до размеров образца), а освобождающийся при этом заряд, связанный со стабилизировавшими доменные стенки собственными и примесными дефектами, приводит к скачкообразному увеличению проводимости. В этом случае к увеличению размеров доменов и исчезновению доменных стенок должен приводить и длительный отжиг кристалла в условиях короткого замыкания в полярном направлении.

Для проверки этой гипотезы при комнатной температуре были выполнены измерения статического пьезоэлектрического эффекта исходно полидоменного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ z -ориентации. Измеренное в статических условиях значение пьезоэлектрического модуля (в геометрии d_{333}) линейно зависит от степени униполярности (ξ) образца:

$$\xi = \frac{V^+ - V^-}{V^+ + V^-} = \frac{V^+ - V^-}{V_0},$$

где V^+ , V^- — суммарные объемы всех условно положительных и отрицательных доменов, а их сумма есть объем всего образца V_0 .

Идеально монодоменный кристаллический образец (в котором $\xi = 1$) имеет максимально возможное значение пьезомодуля $d_{333\max}$. Если же кристалл идеально полидоменный ($\xi = 0$), то $d_{333\min} = 0$. Тогда $\xi = d_{333}/d_{333\max}$, где d_{333} — измеренное значение пьезомодуля для некоторого промежуточного (частично униполярного) состояния образца. Измерения пьезоэлектрического эффекта при малой проводимости можно считать надежным и достаточно чувствительным «индикатором» изменений доменной структуры образца. Компонента поляризации P_3 пьезоэлектрического эффекта имеет вид $P_3 = d_{333} r_{33}$.

Если компонента механического напряжения r_{33} создана силой F , действующей в направлении z и равномерно распределенной по площади образца S , то умножение на площадь приводит к выражению $Q_{\Pi} = d \cdot F$, где d — пьезоэлектрический модуль d_{333} , Q_{Π} — измеренное значение поляризационного заряда, а сила F создается весом калиброванных грузов. Результаты исследования пьезоэлектрического эффекта приведены на рис. 6.

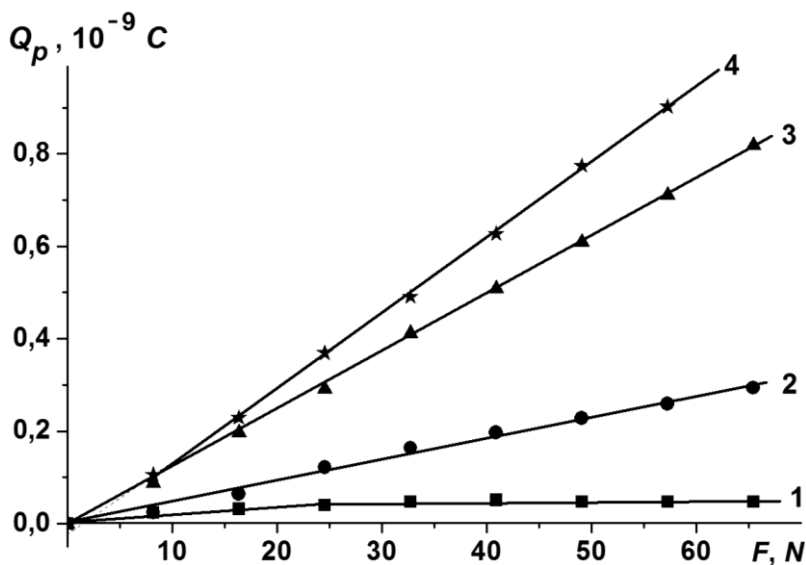


Рис. 6. Зависимости поляризационного заряда от силы, действующей нормально поверхности $\langle 001 \rangle$ исходно полидоменного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ z -ориентации:

1 — исходный кристалл, $d_{333} \approx 0$; 2 — кристалл после температурных измерений в интервале 400–900 К $d_{333} \approx 4,6 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н; 3 — кристалл после монодоменизации $d_{333} \approx 12,1 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н; 4 — исходно полидоменный кристалл после отжига в условиях короткого замыкания при температуре 1120 К в течение 48 ч и температурных измерений при 400–900 К, $d_{333} = 16,2 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н

Значение d_{333} для образца кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$, прошедшего цикл температурных измерений при температуре 400–900 К и отжиг в условиях короткого замыкания при температуре 1120 К в течение 48 ч (рис. 6, кривая 4), близко к максимальным значениям, приводимым в литературе для принудительно монодоменизированных номинально чистых кристаллов LiNbO_3 [8] и превышает значение d_{333} для образца $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$, полученное после принудительной монодоменизации электрическим полем при температуре, близкой к $T_{\text{Кюри}}$,

по методике, описанной в работе [6]. В заключение следует отметить, что эффект существенного увеличения спонтанной униполярности с достижением значений d_{333} , близких к максимальным для монокристаллизированных номинально чистых кристаллов LiNbO_3 , наблюдался авторами ранее для исходно полидоменных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ [9].

Выводы

В результате высокотемпературных измерений и высокотемпературного отжига в условиях короткого замыкания в сильнолегированных (4,5–4,7 мол. % ZnO) кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}$ обнаружено существенное увеличение спонтанной униполярности. При этом значение пьезомодуля d_{333} приближалось и даже превышало значения, характерные для монокристаллизированных номинально чистых кристаллов LiNbO_3 . Эффект увеличения униполярности сопровождается проявлением выраженной низкочастотной диэлектрической дисперсии и скачкообразными аномалиями температурных зависимостей проводимости и диэлектрической проницаемости. Наличие таких аномалий может быть связано с неустойчивостью доменной структуры при высокой температуре и проводимости и распадом заряженных кластеров, стабилизирующих доменные границы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / *Н. В. Сидоров [и др.]*. М.: Наука, 2003. 255 с.
2. Пороговые концентрации в допированных цинком кристаллах ниобата лития и их структурная обусловленность / *Т. С. Черная [и др.]* // Кристаллография. 2008. Т. 53, № 4. С. 612–617.
3. *Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Калинин В. Т.* Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала: синтез, исследование структурного упорядочения и физических характеристик. 2-е изд. СПб.: Наука, 2002. 302 с.
4. *Кузьминов Ю. С.* Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
5. *Кузьминов Ю. С.* Ниобат и танталат лития — материалы для нелинейной оптики. М.: Наука, 1975. 223 с.
6. Выращивание сильнолегированных кристаллов $\text{LiNbO}_3<\text{Zn}>$ / *М. Н. Палатников [и др.]* // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, № 4. С. 428–432.
7. *Хладик Дж.* Физика электролитов. М.: Мир, 1978. 556 с.
8. Справочник: Акустические кристаллы / под ред. М. П. Шаскольской. М.: Наука, 1982. 632 с.
9. Аномальный рост униполярности в легированных кристаллах ниобата лития в области температур 300–400 К / *М. Н. Палатников [и др.]* // Физика твердого тела. 2000. Т. 42, вып. 8. С. 1456–1464.

Сведения об авторах

Палатников Михаил Николаевич — доктор технических наук, заведующий лабораторией Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН

E-mail: palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

Макарова Ольга Викторовна — кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН

E-mail: makarova@chemy.kolasc.net.ru

Иваненко Дмитрий Владимирович — аспирант, и. о. младшего научного сотрудника Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН

E-mail: dviv89@yandex.ru

Author Affiliation

Mikhail N. Palatnikov — Dr. Sci. (Engineering), Head of Laboratory at the I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS

E-mail: palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

Olga V. Makarova — PhD (Engineering), Senior Researcher at the I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS

E-mail: makarova@chemy.kolasc.net.ru

Dmitry V. Ivanenko — Postgraduate, Acting Junior Researcher at the I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS

E-mail: dviv89@yandex.ru

Библиографическое описание статьи

Палатников, М. Н. Исследование процессов увеличения спонтанной униполярности в исходно полидоменных сильно легированных цинком кристаллах ниобата лития / *М. Н. Палатников, О. В. Макарова, Д. В. Иваненко* // Вестник Кольского научного центра РАН. — 2017. — № 2 (9). — С. 87–94.

Reference

Palatnikov Mikhail N., Makarova Olga V., Ivanenko Dmitry V. Research of Rising Processes in Spontaneous Unipolarity in Originally Polydomain Strongly Zinc Doped Lithium Niobate Crystals. *Herald of the Kola Science Centre of the RAS*, 2017, vol. 2 (9), pp. 87–94. (In Russ.).

УДК 621.039 (470.21)

КОЛЬСКАЯ АЭС, ЕЕ РОЛЬ В ЭНЕРГЕТИКЕ КОЛЬСКО-КАРЕЛЬСКОГО РЕГИОНА, ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

А. И. Фуртаев¹, В. А. Минин¹, М. Ю. Якимов²

¹Центр физико-технических проблем энергетики Севера КНЦ РАН

²Филиал АО «Концерн Росэнергоатом» «Кольская атомная станция»

Аннотация

Подчеркивается важность Кольской АЭС для энергосистем Мурманской обл. и Республики Карелия. Показан положительный опыт эксплуатации, накопленный за все время ее существования. Отмечается высокая квалификация персонала, сохранение обоснованных консервативных подходов в работе, непрерывный процесс усовершенствования методов производства и эксплуатационного оборудования ради повышения общей безопасности и эффективности станции, как потенциально опасного ядерного объекта и как базового источника электроэнергии в энергосистеме. Продemonстрированы основные направления дальнейшего рационального развития атомной энергетики региона: продление сроков эксплуатации действующих энергоблоков АЭС, разработка проектов замещающих мощностей на площадке Кольской АЭС-2.

Ключевые слова:

Кольская АЭС, Мурманская обл., атомная энергетика, Кольская и Карельская энергосистемы, перспективы развития атомной энергетики.

KOLA NPP, ITS POSITION IN THE KOLA-KARELIA REGION ENERGY SYSTEM, THE DEVELOPMENT PROSPECTS

Alexey I. Furtaev¹, Valery A. Minin¹, Michail Y. Yakimov²

¹Center of Physical and Technological Problems of Energetics in Northern Areas of KSC of the RAS

²Kola NPP

Abstract

The article gives the description of the Kola NPP importance for Murmansk region and Republic of Karelia. It shows positive experience of exploitation, which have been accumulated for all the time of its existence. There have been noted high qualification of the personnel, preservation of reasonable conservative approaches in work, continuous process of improvements in production methods and operational equipment, for the sake of the station general safety increase as a potentially dangerous nuclear facility and its efficiency as a basic source of electric power in the energy system. The main directions of further rational development of the region nuclear power industry are demonstrated, namely prolongation of the operating life of the existing power units of the NPP, the development of the replacement substation projects at the site of the Kola NPP-2.

Keywords:

Kola NPP, Murmansk region, nuclear power industry, Kola and Karelia energy systems, the development prospects of the nuclear power industry.



Введение

Кольская АЭС — одна из первых отечественных крупных промышленных электростанций с серийными водо-водяными энергетическими реакторами ВВЭР-440. Для энергетической системы Мурманской обл. и Республики Карелия она является основным производителем

электроэнергии. В административном отношении площадка Кольской АЭС расположена на землях, подведомственных Полярнозоринскому муниципальному образованию Мурманской обл. Атомная электростанция размещена на полуострове, отделяющем Иокостровскую Имандру от Бабинской Имандры на расстоянии 35 км севернее г. Кандалакша. Примерно в 11 км от нее расположен город энергетиков Полярные Зори. Станция введена в эксплуатацию в период с 1973 по 1984 гг. в составе четырех энергоблоков водо-водяного энергетического реактора (ВВЭР) мощностью 440 МВт каждый.

Все энергоблоки имеют лицензии на эксплуатацию в течение продленного срока службы. Энергоблоки 1-й и 2-й (ВВЭР-440 (В-230)) введены в эксплуатацию в 1973 и 1974 гг. соответственно, энергоблоки 3-й и 4-й (ВВЭР-440 (В-213)) — в 1981 и 1984 гг.

В Мурманской обл. основная часть электроэнергии производится на Кольской АЭС и 17 гидроэлектростанциях (рис. 1). Подобного сочетания генерации электроэнергии за счет совместной работы гидростанций и АЭС нет нигде среди других субъектов РФ, что делает Мурманскую обл. уникальной, к сожалению, таковыми же становятся и проблемы энергоснабжения, периодически возникающие в ней.



Рис. 1. Распределение установленных мощностей электростанций Мурманской обл. по типам электростанций:

1 — Кольская АЭС; 2 — ГЭС; 3 — ГЭС; 4 — блок-станции

«Соглашение о взаимодействии» по развитию электроэнергетики Мурманской обл. было подписано 9 ноября 2007 г. Документ предусматривал реализацию комплексной программы, направленной на обеспечение надежного энергоснабжения потребителей и предупреждение дефицита мощности в ключевых районах Мурманской обл., на поддержание на должном техническом уровне работы всех ГЭС и повышение эффективности использования гидроресурсов путем реконструкции ГЭС [2].

В 2015 г. проект по модернизации Верхне-Тулумской ГЭС был определен в число приоритетных инвестиционных проектов компании. На станции установлено 4 гидроагрегата мощностью 268 МВт. Главными задачами модернизации являются замена устаревшего оборудования и повышение эксплуатационной надежности с учетом требований к режимам работы ГЭС.

Эффекты от модернизации:

- повышение надежности работы ГЭС и энергоснабжения потребителей;
- увеличение электрической мощности;
- повышение коэффициента полезного действия гидроагрегатов;
- улучшение экологичности работы оборудования.

Работы по реконструкции водосброса Нижне-Тулумской ГЭС осуществляются в целях повышения надежности и прочности гидротехнических сооружений, обеспечения безопасной эксплуатации плотины. Это будет достигнуто за счет поэтапной замены всех элементов водосброса. Сроки проекта: 2015–2019 гг.

Ожидаемые эффекты:

- бесперебойная работа гидроэлектростанции;
- гарантия сохранности гидросооружений;
- повышение безопасной эксплуатации водосброса;
- соблюдение современных экологических требований и стандартов.

Были проведены: замена несущих конструкций мостового перехода, обновление гидромеханического оборудования (аварийных щитов и затворов водосброса), реконструкция подстанции (обеспечивает энергоснабжение водосброса) и установка нового грузоподъемного механизма [3].

Электростанции Кольской АЭС, производящие самую дешевую электроэнергию в ОЭС Северо-Запада, надежно и эффективно обеспечивают не только всю потребность в электроэнергии области, но и часть спроса на электроэнергию приграничных районов Норвегии и Финляндии. Существенная доля производимой в Кольской АЭС электроэнергии (порядка 25 %) передается по Северному транзиту в Карелию [1].

Динамика производства электроэнергии Кольской АЭС

Представленная в табл. 1 динамика выработки показывает, что станция работает стабильно, производя ежегодно около 10 млрд кВт·ч. Из табл. 1 можно также узнать о том, что в конце 1980-х гг. выработка приближалась к 13 млрд кВт·ч.

В осенне-зимний период (ОЗП) в работе находятся все четыре энергоблока КоАЭС. Средняя нагрузка станции в этот период составляет порядка 1500 МВт. Таким образом, с учетом падения располагаемой мощности ГЭС в зимний период, вывод из эксплуатации хотя бы одного энергоблока приводит к энергодефициту в Кольской энергосистеме в ОЗП. Располагаемая выработка АЭС с учетом продления срока эксплуатации (ПСЭ) и повышения мощности 3-го и 4-го блоков составляет 14,00 млрд кВт·ч. В 2017 г. планируется достичь 10,21 млрд кВт·ч.

Таблица 1

Динамика выработки электроэнергии Кольской АЭС

Годы	1987	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017 (план)
Q , млрд кВт·ч	12,79	9,89	10,67	10,55	9,95	10,36	10,36	9,84	10,21

В последние годы в регионе растет объем перетока электроэнергии в Карелию (рост на 12,2 % в 2016 г. по отношению к 2015 г.). Рост перетока, как и рост промышленного производства в Мурманской обл., позволяет дозагрузить свободные мощности Кольской АЭС и повысить эффективность ее работы. Поэтому крайне важна поддержка реализации энергоемких инвестиционных проектов в Карело-Кольском регионе на всех уровнях.

В холодном резерве на АЭС практически всегда находится один турбогенератор (220 МВт), работа остального оборудования зависит от режимных условий, задаваемых ОАО «СО ЕЭС». Имеются диспетчерские ограничения по выработке электроэнергии Кольской АЭС в весенне-летний период в связи с паводковой ситуацией и необходимостью дополнительной загрузки ГЭС филиала «Кольский» АО «ТГК-1».

Из данных табл. 2 видно, что в начале 2017 г. Кольской АЭС уже удалось превзойти запланированную выработку, что очень важно для ОЗП, характеризующегося максимальной загрузкой в году. Невыполнение задания по выработке электроэнергии связано с диспетчерскими ограничениями.

Таблица 2

Основные технико-экономические показатели работы Кольской АЭС

Показатель	2016 г. (план/факт)	Январь-февраль 2017 г. (план/факт)
Выработка электроэнергии, млрд кВт·ч	10,505/9,837	2,048/2,121
% от задания ФСТ	93,65	103,57
Отпуск электроэнергии, млрд кВт·ч	9,472/8,911	1,8360/1,9194
% от задания ФСТ	94,08	104,54
КИУМ, %	67,95/63,63	82,18/85,11
Расход электроэнергии на собственное потребление, млрд кВт·ч (%)	926,5 (9,42)	201,6 (9,51)
расход на СН	699,7 (7,11)	144,3 (6,80)
расход на производственные нужды	226,8 (2,31)	57,3 (2,70)
Условная недовыработка электроэнергии по диспетчерским ограничениям, млрд кВт·ч	2,939	0,344

Культура безопасности

Благодаря хорошо организованной эксплуатации все оборудование станции находится в работоспособном состоянии и соответствует техническим требованиям. По состоянию на март 2017 г. на Кольской АЭС работают 2163 человека. На рис. 2 показан состав персонала в представленных категориях.



Рис. 2. Количественный состав персонала (всего) и промышленно-производственный персонал

Все системы сложного технического комплекса, каким является современная ЯЭУ, становятся взаимосвязанными только благодаря наличию такого основного звена, как человек. Аварии на АЭС показали, к каким тяжелым последствиям могут приводить ошибки персонала. В настоящее время общепризнано, что исключительно важная роль по обеспечению безопасности принадлежит персоналу АЭС, который осуществляет контроль эксплуатации и не допускает отклонений от нормального хода процесса. От уровня культуры безопасности персонала зависят и индивидуальные дозы облучения персонала. В табл. 3 представлена динамика суммарных доз за последние 7 лет.

Таблица 3

Коллективная доза Кольской АЭС, чел.-Зв

Годы	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Персонал АЭС	1,8	1,36	1,87	1,58	1,44	1,35	1,4
Командированные	0,85	0,55	10,4	1,15	1,08	1,23	0,88

Радиационная безопасность

На данный момент состояние радиационной безопасности на Кольской АЭС характеризуется исключительно положительно именно благодаря надлежащему уровню подготовки персонала. Отсутствуют инциденты, сопровождавшиеся радиационными последствиями. Не отмечено случаев индивидуальных доз облучения более 18 мЗв, активность выбросов/сбросов АЭС не превышает допустимых значений. На рис. 3 изображена динамика одного из важнейших критериев безопасности станции — радиоактивности окружающего приземного воздуха. Отталкиваясь от того, насколько велико радиационное воздействие на окружающую среду, на прилегающей к станции территории, а также за ее пределами, и определяется уровень безопасности такого важного ядерного объекта, как АЭС.

В ходе внутристанционных международных проверок радиационной безопасности Кольской АЭС непрерывно совершенствуется применяемая система контроля сбросов/выбросов радиоактивных веществ со станции. Применяется более совершенный тип программы мониторинга, ее масштаб и объем, при этом программы периодически пересматриваются в целях гарантии того, что измерения по-прежнему соответствуют своей цели и что не были пропущены никакие важные пути облучения.

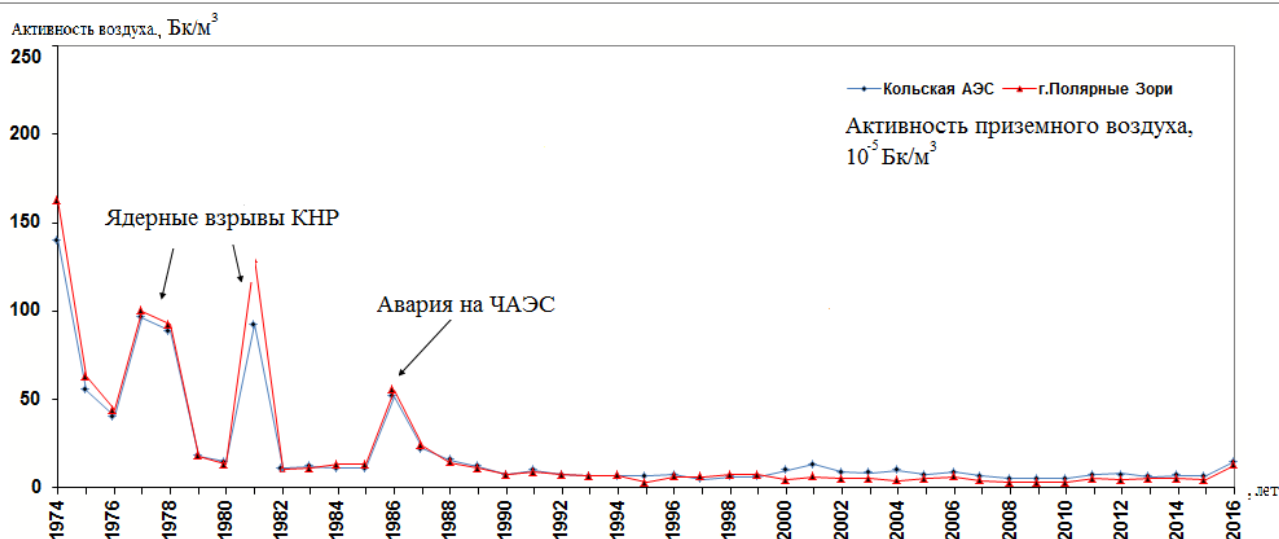


Рис. 3. Радиационное воздействие Кольской АЭС на окружающую среду

Сокращение жидких радиоактивных отходов

В качестве хорошей практики на Кольской АЭС была введена передовая технология очистки кубовых остатков от радионуклидов. В составе комплекса переработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) станции внедрена система очистки кубовых остатков от радионуклидов. В основе процесса лежат процессы разделения радионуклидов Co60 и Cs134, 137 и последующей ионно-селективной очистки. Для этого применяется специальный ферроцианидный сорбент. Преимущества процесса, разработанного станцией:

- ионно-селективная очистка дает значительный коэффициент сокращения объема радиоактивных отходов (суммарный эффективный коэффициент сокращения объема более 100) в отличие от традиционных методов;
- разработан специальный фильтр-контейнер, в котором размещен ионоселективный сорбент, позволяющий избежать дозоемких операций;
- конечным продуктом переработки кубового остатка является отвержденный солевой продукт, не относящийся к категории «радиоактивные отходы»;
- технологические среды возвращаются в процесс: конденсат вторичного пара используется для промывки оборудования и создания слоя воды (вместе с трапными водами) для растворения солевых отложений.

Внедренная технология значительно снижает объемы радиоактивных отходов и предусматривает их упаковку в специальный тип контейнеров, пригодных для длительного безопасного хранения, транспортировки и последующего окончательного захоронения. Эффективность работы над сокращением ЖРО имеет, помимо очевидных экологических положительных эффектов, еще и благоприятные экономические выгоды (табл. 4). Производительность комплекса переработки ЖРО (КП ЖРО) превышает скорость образования жидких радиоактивных отходов при эксплуатации АЭС.

Кольская АЭС не останавливается на достигнутых результатах. Сейчас на станции совместно с ИХТРЭМС КНЦ РАН ведутся работы по внедрению на КП ЖРО технологии выделения борной кислоты из продуктов переработки кубового остатка и уже полученного солевого плава с целью ее повторного использования в технологическом процессе и снижения эксплуатационных затрат.

Результаты работы комплекса переработки ЖРО (сокращение РАО)

Годы	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Количество солей в емкостях кубового остатка, тыс. т	6,19	6,06	5,84	5,68	5,53	5,36	5,21

Для того чтобы энергоблоки Кольской АЭС соответствовали всем необходимым и современным требованиям отраслевых, а также мировых стандартов по безопасности в области использования атомной энергии, на АЭС в плановом порядке реализуются мероприятия по модернизации оборудования и повышению его безопасности, продлению сроков эксплуатации энергоблоков.

Достигнутые результаты получили высокую оценку со стороны как международных организаций (миссия OSART МАГАТЭ, партнерские проверки WANO), так и надзорных органов РФ (Ростехнадзор, МЧС России). В качестве примера представлено сравнение данных 1992 и 2012 гг. по вероятностям повреждения самой важной части реактора — активной зоны (табл. 5).

Таблица 5

Повышение безопасности Кольской АЭС

Год	Вероятность повреждения активной зоны реактора			
	Блок 1	Блок 2	Блок 3	Блок 4
1992	1,24E-03	1,23E-03	7,96E-05	1,28E-04
2012	8,62E-06	8,58 E-06	8,32 E-06*	7,46 E-06

*Данные за 2014 г.

Отмеченный прогресс достигается не только благодаря квалификации персонала, что, безусловно, самое важное при эксплуатации, но также за счет работоспособности и своевременной модернизации используемого оборудования. Другими словами, снижение вероятности повреждения активной зоны реактора свидетельствует об эффективности реализованных мер по реконструкции и повышению безопасности.

На энергоблоках Кольской АЭС в 2011–2014 гг. были проведены системные мероприятия по противодействию экстремальным внешним воздействиям. Выполнены различные стресс-тесты вместе с отчетом о проведении анализа безопасности. Эти мероприятия дополнили ранее имевшиеся средства управления запроектной аварией (ЗПА): ДСАП ПГ (дополнительная система аварийной подпитки парогенератора), ПАДГС (передвижная аварийная дизель-генераторная станция). Для смягчения последствий ЗПА, вызванных природными и/или техногенными факторами, приобретена противоаварийная техника:

- передвижные дизель-генераторные установки мощностью 2,0 МВт (3 шт.);
- передвижные дизель-генераторные установки мощностью 0,2 МВт (4 шт.);
- мотопомпы различной производительности (12 шт.);
- передвижные насосные установки (ПНУ) 65-560 (4 шт.).

Продление срока эксплуатации

Как упоминалось ранее, Кольская АЭС обеспечивает более половины потребности в электроэнергии Мурманской обл. и около 40 % Республики Карелия. Таким образом, гарантия бесперебойного и надежного электроснабжения этих двух северных регионов до недавнего времени находилась в зависимом положении от принятия решений по продлению сроков эксплуатации энергоблоков Кольской АЭС и сохранения ее эффективного функционирования, что крайне важно с точки зрения экономической и социальной составляющих в жизни регионов.

Продление сроков эксплуатации энергоблоков Кольской АЭС до 50–60 лет вписывается в общемировую практику. В США на текущий момент продлены до 60 лет сроки эксплуатации 83 из 104 действующих энергоблоков. В течение 40 и более лет атомные энергоблоки эксплуатируются во Франции, Швейцарии, Бельгии и других странах.

С 1977 г. в Финляндии эксплуатируется АЭС «Ловииза» с реакторами ВВЭР-440, аналогичными установленным на Кольской АЭС. Срок эксплуатации данной АЭС, признанной одной из самых безопасных и эффективных в мире, в настоящий момент составляет 50 лет. В Институте энерготехники IFE (г. Халден, Норвегия) с 1958 г. (более 57 лет) эксплуатируется исследовательский реактор, при этом действующая программа испытаний подразумевает работу реактора еще как минимум 3 года.

Все вышеперечисленные примеры могут являться косвенным обоснованием продления сроков эксплуатации находящихся в удовлетворительном состоянии атомных энергоблоков в РФ, а в нашем случае — Кольской АЭС.

Сам процесс продления срока эксплуатации подразделяется на следующие этапы:

- I этап — оценка технической возможности, безопасности и экономической целесообразности ПСЭ — формирование инвестиционного проекта (ИП) ПСЭ энергоблока;
- II этап — подготовка энергоблока к дополнительному сроку эксплуатации (ДСЭ) — реализация ИП ПСЭ;
- III этап — обеспечение безопасности в период ДСЭ.

В настоящее время обоснована возможность продления сроков эксплуатации 1-го и 2-го энергоблоков до 60 лет, т. е. до 2033 и 2034 гг. соответственно. Ведутся работы по реализации инвестиционных проектов ПСЭ данных энергоблоков, после чего планируется получение новых лицензий на эксплуатацию до 2033 и 2034 гг. соответственно. Ранее срок эксплуатации 1-го и 2-го энергоблоков уже продлевался на 15 лет. Таким образом, это будет второе по счету продление срока эксплуатации блоков 1 и 2.

В свою очередь, сроки эксплуатации 3-го и 4-го энергоблоков продлены на 25 лет до 2036 и 2039 гг. соответственно. Разница в сроках продления блоков объясняется тем, что 3-й и 4-й были построены на 8–10 лет позже 1-го и 2-го и, более того, по другому проекту (В-213), который превосходит по своим техническим и характеристикам безопасности проект первых двух (В-230). При конструировании, проектировании и изготовлении оборудования, предусмотренного проектом В-213, использовались консервативные подходы, а основной акцент делался на обеспечение безопасности за счет запасов прочности основного оборудования и эксплуатационной надежности в сравнении с проектом В-230. В планах продление сроков эксплуатации 3-го и 4-го энергоблоков еще на 5 лет.

Затраты на реализацию инвестиционных проектов продления сроков эксплуатации 1-го и 2-го энергоблоков включены в Инвестиционную программу АО «Концерн Росэнергоатом» на 2017–2019 гг., которая утверждена Министерством энергетики Российской Федерации.

В целом с учетом того, что сроки эксплуатации 3-го и 4-го энергоблоков Кольской АЭС продлены до 2036 и 2039 гг. соответственно, действующая Кольская АЭС в ближайшие два десятилетия останется гарантом энергобезопасности Мурманской обл.

Вместе с тем, для обеспечения и повышения экономической эффективности инвестиционных проектов ПСЭ 1-го и 2-го энергоблоков, зависящей, прежде всего, от роста уровня электропотребления в регионе в среднесрочной перспективе, крайне важно обеспечить развитие существующего промышленного производства и ввод новых объектов.

Строительство замещающих мощностей

Учитывая особенности структуры Кольской энергосистемы, а также приостановленное с 2012 г. решение по реализации Штокмановского проекта и прогноз умеренного роста энергопотребления Кольской и Карельской ЭС, становится очевидно, что наиболее оптимальным вариантом замещения энергоблоков Кольской АЭС, эксплуатация которых далее не сможет быть продлена, являются энергоблоки с единичной установленной мощностью около 600 МВт.

В соответствии с Решением НТС ОАО «Концерн Росэнергоатом» от 09.04.2013 по вопросу «Сравнительный анализ технико-экономических характеристик двухблочных АЭС и АТЭС средней мощности» на приоритетной площадке Кольской АЭС-2 возможно размещение двухблочной АЭС с энергоблоками средней мощности ВВЭР-600 и ВБЭР-600. На основании результатов предпроектных работ был выбран оптимальный вариант АЭС с энергоблоками средней мощности. Показано, что с учетом особенностей Кольской энергосистемы, связанной с обеспечением динамической устойчивости, данные энергоблоки могут быть размещены на площадке Кольской АЭС-2 и стать референтными в линейке энергоблоков средней мощности для российского и международного рынков.

Кольская АЭС-2 предназначена для замещения действующих энергоблоков Кольской АЭС после окончания их уже продленного срока эксплуатации. Площадка станции размером 200 га расположена в 8 км к западу от г. Полярные Зори и в 9 км к юго-западу от действующей Кольской АЭС на северном побережье губы Кунчаст оз. Бабинская Имандра.

Выбранная площадка является достаточно изученной, изыскательские работы на ней проводились еще с 1988 г. и выполнены в объеме, достаточном для разработки технико-экономических материалов для разработки плана строительства двухблочной АЭС.

Генеральным директором Госкорпорации «Росатом» 01.10.2010 утверждена декларация о намерениях инвестирования в строительство 1-го и 2-го энергоблоков Кольской АЭС-2, одобренная Координационным советом по поддержке инвестиционной и инновационной деятельности в Мурманской обл. На основании этого распоряжением Правительства Мурманской обл., подписанным губернатором от 24.12.2010 № 379-РП, согласовано размещение 1-го и 2-го энергоблоков Кольской АЭС-2 на территории Мурманской обл. в границах муниципального образования г. Полярные Зори с подведомственной территорией. Размещение Кольской АЭС-2 на данной площадке одобрено решением Совета депутатов г. Полярные Зори от 10.11.2009 № 415.

В разное время на площадке Кольской АЭС-2 планировались к размещению энергоблоки следующих типов:

- 2–3 энергоблока ВВЭР-1000 (1980-е годы);
- 3–4 энергоблока ВВЭР-640 (1990-е годы);
- 4 блока ВВЭР-300 – ВВЭР-420 (2008 г.);
- 2 блока ВВЭР-1200 (2009–2011 гг.);

- 2–4 блока ВВЭР-600 или ВБЭР-600 (с 2012 г.).

Размещение на площадке Кольской АЭС-2 энергоблоков ВВЭР-1200 было связано не только с замещением энергоблоков Кольской АЭС, но и с энергоснабжением Штокмановского газоконденсатного месторождения, которое потребовало бы значительных поставок энергии от Кольской энергосистемы. В дополнение к этому ВВЭР-1200 как инновационный проект мог бы развиваться параллельно с проектом, который Госкорпорация «Росатом» реализует на Нововоронежской АЭС-2, что как нельзя кстати вписалось бы в создаваемую линейку разрабатываемых инновационных проектов АЭС большой мощности в России. Уникальный опыт эксплуатации, накапливаемый на площадке Мурманской обл., вместе опытом Нововоронежской площадки мог позволить Госкорпорации расширить собственный рынок сбыта продукции (электроэнергии, технологий), что, несомненно, крайне благотворно сказалось бы на экономике, не говоря уже о престиже и влиянии страны на мировом рынке атомной энергетики. К сожалению, с 2012 г. подобные рассуждения более не актуальны.

Строительство энергоблоков Кольской АЭС-2 предусмотрено действующими программными документами:

- Распоряжение Правительства РФ от 1 августа 2016 г. № 1634-р «О схеме территориального планирования РФ в области энергетики»;
- Генеральная схема размещения объектов электроэнергетики до 2020 г. с учетом перспективы до 2030 г., одобренной протоколом заседания Правительства РФ от 03.06.2010 № 24 (2-го энергоблока ВВЭР-1200).

Площадка Кольской АЭС-2 является единственной из включенных в схему территориального планирования, на которой возможно сооружение энергоблоков только средней мощности.

На совместном заседании НТС № 1 «Ядерные энергетические установки и атомные станции» Госкорпорации «Росатом» и НТС ОАО «Концерн Росэнергоатом» 20 мая 2015 г. было принято решение о продолжении работы по оптимизации технических решений в проектах энергоблоков средней мощности для улучшения экономических показателей АЭС в целом. Тогда же постановили увязать завершение и реализацию проекта ВБЭР-600 с формированием рыночной востребованности энергоблоков средней мощности и необходимыми сроками создания референтного энергоблока.

Вопросы о целесообразности и сроках сооружения Кольской АЭС-2 будут решаться с учетом складывающейся после 2020 г. ситуации с электропотреблением и ценами на электроэнергию в Мурманской обл. Помимо этого необходимо учесть сроки продления эксплуатации действующих энергоблоков на Кольской АЭС и возможную востребованность применения энергоблоков средней мощности в отдельных регионах Сибири и Дальнего Востока и на зарубежном рынке. Начало строительства Кольской АЭС-2, по-видимому, возможно ориентировочно после 2025 г.

Выводы

Энергоблоки 1–4 Кольской АЭС с реакторами типа ВВЭР-440 общей установленной мощностью 1760 МВт эксплуатируются в частично изолированном энергоузле на Кольском п-ове в составе ОЭС Северо-Запада. Показатели работоспособности станции (уровень подготовки персонала, характеристики безопасности), а также своевременная модернизация технологий и оборудования на станции говорят о том, что Кольская АЭС отвечает всем необходимым требованиям, предъявляемым в мире к современным АЭС, и это не раз подтверждалось многочисленными проверками МАГАТЭ.

На основании очевидной жизненной необходимости продолжения функционирования Кольской АЭС для Кольско-Карельского региона представляется вполне целесообразным принятое решение о продлении сроков эксплуатации всех действующих энергоблоков станции. С учетом результатов работ по обоснованию продления сроков эксплуатации действующих 1-го и 2-го энергоблоков Кольской АЭС и экспертной оценки прогноза увеличения энергопотребления в регионе, а также результатов работ по проектам АЭС средней мощности строительство замещающих мощностей (единичной мощностью около 600 МВт) на площадке Кольской АЭС-2 представляется вполне реализуемым проектом.

Сооружение референтного энергоблока АЭС средней мощности позволит дополнить линейку проектов Госкорпорации «Росатом» в России и за рубежом. Применение таких энергоблоков на территории РФ может быть востребовано на севере европейской части в первой ценовой зоне, а также потенциально — в отдельных регионах Сибири и Дальнего Востока.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анализ аспектов эксплуатации Кольской АЭС при снижении нагрузки и уменьшении установленной мощности энергоблоков: отчет о выполненной работе по разработке документации / Кольский науч. центр РАН; рук. В. А. Маслобоев. № 17505 20131. Апатиты, 2013. 40 с. 2. В рамках Соглашения о взаимодействии по развитию электроэнергетики Мурманского региона ОАО «ТГК-1» инвестирует свыше 46 миллиардов рублей в развитие генерирующих мощностей. URL: <http://www.tgc1.ru/press-center/novosti-kompanii/novost/full/v-ramkakh-soglashenija-o-vzaimodeistvii-po-razvitiju-ehlek/>. 3. Приоритетные проекты. Модернизация Верхне-Тулумской ГЭС. URL: <http://www.tgc1.ru/production/investment/prioritetnye-proekty/>.

Сведения об авторах

Фуртаев Алексей Игоревич — и. о. инженера-исследователя лаборатории энергосбережения и возобновляемых источников энергии Центра физико-технических проблем энергетики Севера КНЦ РАН

E-mail: furtaev@ien.kolasc.net.ru

Минин Валерий Андреевич — кандидат технических наук, заведующий лабораторией энергосбережения и возобновляемых источников энергии Центра физико-технических проблем энергетики Севера КНЦ РАН

E-mail: minin@ien.kolasc.net.ru

Якимов Михаил Юрьевич — заместитель начальника производственно-технического отдела Филиала АО «Концерн Росэнергоатом» «Кольская атомная станция»

E-mail: YakimovMU@kolatom.murmansk.ru

Author Affiliation

Alexey I. Furtaev — Acting Research Engineer of Energy Saving and Renewable Energy Sources Laboratory

E-mail: furtaev@ien.kolasc.net.ru

Valery A. Minin — Ph.D, Head of Energy Saving and Renewable Energy Sources Laboratory

E-mail: minin@ien.kolasc.net.ru

Michail Y. Yakimov — Deputy Head of Production Technology Department

E-mail: YakimovMU@kolatom.murmansk.ru

Библиографическое описание статьи

Фуртаев А. И. Кольская АЭС, ее роль в энергетике Кольско-Карельского региона, перспективы развития / *А. И. Фуртаев, В. А. Минин, М. Ю. Якимов* // Вестник Кольского научного центра РАН. — № 2 (9). — С. 95–105.

Reference

Furtaev Alexey I., Minin Valery A., Yakimov Michail Y. Kola Npp, Its Position in the Kola-Karelia Region Energy System, the Development Prospects. *Herald of the Kola Science Centre of the RAS*, 2017, vol. 2 (9), pp. 95–105. (In Russ.).

XXXV Конференция молодых ученых Мурманского морского биологического института КНЦ РАН «Исследования экосистем морей Арктики», посвященная Году экологии в России

Мурманский морской биологический институт КНЦ РАН, 18 мая 2017 г.

При финансовой поддержке ФАНО России проведена традиционная конференция молодых ученых ММБИ, которая проходила в формате отчетной сессии молодых ученых. Ее программа включала 17 устных сообщений, в ней приняли участие 65 человек. К началу научного мероприятия были изданы материалы конференции.

Конференция открылась вступительным словом первого заместителя директора по науке профессора П. Р. Макаревича, который приветствовал научную молодежь напутственной речью, подчеркнув ее положительное значение не только в 80-летней истории Института, но и в научно-образовательном процессе всего Мурманского региона. П. Р. Макаревич также упомянул, что данное мероприятие приурочено к Году экологии в России и призвано в том числе обозначить основные проблемы окружающей среды Кольского Заполярья и предложить решения снижения роста экологической напряженности в Арктике.

Сессия открылась вступительным докладом председателя Совета молодых ученых ММБИ О. П. Калинка (содокладчик Д. В. Моисеев), обобщающим достижения молодежи института в изучении арктических экосистем. Докладчица рассказала об исследованиях ММБИ, отвечающим задачам изучения и сохранения биоразнообразия морских экосистем и рационального природопользования с целью обеспечения экологической безопасности прибрежных арктических регионов.

Большинство результатов, озвученных в научных докладах молодых ученых, базировались на современных экспедиционных и экспериментальных данных, полученных в ходе работ в Баренцевом, Белом и Карском морях. Большой блок работ был посвящен морским экосистемным исследованиям в районе кромки льда, которые проводились на НИС «Дальние Зеленцы» в апреле — мае 2016 г.

Особый интерес был проявлен слушателями к докладу И. А. Пастухова «Суточные измерения гидрохимических характеристик Баренцева моря вблизи кромки льда в апреле 2016 г.» и его интерпретации полученных данных.

Широкую дискуссию вызвал масштабный по географии исследований доклад С. В. Малавенда «Флора макроводорослей Баренцева моря».

Выступающие в дискуссии члены ученого совета ММБИ с удовлетворением отметили, что все представленные доклады имели достаточно высокий уровень и по качеству базисного материала и по предложенному анализу данных.

Ведущие ученые Института положительно оценили работы О. В. Бондарева, С. А. Чауса, М. П. Попюк и А. С. Булавиной, для которых подобная отчетная сессия была первой.

Озвученные результаты новых, во многом пионерных исследований, позволяют надеяться, что в дальнейшем эти работы станут основой серьезных диссертаций.

По итогам творческого конкурса, проводимого среди сотрудников ММБИ, победителями стали: О. Л. Зими́на, Т. В. Минзюк, М. П. Клиндух, С. В. Малавенда, М. А. Павлова.

XVI Международная научная конференция студентов и аспирантов

«Проблемы Арктического региона»

Полярный геофизический институт, 16 мая 2017 г.

В Мурманске 16 мая 2017 г. на базе Полярного геофизического института была проведена XVI Международная научная конференция студентов и аспирантов «Проблемы Арктического региона», цель которой — исследование процессов в Арктическом регионе, повышение уровня образования и привлечения талантливой молодежи для работы в науке, промышленности и высшей школе.

В ее работе приняли участие 266 студентов и представителей из 38 организаций. Были представлены около 150 докладов от 238 авторов.

Работа конференции проходила по одиннадцати секциям: «Биология и медицина» (14 докладов), «Геология и геофизика Арктического региона» (6 докладов), «Гидробиология» (10 докладов), «Гуманитарные и социальные проблемы» (13 докладов), «Информационные технологии и математические методы» (8 докладов), «Морская биология» (15 докладов), «Проблемы образования в Арктическом регионе» (11 докладов), «Физические проблемы» (14 докладов), «Химико-технологические проблемы» (15 докладов), «Экология Севера» (20 докладов), «Экономические проблемы освоения Арктики» (23 доклада).

Перед конференцией были изданы рабочая программа и тезисы докладов, с которыми могли ознакомиться все ее участники и авторы, а также представители библиотечных организаций.

По результатам представленных докладов жюри конференции выделило на каждой секции наиболее интересные доклады, авторы которых были награждены дипломами и подарками.

XI Межрегиональная молодежная научная конференция для студентов, аспирантов и молодых специалистов «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий»

***Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, 19–21 апреля 2017 г.***

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН совместно с Мурманским государственным техническим университетом, при поддержке Президиума КНЦ РАН провел XI Межрегиональную молодежную научную конференцию для студентов, аспирантов и молодых специалистов «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий».

Присутствовали около 130 представителей ИХТРЭМС КНЦ РАН, Мурманского государственного технического университета, в том числе студенты кафедры химии и строительного материаловедения Апатитского филиала МГТУ.

За время работы конференции заслушано 2 пленарных и 35 устных докладов, представлено 3 стендовых докладов. 20 человек, в числе которых и зарубежные коллеги, принимали заочное участие. Материалы конференции будут опубликованы в журнале «Труды Кольского научного центра РАН».

Результаты работ молодых ученых могут быть использованы для дальнейшего развития комплексных исследований в разработке малоотходных экономически эффективных и экологически безопасных процессов переработки сложного сырья с получением чистых соединений и новых современных функциональных материалов.

По итогам мероприятия лучшие участники в номинациях «Аспиранты и молодые ученые», «Магистры» и «Бакалавры» были награждены почетными дипломами и денежными премиями. Почетными грамотами отмечены студенты III курса обучения.

Конференция и школа молодых ученых

«Атмосферы планет: от земной группы к экзопланетам»

Полярный геофизический институт, 27–29 марта 2017 г.

Конференция организована совместно с лабораторией атмосфер планет земной группы и экзопланет Института космических исследований РАН, с Московским физико-техническим институтом (МФТИ) и при участии лаборатории прикладной инфракрасной спектроскопии МФТИ.

В мероприятии приняли участие порядка 40 человек (в том числе 32 — из других городов России, из них 27 — молодые ученые). Среди участников — три представителя зарубежных исследовательских институтов из Франции, Японии и Бельгии.

Конференция посвящена исследованию атмосфер планет земной группы: Земли, Венеры, Марса от современных физических процессов от тропосферы до экзосферы Земли, Марса, Венеры и спутника Сатурна Титана, полярных процессов в атмосферах. На ней обсуждались как экспериментальные методы дистанционного изучения физических процессов атмосфер, так и последние данные наблюдений планет Солнечной системы, результаты и методы численного моделирования динамики атмосфер. Особое место было уделено современным достижениям в области исследования экзопланет, перспективам развития методов детектирования землеподобных планет вне Солнечной системы.

Международная научно-практическая конференция «Использование современных информационных технологий в ботанических исследованиях»

Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН,

Полярно-альпийский ботанический сад-институт им. Н. А. Аврорина КНЦ РАН,

Мурманское отделение Русского ботанического общества, 28–31 марта 2017 г.

Целью проведения конференции стало обсуждение основных проблем использования информационных систем (ИС), в том числе ГИС и баз данных (БД) для хранения и обработки ботанических данных, дистанционного изучения биоразнообразия (включая картографирование растительности) и координация усилий по развитию и внедрению новейших методов обработки и хранения биологических данных в России.

В ее работе приняли участие 88 ученых, из них 11 сотрудников ИППЭС КНЦ РАН, 4 зарубежных ученых из Финляндии, Швеции и Дании.

Всего было представлено 60 устных и стендовых докладов.

Сотрудниками Института было сделано 4 устных доклада.

На конференции рассмотрен широкий круг вопросов, посвященных различным направлениям в использовании современных информационных технологий в ботанических исследованиях:

- 1) построение, наполнение и эффективное использование ИС для хранения и обработки ботанических данных;
- 2) современные информационные технологии в получении и обработке данных;

3) применение ГИС-технологий, в том числе, методов дистанционного зондирования в изучении биоразнообразия, обсуждение приемов и методов картографирования растительности.

В рамках совещания проведены заседания трех круглых столов:

- «Технические и правовые вопросы создания и ведения информационных систем и баз данных»;

- «Публикация данных в Глобальной информационной системе по биоразнообразию — Global Biodiversity Information Facility (GBIF)»;

- «Возможности и ограничения современных дистанционных информационных методов».

Все секционные заседания были оснащены соответствующей оргтехникой и материалами.

Конференция отметила ряд важных аспектов, связанных с научными исследованиями:

1. Необходимость продолжения координации усилий и обмена опытом в области использования современных информационных технологий в полевых биологических исследованиях, в связи с чем решено проводить такие конференции регулярно раз в два года.

2. Огромная, возрастающая с годами ценность биологических коллекций, которые требуют особого внимания и финансирования. Научные коллекции и исследования на их основе крайне важны для изучения биологического разнообразия, они незаменимы при исследовании закономерностей формирования биоты региона, решении теоретических и практических вопросов охраны природы; также они являются инструментом обучения специалистов и образования молодежи.

3. Острая необходимость формирования специальной государственной программы, направленной на обеспечение:

- сохранности и развития биологических коллекций, включая поддержку полевых работ;
- финансирования и снабжения необходимыми приборами (микроскопами, сканерами и пр.), по крайней мере крупных и средних гербариев России, по примеру крупных гербариев Европы и США;

- организации оцифровки наиболее значимых коллекций;
- широкого взаимного обмена образцами, для чего требуется законодательно закрепить упрощенную таможенную процедуру транспортировки коллекционных образцов через границу с целью обмена и определения;

- сотрудничества биологов и профессиональных программистов, а также специалистов в области ГИС-технологий и геоботаников, почвоведов, геоморфологов для решения большого круга задач по развитию и использованию существующих информационных систем и технологий;

- заинтересованности и поддержки, направленной на введение в высокорейтинговые журналы формата публикаций в виде data papers, представляющих собой наборы данных и их описание. Такой формат повышает доступность локальных научных исследований, таких как учеты в заповедниках, работы в экспедициях, студенческие работы и обследования земель в практических целях;

- целесообразность объединения разнородных данных о биоразнообразии из различных источников на платформе стандарта Darwin Core, в интересах российского научного сообщества и для обеспечения взаимной совместимости данных;

- членства России в GBIF, которое открыло бы держателям биологических коллекций дополнительные возможности для решения обозначенных выше задач. Участие России в Глобальной базе данных по объектам биоразнообразия будет способствовать выполнению РФ обязательств по международным декларациям, таким как Конвенция о биологическом разнообразии и др.

Конференция рекомендует:

1. Следующую научно-практическую конференцию «Использование современных информационных технологий в биологических исследованиях» провести в 2019 г. в городе Апатиты Мурманской области.

2. Обеспечить открытость и доступность всех биологических коллекций для максимально широкого круга специалистов.

3. Начать разработку национального портала по биоразнообразию с учетом специфики взаимодействующих локальных систем. Предоставляя информацию на русском языке, единая национальная система будет способствовать решению широкого круга научных, образовательных и природоохранных задач, а также задач, связанных с хозяйственной деятельностью как на национальном, так и на региональном уровне. Портал GBIF, с которым будет связана национальная система, обеспечит доступность данных на глобальном уровне.

4. Начать создание общедоступной базы метаданных о российских базах данных о биоразнообразии (не только ботанических, но и зоологических, микологических и др.) и оцифрованных биологических коллекциях с размещением на портале gbif.ru.

5. Обратить внимание редколлегий журналов на целесообразность и приоритетность публикации первичных данных через тематические открытые электронные порталы.

Хибинская резолюция принята на закрытии конференции 31 марта 2017 г. и будет опубликована в специализированных журналах. Решено направить резолюцию Международной научно-практической конференции «Использование современных информационных технологий в ботанических исследованиях» в ФАНО России, Отделение биологических наук РАН, руководителям институтов биологической направленности ФАНО России и кураторам основных биологических коллекций России.

VII Всероссийская научно-практическая конференция

«Теория и практика системной динамики»

***Институт информатики и математического моделирования технологических процессов
КНЦ РАН, 27–31 марта 2017 г.***

Конференция поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 17-07-20032/17), всего в ее работе приняли участие 35 человек.

Доклады участников очертили широкий круг исследовательской проблематики. Заданные секциями направления распределили доклады по отношению к объекту исследования на следующие направления: общие теоретические вопросы системной динамики, системная динамика в применении к природно-промышленным объектам, к социально-экономическим объектам, информационные системы поддержки управления региональным развитием.

Во всех представленных направлениях для решения фундаментальных и прикладных задач используется динамическое моделирование. К числу таких рассмотренных в докладах предметных областей относятся: устойчивое развитие, многошаговые беспроводные сети, виртуальные платформы удаленного присутствия, территориальные производственные объекты, кадровые потребности региона, робототехника, управление беспилотными летательными аппаратами и др.

В целом обширный спектр разнотипных систем и объектов, представленных в докладах участников, не позволяет целостно объединить предложенные решения каким-то одним общим представлением.

На конференции рассмотрены постановки оригинальных задач и их авторские решения, которые основаны на использовании разнотипного информационного моделирования. К широко используемым в решениях инструментам можно отнести: энтропийные операторы, проблемно-ориентированные среды моделирования, интегрированные межпредметные базы данных и базы знаний, системно-динамические и агентные имитационные платформы и др.

Конференция является регулярной, и многие затронутые в докладах научные проблемы, являются логичным продолжением решений, представленных в прошлые годы. Уровень нынешних работ позволяет говорить о том, что авторы получают новые и все более интересные результаты. Отдельно необходимо отметить достижения молодых ученых, исследования которых представляют основу квалификационных и диссертационных работ.

Работы участников будут опубликованы в ежегодном сборнике «Труды Кольского научного центра РАН, выпуск которого запланирован на декабрь 2017 г.

VIII Всероссийская научно-практическая конференция «Теория и практика системной динамики» состоится весной 2019 г., а весной 2018 г. ИХТРЭМС КНЦ РАН совместно с Институтом системного анализа РАН (г. Москва) организует 12-ю Всероссийскую конференцию «Методологические проблемы управления макросистемами».

Архипов, А. В. Техногенные месторождения. Разработка и формирование: монография / А. В. Архипов, С. П. Решетняк; под науч. ред. акад. Н. Н. Мельникова. — Апатиты: КНЦ РАН, 2017. — 175 с.

В книге представлены результаты тридцатилетних исследований, проводимых в Горном институте Кольского научного центра АН СССР, по проблеме освоения имеющихся в стране техногенных месторождений минерального сырья, которое до сих пор некоторые специалисты считают отходом предприятий горно-перерабатывающей отрасли, а также по проблеме сохранения такого сырья для будущего в техногенных месторождениях, сформированных на принципах минимизации энергетических и экономических затрат и бережного отношения к окружающей нас природе.

Книга рассчитана на широкую аудиторию научных работников, преподавателей и практиков, интересующихся проблемами техногенных месторождений. Она также может быть использована в качестве учебного пособия для аспирантов и студентов самых различных специальностей, включая мировую и региональную геотехнологию.

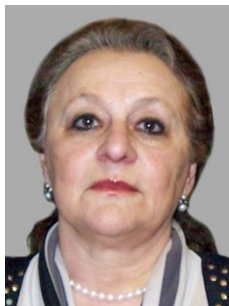
Вестник Кольского научного центра РАН. — 2017. — № 1 (9) — 158 с.

Север и рынок: формирование экономического порядка: науч.-информ. журн. / Ин-т экон. проблем им. Г. П. Лузина КНЦ РАН. — Апатиты: КНЦ РАН. — 2017. — 1 (52). — 213 с.

Труды Кольского научного центра РАН. — 2017. — № 1 (8) — 112 с. (Энергетика, вып. 14)



Юбилеи



АВЕДИСЯН Анаид Акоповна

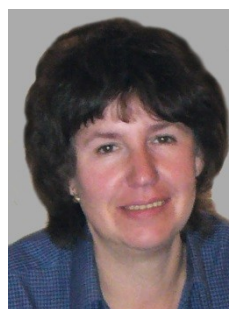
к. г.-м. н., старший научный сотрудник лаборатории геологии и геодинамики Арктики Геологического института КНЦ РАН, в котором работает с 1977 г.

Окончила Московский государственный университет, специальность «Геология и разведка нефтяных и газовых месторождений». Во время учебы в аспирантуре Геологического института это направление получило свое развитие в исследованиях по теме диссертации и дальнейшей научной деятельности. В 1985 г. защитила кандидатскую диссертацию «Органическое вещество в осадочно-метаморфических породах нижнего протерозоя Кольского полуострова».

За время работы в институте она сформировалась как высококвалифицированный специалист в области литологии и геохимии нефтегазоносных осадочных комплексов. В научных работах развивает направление, связанное с исследованием процессов жизнедеятельности организмов в раннем протерозое и фанерозое. В ряде статей ею были охарактеризованы факторы, определяющие интенсивность развития биогенных процессов в разных эпохах. В последние годы занимается изучением состава флюидных включений и вопросами изотопии гелия в высокобарных метаморфических комплексах.

Научную работу успешно сочетает с педагогической деятельностью на кафедре геологии и полезных ископаемых АФ МГТУ.

Поздравляем Анаид Акоповну с юбилеем и желаем крепкого здоровья, счастья и дальнейших творческих успехов!



НИКОЛАЕВА Светлана Борисовна

к. г.-м. н., старший научный сотрудник лаборатории геологии и минерализации новейших отложений Геологического института КНЦ РАН, в котором работает с 1989 г.

Окончила геолого-разведочный факультет Ленинградского горного института в 1979 г.

В 2001 г. защитила кандидатскую диссертацию на тему «Палеосейсмодеформации северо-восточной части Балтийского щита». Специалист в области четвертичной геологии, палеосейсмогеологии, сейсмотектоники. Занимается исследованиями палеосейсмических проявлений в кристаллических породах и рыхлых отложениях северо-восточной части Балтийского щита. На основании геолого-

геоморфологических исследований выделила и систематизировала палеосейсмодислокации, свидетельствующие о том, что в позднелайстоцен-голоценовый период на Кольском п-ове происходили землетрясения с магнитудой 5,7–7,5. Определила положение эпицентральных областей древних землетрясений Кольского региона. Установила изменение сейсмического режима в отдаленном прошлом. Выделила и обосновала новые сейсмогенные зоны для северо-восточной части Балтийского щита и участки повышенной сейсмичности на территории региона. По результатам изучения палеосейсмичности и дегляциации Кольского региона показала, что усиление сейсмотектонической активности на рубеже позднего плейстоцена и голоцена происходило главным образом вследствие разрядки напряжений в земной коре, возникших при гляциоизостатическом поднятии.

Результаты исследований опубликованы в более чем 40 статьях и неоднократно включались в список важнейших достижений РАН.

Поздравляем Светлану Борисовну с круглой датой и желаем ей крепкого здоровья, счастья, прекрасных планов и их скорейшего осуществления.



Юбилеры



ТОКАРЕВ Александр Дмитриевич

заведующий сектором формирования и хранения цифровой информации Центра гуманитарных проблем КНЦ РАН с 2016 г. Окончил Ленинградский горный институт по специальности горный инженер-геофизик (1976).

Вся трудовая деятельность связана с Кольским научным центром РАН: в Геологическом институте с 1967 г. — старший лаборант, инженер, старший инженер, научный сотрудник, заведующий сектором, и. о. заведующего лабораторией (1999), с 2005 по 2016 гг. — главный специалист научно-организационного отдела Президиума КНЦ РАН.

Специалист в области глубинных электромагнитных зондирований с использованием мощных контролируемых источников. Участвовал в осуществлении ряда уникальных экспериментов по глубинному электромагнитному



Юбилеи

зондированию Земли с мощными контролируемыми источниками (МГД-генератором «Хибины» мощностью 80 МВт, СНЧ-антенной «Зевс», ЛЭП постоянного тока 800 кВ «Волгоград-Донбасс», промышленными ЛЭП системы «Колэнерго» и др.). При его участии разработан генераторно-измерительный комплекс для глубинных частотных электромагнитных зондирований земной коры. Участвовал в работах по линии разработки источников двойного назначения — в интересах ВМФ РФ и для глубинного зондирования Земли. Автор около 50 публикаций по этой тематике, участник ВДНХ.

В научно-организационном отделе КНЦ РАН Александр Дмитриевич проявил себя инициативным и ответственным работником по организации обслуживания компьютерного парка Президиума и информационного обеспечения СМИ о деятельности Кольского научного центра РАН. Сейчас, работая в Центре гуманитарных проблем КНЦ РАН, он продолжает вносить большой вклад в сохранение, систематизацию и популяризацию научного наследия Кольского научного центра РАН, которое обеспечивает основу разработки рациональной стратегии освоения Севера. С его активным участием подготовлены материалы для двух изданий энциклопедии «Ученые КНЦ», издания «Кольская энциклопедия», «Летопись 1930–2010», трех тематических сборников по истории КНЦ РАН и выпуска презентационных дисков о работах КНЦ РАН.

Награжден Почетной грамотой РАН и профсоюза работников РАН (2000), Благодарственным письмом губернатора Мурманской обл. (2008), Почетной грамотой главы г. Апатиты (2005). Благодарственным письмом Мурманской областной Думы (2010). «Ветеран труда» (2001).

Поздравляем Александра Дмитриевича со славным юбилеем и желаем здоровья, бодрости, счастья и новых творческих успехов!

**ГУСАК Сергей Андреевич**

к. т. н., доцент, заведующий лабораторией проблем освоения и рационального использования подземного пространства Горного института КНЦ РАН, в котором работает с 1988 г.

После окончания в 1976 г. Ленинградского политехнического института им. М. И. Калинина поступил на работу в Отдел энергетики Кольского филиала АН СССР. Специалист в области теплофизических процессов и радиационной безопасности подземных объектов атомной энергетики.

В 1980-х и начале 1990-х гг. в составе научного коллектива проводил исследования теплового состояния подземных сооружений и вмещающего породного массива при различных режимах эксплуатации подземных атомных станций, включая тяжелые внутренние аварии. Результаты этих исследований явились составной частью комплексных НИР, выполненных Горным институтом в сотрудничестве с ведущими научно-исследовательскими, проектно-конструкторскими и технологическими организациями страны по обоснованию основных положений концепции создания в СССР головных подземных атомных станций в рамках государственной научно-технической программы «Экологически чистая энергетика». В этот же период времени в составе авторского коллектива (Горный институт, ВНИПИЭТ, ИЯЭ АН БССР (ИПЭ АН Беларуси), Минатом РФ) в рамках проекта «Монолит» участвовал в научно-исследовательской работе по обоснованию инженерно-технических решений по преобразованию объекта «Укрытие» Чернобыльской АЭС в экологически безопасную систему. Имеет удостоверение участника ликвидации последствий катастрофы на Чернобыльской АЭС.

В 1990-х гг. и по 2011 г. основным направлением научной деятельности являлось изучение вопросов тепловой и радиационной безопасности в рамках обоснования концепции подземного размещения радиационно опасных объектов в геологических формациях Европейского Севера России (подземный пункт захоронения радиоактивных отходов, подземное хранилище отработавшего ядерного топлива). В качестве эксперта являлся участником ряда международных проектов по программе TACIS, направленных на решение данной проблемы.

*Юбилеры*



Юбилеи

С 2012 г. научная деятельность связана с исследованиями, которые направлены на разработку теоретических и методических основ создания подземных комплексов для размещения атомных станций малой мощности (как альтернативных источников энергии при модернизации арктической энергетической инфраструктуры) и для обеспечения энергетической безопасности в рамках государственной стратегии развития Арктической зоны Российской Федерации. По результатам научных исследований в соавторстве опубликовано более 70 научных трудов, включая 6 монографий.

За многолетний добросовестный труд награжден Почетной грамотой Российской академии наук и Профсоюза работников РАН (2001) и Благодарственным письмом Мурманской областной думы (2010). В 2002 г. присвоено звание «Ветеран труда».

Наряду с научной деятельностью Сергей Андреевич читает курс лекций и проводит семинары по дисциплине «Использование подземного пространства для хранения высокотоксичных веществ» в филиале МАГУ в городе Апатиты.

Поздравляем Сергея Андреевича с юбилеем и желаем крепкого здоровья, реализации идей и задуманных планов, удачи во всех начинаниях!



ЖИРОВ Владимир Константинович

д. б. н., директор Полярно-альпийского ботанического сада-института им. Н. А. Аврорина (с 1998), член-корреспондент РАН (2003), профессор (2005), академик РАЕН (2008), академик МАНЭБ (2016). В Полярно-

альпийском ботаническом саду-институте КНЦ РАН с 1975 г.

Окончил биологический факультет Московского государственного университета (1974). После его окончания работал в Мурманском морском биологическом институте КФАН СССР ст. лаборантом (1974–1975).

Специалист в области биохимии стресса, адаптаций и старения растений. Автор концепции триггерной роли свободнорадикального окисления, как механизма выбора приспособительной стратегии и гипотезы вертикальных взаимодействий адаптивных механизмов различной структурной иерархии у растений. В соавторстве разрабатывает подходы к физиологической классификации интродуцируемых растений. За время его работы директором в ПАБСИ получили развитие

традиционные (интродукция, изучение местной флоры, физиология, почвоведение и цветоводство) и созданы новые (биофизика, изучение местной фауны) научные направления. В сфере инновационной деятельности под его руководством проводятся исследования по пространственному восприятию различных ландшафтов, экологической и садовой терапии, разрабатываются новые методики экологического образования. Существенно вырос квалификационный уровень научного штата, и получила развитие материально-техническая база Института. Значительно активизировался процесс интеграции с учреждениями Высшей школы: расширилась преподавательская деятельность, на базе ПАБСИ создан учебно-научный центр с базой для проведения летних студенческих практик и экологических школ.

Член Президиума КНЦ РАН (с 1998). Член редакционных советов журналов «Физиология растений», «Научное обозрение», международного продолжающегося издания «Ecological Studies, Hazards, Solutions» (Издательство МАКС-Пресс), международного электронного журнала «International Journal of Environmental and Biological Sciences», член редакционной коллегии журнала «Вестник МГТУ», Российского общества физиологов растений, Бюро Совета ботанических садов России, Координационного совета Мурманской области по научно-технической и инновационной политике, Научного совета по особо охраняемым природным территориям Мурманской области при Министерстве природных ресурсов и экологии Мурманской области, Научного совета Российского научного центра на архипелаге Шпицберген, эксперт РАН по Отделению биологических наук РАН.

Ведет активную преподавательскую деятельность и готовит кадры высокой квалификации (2 доктора и 7 кандидатов наук). Декан экологического факультета КФ ПетрГУ (2005–2016); зав. кафедрой геоэкологии АФ МГТУ; профессор МГПУ (до 2016). Автор более 180 научных работ, в т. ч. 8 монографий. Награжден Почетной грамотой РАН (1999), Почетной грамотой губернатора Мурманской обл. (2001), почетный профессор МГПУ (2009).



Юбилеи



Юбилары



КОЗЛОВ Николай Евгеньевич

д. г.-м. н., профессор, заведующий лабораторией геологии и геодинамики Арктики Геологического института КНЦ РАН, в котором работает с 1974 г.

Окончил геологический факультет Ленинградского государственного университета в 1974 г. В Геологический институт КФ АН СССР поступил сразу же после университета, закончил аспирантуру, в 1980 г. защитил кандидатскую диссертацию, в 1996 г. — докторскую. Основные научные интересы связаны с изучением древнейших архейских комплексов северо-востока Балтийского щита.

Николай Евгеньевич Козлов участвовал в создании геологической карты масштаба 1:200 000, геологической интерпретации геофизических исследований МОГТ и составлении геологической карты масштаба 1:500 000 Лапландского гранулитового пояса. Был одним из координаторов проекта № 408 МПГК ЮНЕСКО, в рамках которого возглавлял крупную научную тему «Сравнение состава, структуры и физических свойств пород и минералов в Кольской сверхглубокой скважине и их гомологов на поверхности». Участвовал в совместных исследованиях с геологическими службами Северной Норвегии и Северной Финляндии. Его работы отмечены в числе наиболее важных итогов исследований по проекту № 275 МПГК ЮНЕСКО. Удостоен Государственной научной стипендии для выдающихся ученых России (2000–2002). Автор около 200 научных работ, в т. ч. 2 авторских свидетельств на изобретения, а также учебных пособий и 6 монографий.

Научную работу успешно сочетает с педагогической и организационной деятельностью в качестве директора Апатитского филиала МГТУ и профессора кафедры ГиПИ. Николай Евгеньевич — член ученых советов ГИ КНЦ РАН и МГТУ, научно-координационных советов при Президиуме КНЦ по проблемам оценки и рационального использования ресурсного потенциала Евро-Арктического региона и проблемам социально-экономического комплекса Баренц-региона.

Награжден медалью ордена «За заслуги перед Отечеством» II степени (2006), медалью «За трудовое отличие», почетными грамотами РАН, Мурманской областной думы и Кольского научного центра РАН.

Поздравляем Николая Евгеньевича с юбилеем и желаем ему здоровья, счастья, молодости духа, жизненного оптимизма и дальнейших творческих успехов!



КОРЧАГИН Алексей Урванович

к. г.-м. н., заведующий лабораторией платинометалльного рудогенеза Геологического института КНЦ РАН, в котором работает с 1982 г.

В 1974 г. окончил Московский геолого-разведочный институт по специальности «Геология и разведка

месторождений полезных ископаемых». Работал геологом на комбинате «Печенганикель» (Мурманская обл.), где проводил разведку Заполярного месторождения и пересчет запасов месторождения «Восток» (1974–1981).

Первой научной темой стало изучение геологии и структуры глубинных частей медно-никелевых месторождений Печенгского рудного поля — месторождений «Северный» и «Каула-Котсельваара». В 1990 г. защитил кандидатскую диссертацию.

С 1992 г. занялся исследованием расслоенных платиноносных комплексов Кольского региона. Один из инициаторов разворачивания в Геологическом институте крупномасштабных исследований по изучению и промышленному освоению комплексного платинометалльного малосульфидного оруденения на Федорово-Панских тундрах. Участвовал в выделении и обосновании Кольской платинометалльной провинции. Под руководством Алексея Урвановича были защищены запасы и поставлены на баланс четыре медно-никелевых-платинометалльных месторождения («Федорова Тундра», «Киевей», «Северный Каменник», «Восточные Чуарвы»). В настоящее время изучает геологическое строение расслоенных интрузивов Кольского п-ова, ведет поиск комплексных платинометалльных руд, исследует закономерности их локализации и вещественный состав.

Высокий авторитет А. У. Корчагина как ведущего специалиста и опыт сотрудников вывели лабораторию в лидеры по исследованию Кольской платинометалльной провинции. Автор более 60 публикаций, в т. ч. коллективной монографии «Медно-никелевые месторождения Печенги». Научные достижения вошли в важнейшие результаты исследований РАН и отмечены почетным дипломом КНЦ. Лауреат премии им. акад. С. С. Смирнова (2009), награжден нагрудным знаком «Почетный разведчик недр».

Поздравляем Алексея Урвановича с юбилеем и желаем ему крепкого здоровья, счастья, бодрости духа и новых творческих достижений!



Юбилеи



Юбилеи

50



ЖИРОВ Дмитрий Вадимович

научный сотрудник, руководитель отдела инноваций Геологического института КНЦ РАН, в котором работает с 1992 г.

Сразу после окончания в 1992 г. Санкт-Петербургского горного института им. Г.В. Плеханова поступил в аспирантуру Геологического института КНЦ РАН, которую

в 1995 г. успешно окончил.

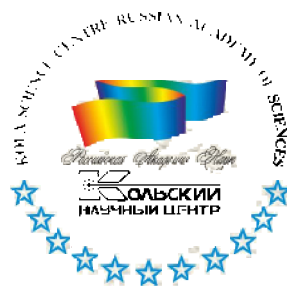
Специалист в области поиска, оценки и разведки месторождений облицовочного и цветного камня, генезиса и закономерностей распространения трещиноватости, информационных технологий в геологии и горном деле. Основные направления научной работы связаны с изучением структурных неоднородностей месторождений полезных ископаемых и их влияния на напряженно-деформационное состояние массивов пород и на технологические решения по оптимизации карьерных выемок.

В 1990–1997 гг. руководил работами по поиску и оценке облицовочного и поделочного камня в Карелии и районах Мурманской обл. — Печенгском, Ловозерском, Кандалакшском и Терском. В 2000 г. был удостоен премии губернатора Мурманской обл. за работу «Кольский облицовочный камень — стратегическая ниша для развития малого горного бизнеса в Мурманской области». Занимался изучением рынков и разработкой развития материально-сырьевой базы стратегических видов полезных ископаемых.

Дмитрий Вадимович успешно занимается научной деятельностью в рамках НИР, выполняемой институтами (Геологический, Горный, ИХТРЭМС) КНЦ РАН, а также принимает участие в различных региональных и федеральных целевых программах. Активно ведет совместные работы с несколькими геолого-разведочными и горно-обогательными предприятиями области.

Автор более 50 печатных работ, в том числе мультимедийных сборников. Соавтор патента «Способ определения платиново-палладиевой и медно-никелевой металлогенической специализации базит-гипербазитового расслоенного массива архейского кристаллического щита».

Поздравляем Дмитрия Вадимовича с юбилеем, желаем здоровья, счастья, прекрасных планов и их скорейшего осуществления, новых творческих свершений на благо российской науки!



КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР KOLA SCIENCE CENTRE

