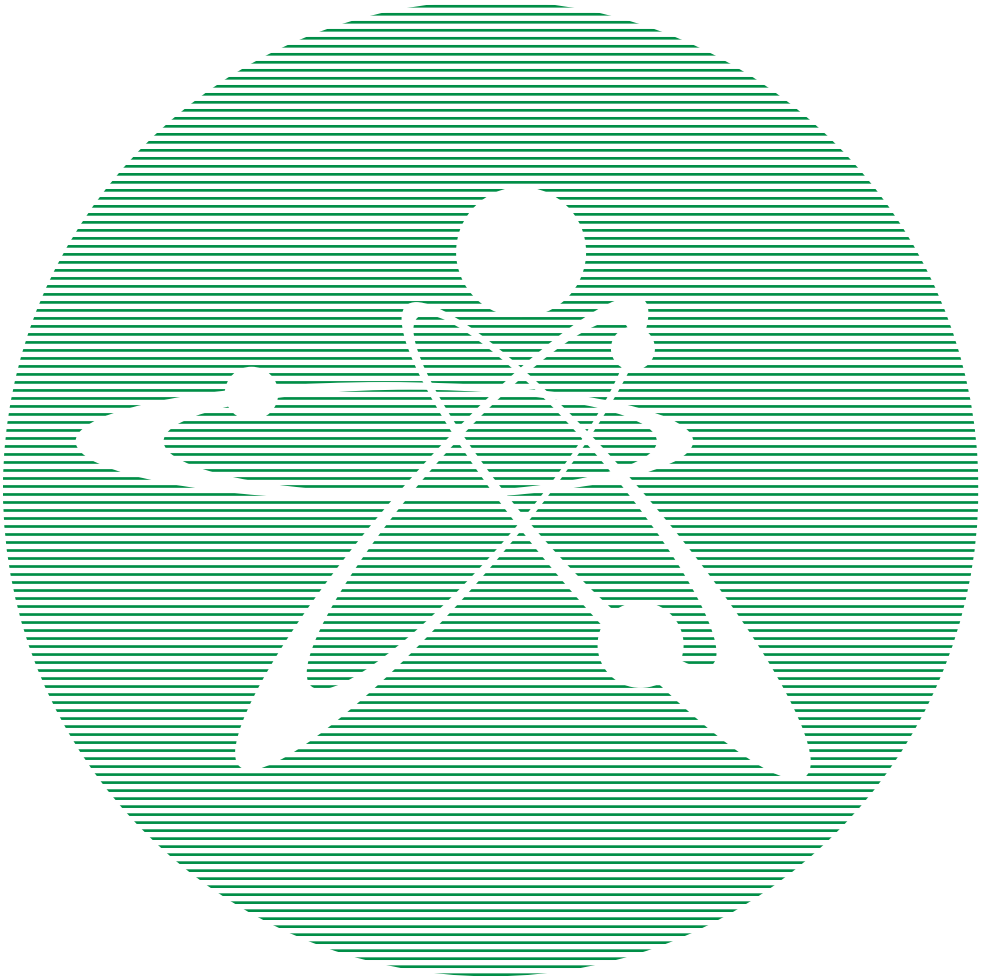
2022
ВЫПУСК 4
ISSN 1729-7516

ВЕСТНИК НЯЦ РК

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
НАЦИОНАЛЬНОГО ЯДЕРНОГО ЦЕНТРА
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН



Вестник НЯЦ РК

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
НАЦИОНАЛЬНОГО ЯДЕРНОГО ЦЕНТРА РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ВЫПУСК 4(92), ДЕКАБРЬ 2022

Издается с января 2000 г.

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР – д.ф.-м.н., профессор БАТЫРБЕКОВ Э.Г.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ: д.ф.-м.н. СКАКОВ М.К. – **заместитель главного редактора,**
к.б.н. АЙДАРХАНОВ А.О., д.ф.-м.н. БУРТЕБАЕВ Н.Т., д.т.н. ВИЕЛЕБА В. (Польша), к.ф.-м.н. ВИТЮК В.А.,
к.ф.-м.н. ВУРИМ А.Д., д.т.н. ГРАДОБОЕВ А.В. (Россия), д.ф.-м.н. КОПНИЧЕВ Ю.Ф. (Россия),
д.ф.-м.н. МИХАЙЛОВА Н.Н., д.ф.-м.н. СОКОЛОВА И.Н., д.ф.-м.н. ТАЖИБАЕВА И.Л.,
Prof. Dr. Yoichi FUJII-E (Япония), PhD Takahiro HAYASHI (Япония)

ҚР ҰЯО Жаршысы

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҰЛТТЫҚ ЯДРОЛЫҚ ОРТАЛЫҒЫНЫҢ
МЕРЗІМДІК ҒЫЛЫМИ-ТЕХНИКАЛЫҚ ЖУРНАЛЫ

4(92) ШЫҒАРЫМ, :ЖЕЛТОҚСАН, 2022 ЖЫЛ

NNC RK Bulletin

RESEARCH AND TECHNOLOGY REVIEW
NATIONAL NUCLEAR CENTER OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ISSUE 4(92), DECEMBER 2022

Журнал «Вестник НЯЦ РК» входит в перечень научных изданий, рекомендуемых Комитетом по обеспечению качества в сфере образования Министерства просвещения Республики Казахстан для публикации основных результатов научной деятельности.

«ҚР ҰЯО жаршысы» журналы ғылыми қызметтің негізгі нәтижелерін жариялау үшін Қазақстан Республикасы Ағарту министрлігінің Білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті ұсынған ғылыми басылымдар тізбесіне кіреді.

The Journal "NNC RK Bulletin" is included in the list of scientific publications recommended by Committee for Quality Assurance in the Sphere of Education of the Ministry of Education of the Republic of Kazakhstan for the publication of the main results of scientific activities.

СОДЕРЖАНИЕ

ГЕОЛОГО-ГЕОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИГОДНОСТИ УЧАСТКОВ КОСШОКЫ И ГРАНИТНЫЙ ДЛЯ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ПОДЗЕМНОЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ
А.В. Комлев, У.А. Игибаев, И.О. Марченко, З.Н. Фролов, В.А. Бардюков 4

THE SYNTHESIS METHODS AND APPLICATIONS OF LAYERED DOUBLE HYDROXIDES – A BRIEF REVIEW
K.A. Ibrahimova 16

МОНИТОРИНГ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ ГОРОДА НУР-СУЛТАН И ЕГО ОКРЕСТНОСТЕЙ (РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН)
А. Сатаева, А. Камал, А. Байменов, Т. Керим, Ж. Исаев, Д. Ким, В. Инглезакис, Е. Архангельски 30

OPTICAL PROPERTIES OF LOW-DIMENSIONAL SYSTEMS: METHODS OF THEORETICAL STUDY OF 2D MATERIALS
G.A. Kaptagay, B.M. Satanova, F.U. Abuova, N.O. Koilyk, A.U. Abuova, S.A. Nurkenov, A.P. Zharkymbekova 35

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЗОННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИЗОТОПОВ РАДОНА НА ТЕРРИТОРИИ ГОРОДА КУРЧАТОВА
Ю.Е. Артамонов, Е.В. Мустафина, Ю.В. Бакланова 41

^{137}Cs IN THE ORGANISMS OF MOUSE-LIKE RODENTS INHABITED THE AREA OF NUCLEAR WEAPON TESTING
A.V. Panitskiy, N.Zh. Kadyrova, A.B. Bazarbaeva, T.N. Tuleubaeva 51

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБОСНОВАНИЕ ПРОЕКТА ВЫВОДА РЕАКТОРНОЙ УСТАНОВКИ ИГР ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИИ
В.К. Цхе, А.Н. Котляр, А.А. Миллер, В.А. Гайдайчук, С.М. Кажитаев, А.Д. Вурим, В.С. Гныря, И.В. Прозорова, А.К. Мухамедиев 56

SYNTHESIS OF DIFFERENT METAL DOPED ZnAl-LDH/PVA NANOCOMPOSITES FOR ADSORPTION AND PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS
O.O. Balayeva 63

ГОДОГРАФЫ ТРАСС ПЛОЩАДКА YUCCA (НЕВАДСКИЙ ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ПОЛИГОН) – СИСТЕМЫ ГРУПИРОВАНИЯ «ОЖЕРЕЛЬЕ» (ОБСЕРВАТОРИЯ «БОРОВОЕ»)
К.С. Непеина, В.А. Ан 74

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕЙСМИЧЕСКИХ И ИНФРАЗВУКОВЫХ ШУМОВ ПО ДАННЫМ СТАНЦИЙ СЕТИ МОНИТОРИНГА НАЦИОНАЛЬНОГО ЯДЕРНОГО ЦЕНТРА РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
Ю.А. Смирнов, А.А. Смирнов, Н.Н. Михайлова 82

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ КОРРОЗИОННОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ ОЛОВЯННО-ЛИТИЕВОГО СПЛАВА С НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛЬЮ И ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛЛАМИ
В. Бочков, Ю. Понкратов, Ю. Гордиенко, Қ. Самарханов, Е. Тулубаев, Э. Сапарбек, Н. Оразгалиев, Б. Оразымбеков, Е. Арынғазы 94

КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО ТРЕХМЕРНОГО КРИОГЕЛЯ, MXene И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО (МС) ИЗ ВОДЫ
А. Нуршарип, Г.К. Мегбену, А. Сатаева, Ч. Даулбаев, А. Байменов 101

ПАМЯТИ ВЛАДИМИРА ПЕТРОВИЧА СОЛОДУХИНА
(12.04.1941 — 31.10.2022) 109

СПИСОК АВТОРОВ 111

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-4-5-16
УДК 550.8

ГЕОЛОГО-ГЕОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИГОДНОСТИ УЧАСТКОВ КОСШОКЫ И ГРАНИТНЫЙ ДЛЯ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ПОДЗЕМНОЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

А.В. Комлев, У.А. Игибаев, И.О. Марченко, З.Н. Фролов, В.А. Бардюков

Филиал «Институт геофизических исследований» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

E-mail для контактов: igibaev@igr.kz

В Республике Казахстан имеются условия для организации полного технологического цикла производства атомной электроэнергии, начиная от добычи урановых руд и заканчивая объектами долговременного хранения радиоактивных отходов (РАО) [1]. До сегодняшнего времени не проводились работы по очень важной составляющей этого цикла – созданию пунктов глубинного захоронения РАО, в составе которых предметом отдельного изучения является подземная исследовательская лаборатория (ПИЛ) для подтверждения долговременного безопасного захоронения РАО в выбранном месте размещения пункта глубинного захоронения. Проводимые исследования направлены на разработку методических рекомендаций по применению геолого-геофизических методов в обоснование пригодности потенциальных площадок для размещения ПИЛ.

Ключевые слова: *радиоактивные отходы; подземная исследовательская лаборатория; геолого-геофизические исследования; Семипалатинский испытательный полигон; геологическое захоронение.*

Введение

В Республике Казахстан имеются условия для организации полного технологического цикла производства атомной электроэнергии, начиная от добычи урановых руд и заканчивая объектами долговременного хранения и захоронения радиоактивных отходов (РАО). В Республике пока не проводились работы по такой важной составляющей этого цикла, как создание пунктов глубинного захоронения РАО, в составе которых предметом отдельных исследований является подземная исследовательская лаборатория (ПИЛ) для подтверждения долговременной безопасности выбора места размещения пункта глубинного захоронения. Поэтому при реализации данного проекта планируется использовать опыт стран, в которых перед созданием пунктов глубинного захоронения РАО проектировались, строились и эксплуатируются ПИЛ. К таким странам относятся Швеция, Финляндия, Япония, Россия, Китай, Бельгия, Индия, Швейцария и др., где имеются обширные районы развития кристаллических пород, и где глубокие захоронения РАО признаны на законодательном уровне [2–5]. Страны, эксплуатирующие такие объекты, имеют опробованные технологии и опыт разработки, сооружения ПИЛ и пунктов изоляции РАО.

В Казахстане для целей проекта применим опыт исследований на Семипалатинском испытательном полигоне (СИП), где в течение последних лет проводились работы по выявлению районов развития кристаллических пород и определению методологии геолого-геофизического изучения и выбора участков, пригодных для изоляции РАО.

На территории Семипалатинского испытательного полигона по 20 критериям выделены 9 потенциально перспективных участков для изоляции РАО, проведен отбор и предварительное изучение 3-х участков интрузивных пород (гранодиоритов и диоритов). На этих участках (Косшокы, Акбота-Западный, Акбота-Восточный) опробован комплекс методов – электроразведки, сейсморазведки, магниторазведки и некоторых методов скважинной геофизики (метод заряда, каротажа), и сделан вывод о перспективности их использования в проектах по выбору мест для объектов изоляции РАО, в частности, подземной исследовательской лаборатории.

На территории СИП с 2020 года проводятся работы с применением геолого-геофизических методов для оценки пригодности участка для изоляции РАО и проектирования ПИЛ в пределах горного массива Дегелен (пл. Гранитный).

Горный массив Дегелен был выбран исходя из того, что на его территории производились многолетние ядерные испытания, в результате чего были созданы транспортные, энергетические и другие коммуникации, которые могут быть использованы при создании новой инфраструктуры.

Целью проводимых исследований является усовершенствование и оптимизация методов изучения районов потенциальной локализации ПИЛ до принятия решения о ее создании, и разработка методических рекомендаций по применению геолого-геофизических методов в обоснование пригодности потенциальных площадок для размещения ПИЛ. По результатам анализа проведенных работ по геолого-геофизическому обследованию горного массива Дегелен были выбраны два наиболее подходящих по комплексу характеристик участка – это участки Косшокы и Гранитный.

1. Участок Косшокы

Участок Косшокы находится в северо-западной части горного массива Дегелен, в экзоконтакте гранитного массива с вмещающими породами. Абсо-

лютная высота участка – 663,8 м, относительное превышение над окружающей местностью составляет 110 м.

Были проведены работы по уточнению строения участка, выявлению неоднородностей и анизотропии, изучению гидрогеологического режима, определению состава и физико-механических свойства горных пород.

Для изучения монолитности горных пород по подножию горы, на горизонте вероятного размещения хранилища РАО (горизонт абс. выс. 560 м), проведено сейсмическое просвечивание (рисунок 2, в). Пункты приема и возбуждения сейсмических колебаний располагались на противоположных склонах горы.

По периферии участка значительным развитием пользуются рыхлые четвертичные отложения, затрудняющие картирование палеозойских пород. Поэтому для уточнения геологического строения участка, в том числе для выявления и картирования возможных зон разломов, на участке проведены площадные съемки методами магнитометрии и каппаметрии.

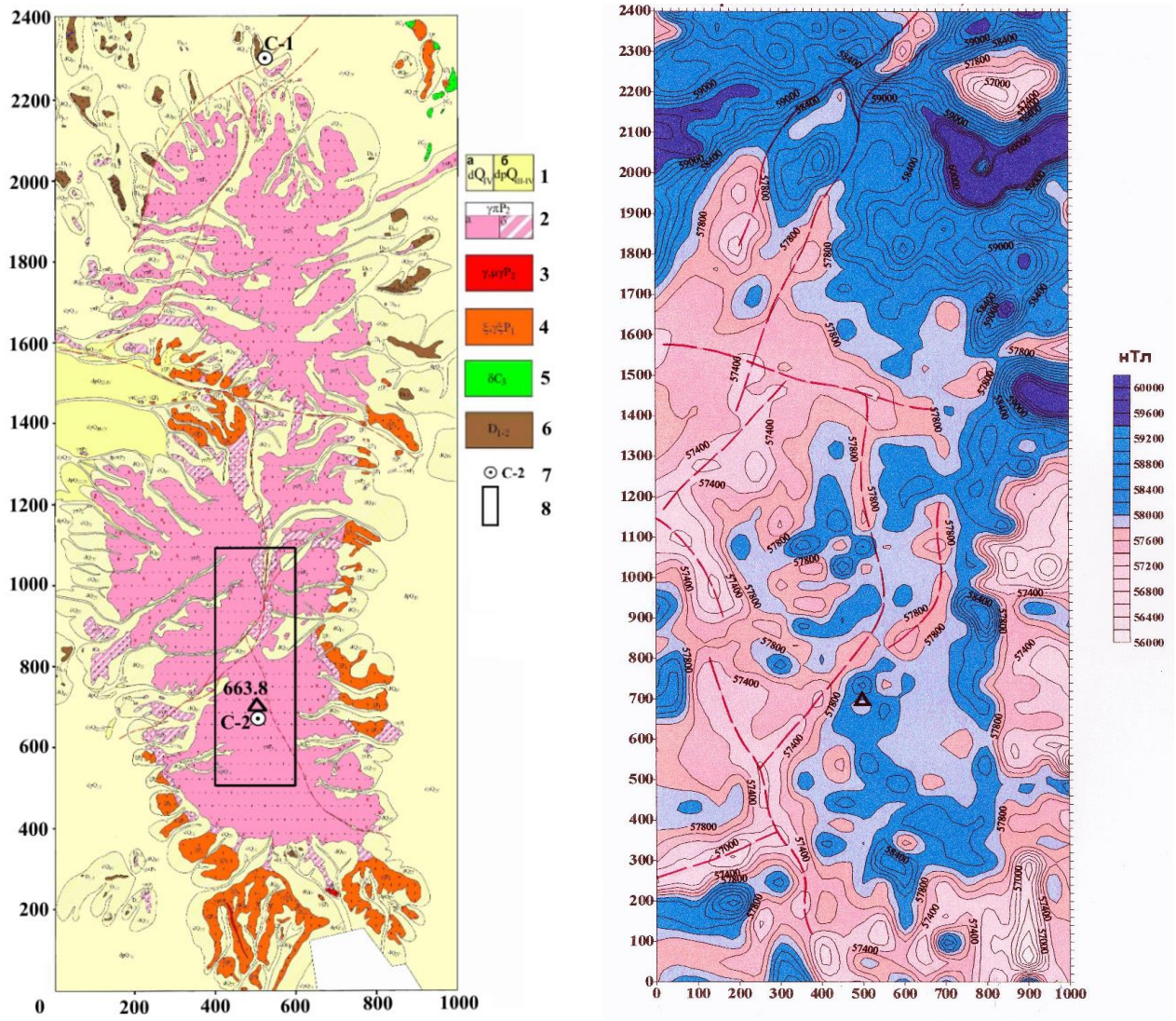
Магнитометрия проведена на всей площади участка по сети 20×20 м с использованием протонных магнитометров ММ-61, модифицированных за счет снабжения встроенной памятью и выходом для сохранения накопленной информации в ЭВМ.

Результаты магнитометрии [6] приведены на рисунке 1, б. Видно, что магнитное поле на большей части участка близко к среднему значению – 57800 нТл и варьирует в небольших пределах, что может быть связано с развитием однотипных по составу пород. В этой части закартированы обнажения гранит-порфиров, к которым отнесена полученная характеристика магнитного поля. По периметру гранит-порфиров, на достаточно значительном протяжении, магнитное поле характеризуется пониженными значениями, отвечающим сиенитам и граносиенитам, окаймляющим гранит-порфиры. Размер массива гранит-порфиров определяется по результатам магнитной съемки как 600–700 м×1000–1100 м. Наиболее высокие значения магнитного поля, достигающие 60000–62000 нТл, отмечены в северо-восточной части участка, где имеют место обнажения диоритов и базальтов. Показательно уточнение по результатам магнитной съемки геологического строения в северо-восточной части участка (рисунок 1, а) [7–8]. Здесь по высоким значениям магнитного поля, окаймляющим поле низких значений модуля магнитного поля, четко картируется диоритовый массив, прорванный в центральной части сиенитовым интрузивом. Отмечается также несколько линейных зон пониженного магнитного поля, которыми, по всей вероятности, трассируются разрывные нарушения.

Для изучения геологических структур на глубину 300 м и более привлекалась электрометрия. Измерения проведены методом переходных процессов (МПП) в модификации зондирования становлением поля в ближней зоне (ЗСБ). Измерения выполнены по трем продольным профилям – центральному (через вершину горы Косшокы), восточному (в 80 м от восточной границы участка), западному (вдоль западного края участка). Наблюдения проведены с использованием цифровой электроразведочной станции «Цикл-микро» (Сибирского НИИ геологии, геофизики и минерального сырья).

Вычисление кажущегося электрического сопротивления и обработка результатов измерений проведены согласно инструкции по электроразведке месторождений [9].

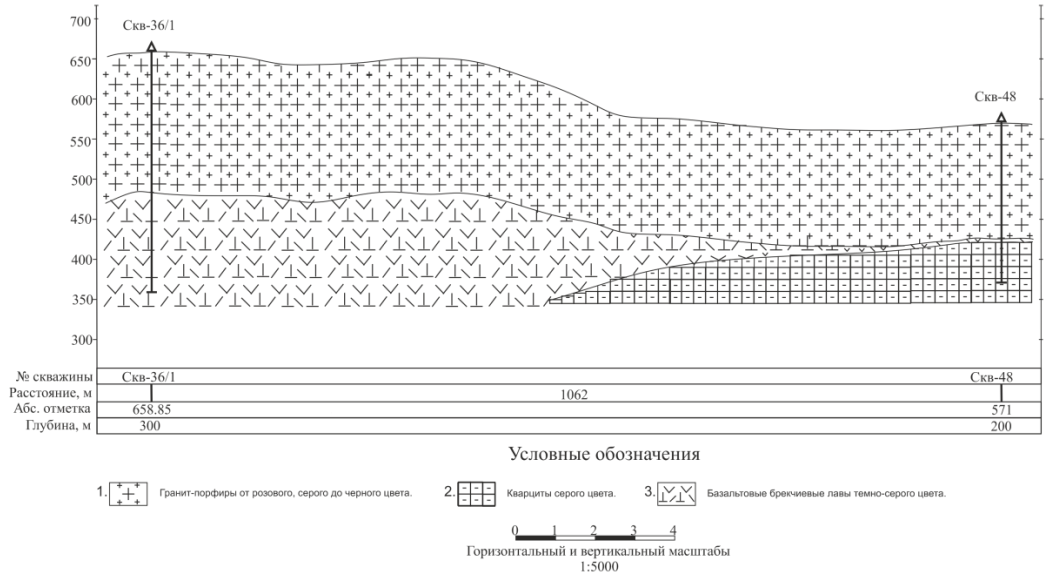
На рисунке 2 приведены результаты работ по Центральному профилю. Как следует из рисунка 2, б, геоэлектрический разрез характеризуется постепенным увеличением кажущегося электрического сопротивления с глубиной практически равномерно вдоль всей длины профиля. Такая характеристика сохраняется от дневной поверхности и до абсолютных отметок 550–500 м, которые могут представить интерес для устройства штольни для РАО. Ниже уровня 450 м зафиксировано несколько блоков, характеризующихся повышенным до 700 Ом значением кажущегося электрического сопротивления. В ходе бурения структурно- гидрогеологических скважин 36/1, 48 (рисунок 3) и построения геологического разреза (рисунок 2 а), было установлено, что монолитность пород зафиксирована до уровня 450 м. Породы, лежащие ниже этого интервала, имеют средний показатель качества пород и являются среднетрещиноватыми. Базальтовые лавобрекчии темно-серого цвета имеют нарушенную целостность за счет вскрытия их дайками кварцитов серого цвета (рисунки 4–5), которые так же было видно на геоэлектрических разрезах представленные редкими линейными узколокальными искажениями изолиний, характеризующиеся более низким градиентом кажущегося электрического сопротивления, чем в окружающих породах.



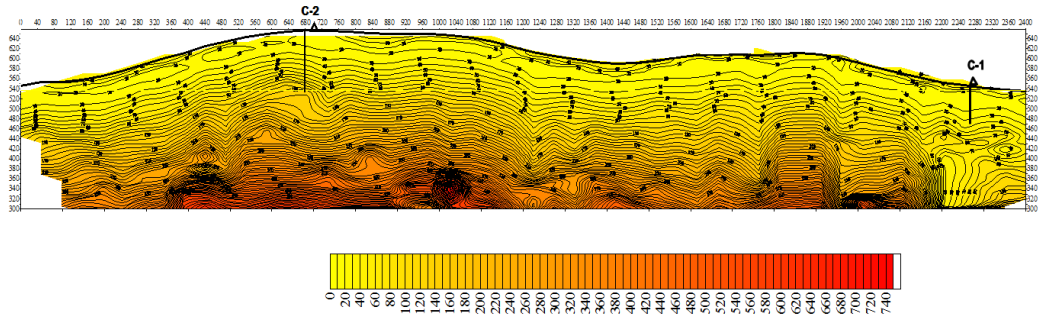
а) б)

1 – четвертичные отложения: а) голоцен – суглинки, супеси, щебень; б) верхний плейстоцен-голоцен – суглинки, супеси, пески; 2 – позднепермские гранит-порфиры: а) в центральной части массива; б) в эндоконтакте; 3 – позднепермские граниты; 4 – раннепермские сиениты; 5 – позднекаменноугольные диориты; 6 – девонские базальты, песчаники, известняки; 7 – скважины; 8 – участок детальных исследований

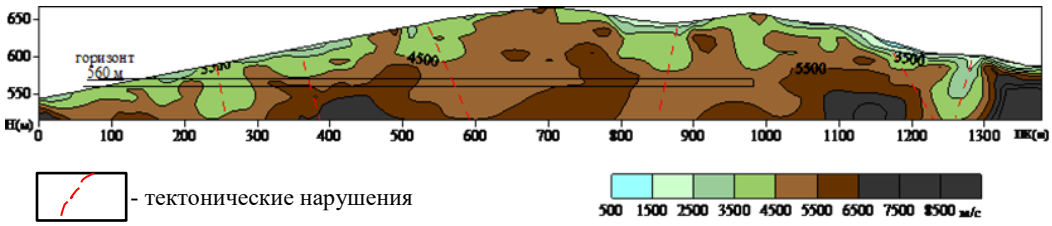
Рисунок 1. Геологическая карта (а) и карта изолиний магнитного поля ΔТ (б) участка Косшокы



а) геологический разрез скв-36/1 – скв-48

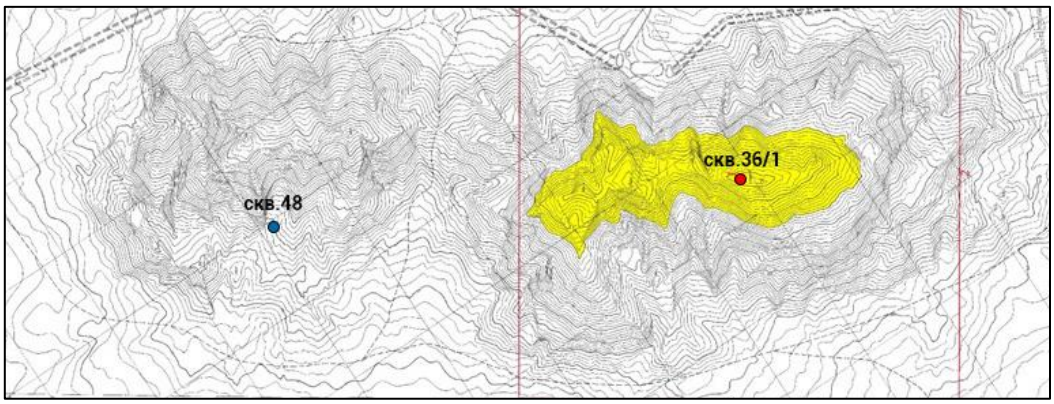


б) геоэлектрический разрез с-2 – с-1



в) скоростной разрез по сейсмическим данным

Рисунок 2. Разрезы по осевому профилю ЮЗ – СВ участка Косшокы



синий круг – положение скважины №48 пробуренной в 2021 г., красный круг – положение скважины №36/1; пробуренной в 2016 г., красный квадрат – контур участка съемки методом заряда проведенной в 2016 г.

Рисунок 3. Схема участка Косшокы (на топографической основе)

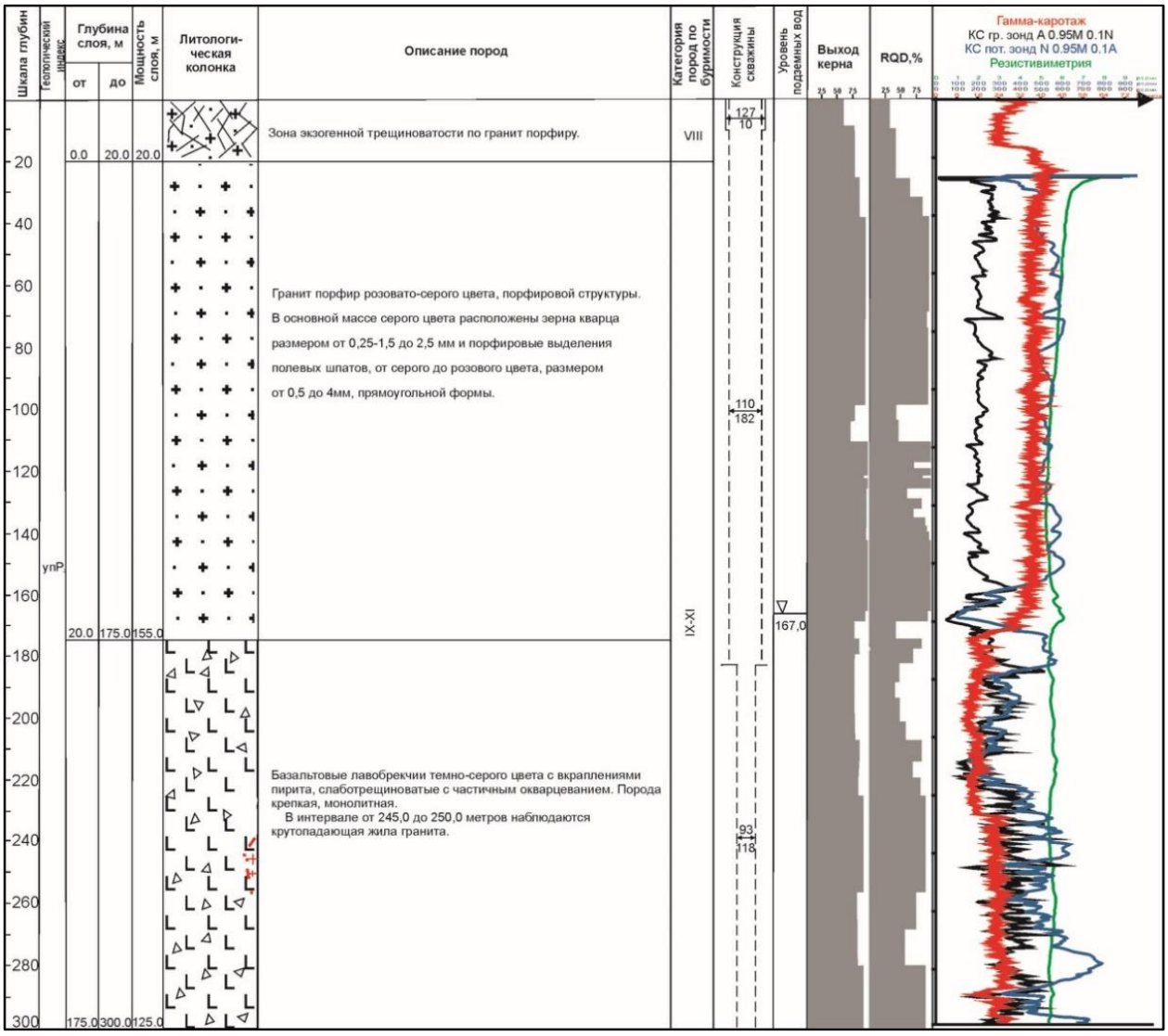


Рисунок 4. Литологическая колонка скважина 36/1

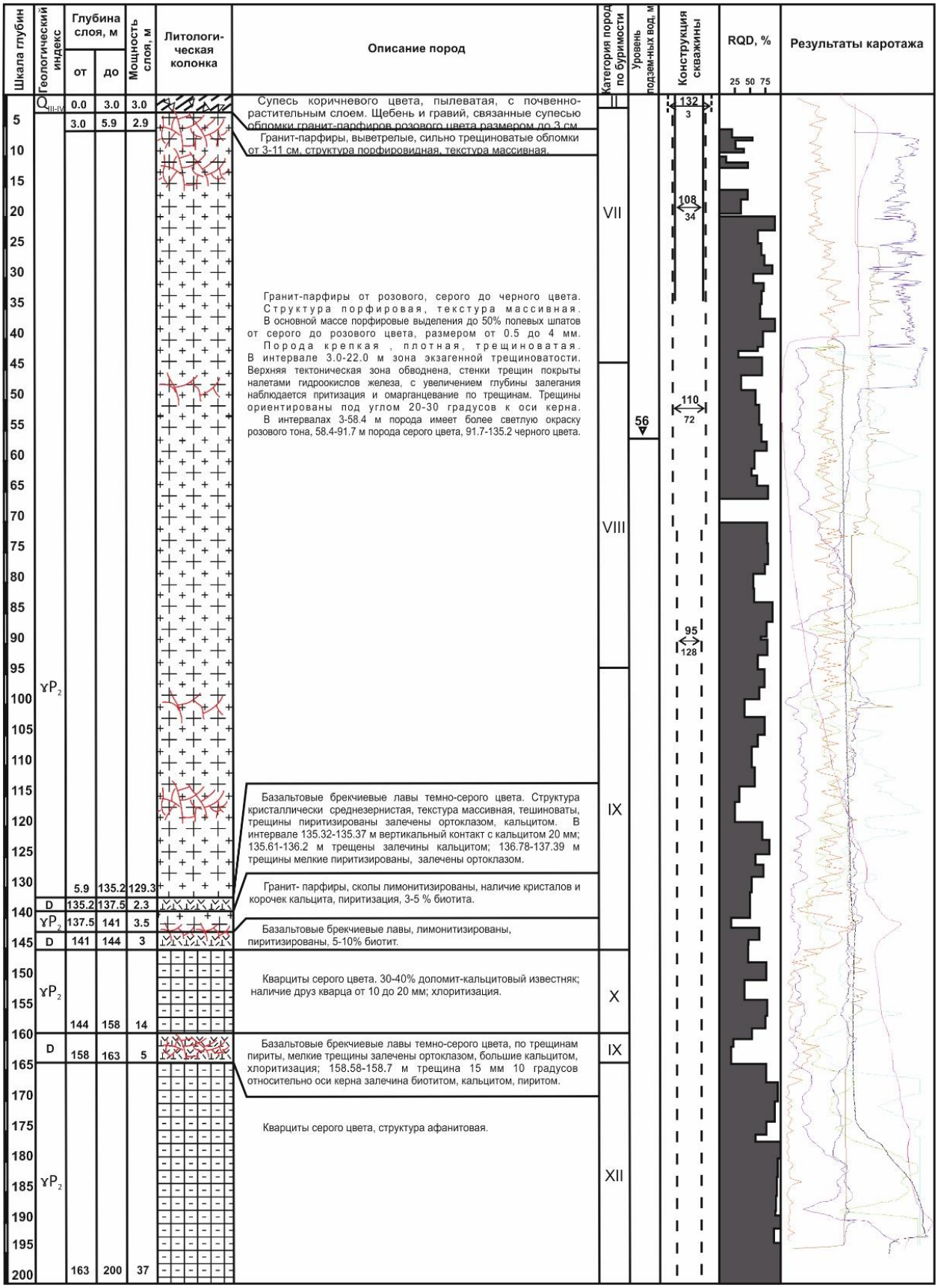


Рисунок 5. Литологическая колонка скважина 48

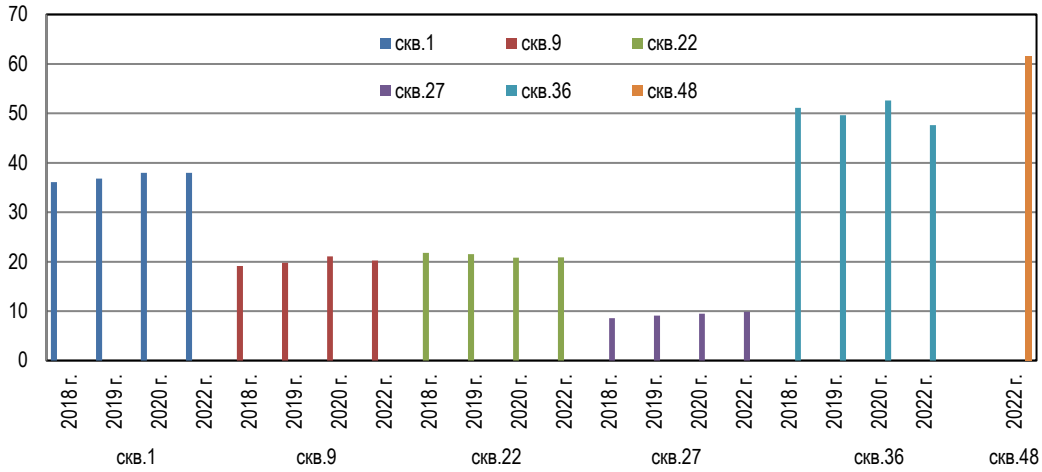
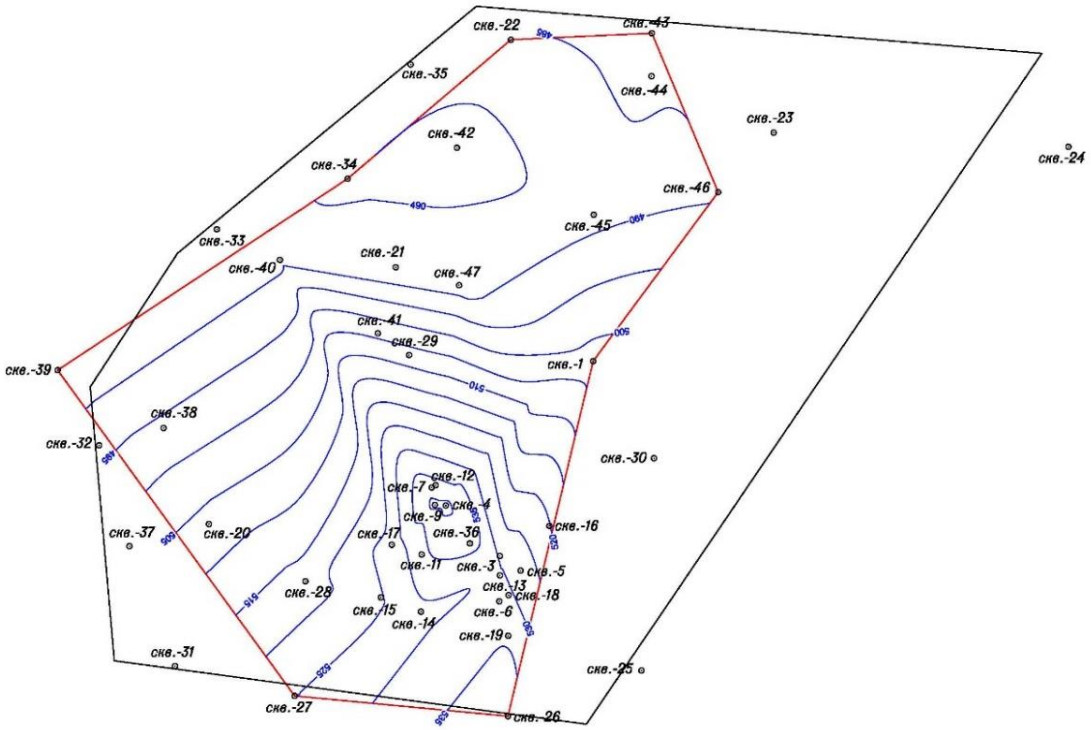


Рисунок 6. Мониторинг скважин 1,9,17, 22, 27, 48 на участке Косшокы за 2018–2022 г.



Масштаб 1:5000

Рисунок 7. Гидрогеологическая карта участка Косшокы

На основании данных мониторинга уровня грунтовых вод (УГВ) исследуемого участка за 2018–2022 г. (рисунок 6), полученных при проведении геологических и гидрогеологических работ, построена схематическая гидрогеологическая карта (рисунок 7) исследуемого участка.

На карте (рисунок 7) видно, что основные области питания сконцентрированы в центральной, южной и северной частях участка, представленных наиболее возвышающимися элементами рельефа, сложенные скальными породами палеозойского возраста. Зоны питания, по сравнению с ниже расположенными, характеризуются большей проницаемостью коренных пород и соответственно более высокими значениями коэффициентов фильтрации. Абсолютные отметки уровня подземных вод варьируют от 485 до 535 м. Основное направление движения подземных вод ориентировано на запад и на северо-восток.

2. Участок Гранитный

Участок Гранитный расположен на ЮВ от участка Косшокы в пределах 1,5 км и представляет собой площадку 5×5 км, которая сложена четвертичными отложениями и частично выходами коренных пород на дневную поверхность.

На участке Гранитный была проведена геологическая съемка по 67 профилям масштаба 1:5000 (рисунок 8, а), которая выявила, что участок сложен гранитами и плагиогранитами дегеленского интрузивного комплекса. На значительной части изученной территории коренные породы перекрыты современными четвертичными отложениями, представленными аллювиальными песками, супесями, суглинками и глинами. В целом кристаллические горные породы являются достаточно плотными. Полевое обследование показало, что в изученной части участка система трещин развита незначительно, что позволяет сделать вывод об относительно невысокой проницаемости структуры для атмосферных осадков. По результатам геологической съемки была составлена геологическая карта (рисунок 8, б).

Также на участке Гранитный выполнена площадная пешеходная магниторазведочная съемка, сеть наблюдения по площади 4000 м×5000 м. Все профиля ориентированы с Юга на Север. Измерения проводились с шагом 50×50 метров. Полевые наблюдения выполнялись квантовым магнитометром MMPOS-1, имеющим встроенную память, и выходом для сброса накопленной информации на ЭВМ. Обработка данных и интерпретация выполнена в программе Excel и Surfer.

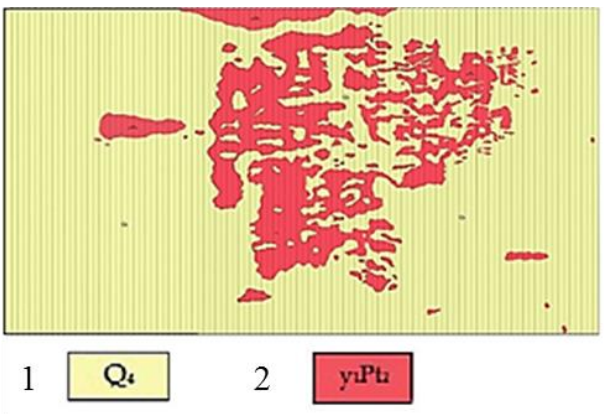
По материалам магнитометрии (рисунок 9) в центре изучаемой площадки выделяется участок, имеющий нормальное значение полного вектора магнитной индукции Земли (58100–59860 нТл), а также зоны, преимущественно в Северо-Западной части исследуемого участка, где отмечается интенсивное увеличение вектора магнитной индукции, значения полного вектора магнитной индукции Земли (59900–63450 нТл). Породы, лежащие за пределами выделенных участков, имеют иные физические свойства.

В 2022 г. был проложен профиль, пересекающий участок Гранитный (рисунок 10). На данном профиле проведен комплекс геофизических работ, включающих в себя: сейсморазведку методом МРВ с шагом ПП10 метров и шагом ПВ 100 метров и электроразведку метод ЗСБ. Петля 100×100 метров, шаг 50 метров. Данные методы позволили выявить наиболее целостный кристаллический массив для выноса и бурения скважины. В скважине планируется провести каротаж и гидрогеологические работы.

С помощью метода зондирования становлением поля в ближней зоне (ЗСБ) [9] обеспечивается глубинность исследования до 700–1000 м, также метод ЗСБ и помогает выявлять в геоэлектрическом поле области пониженных значений кажущегося сопротивления и повышенных значений удельной проводимости, связанных с разуплотненными участками горных пород.



а) контур участка съемки 4000×5000 метров



1 – Четвертичная система. Современный отдел. Аллювиальные пески, супеси, суглинки и глины; 2 – Ранние нижнепротерозойские интрузии. Граниты и гранодиориты

б) результаты геологического картирования

Рисунок 8. Альтернативный участок Дегелен, (М 1:5000)

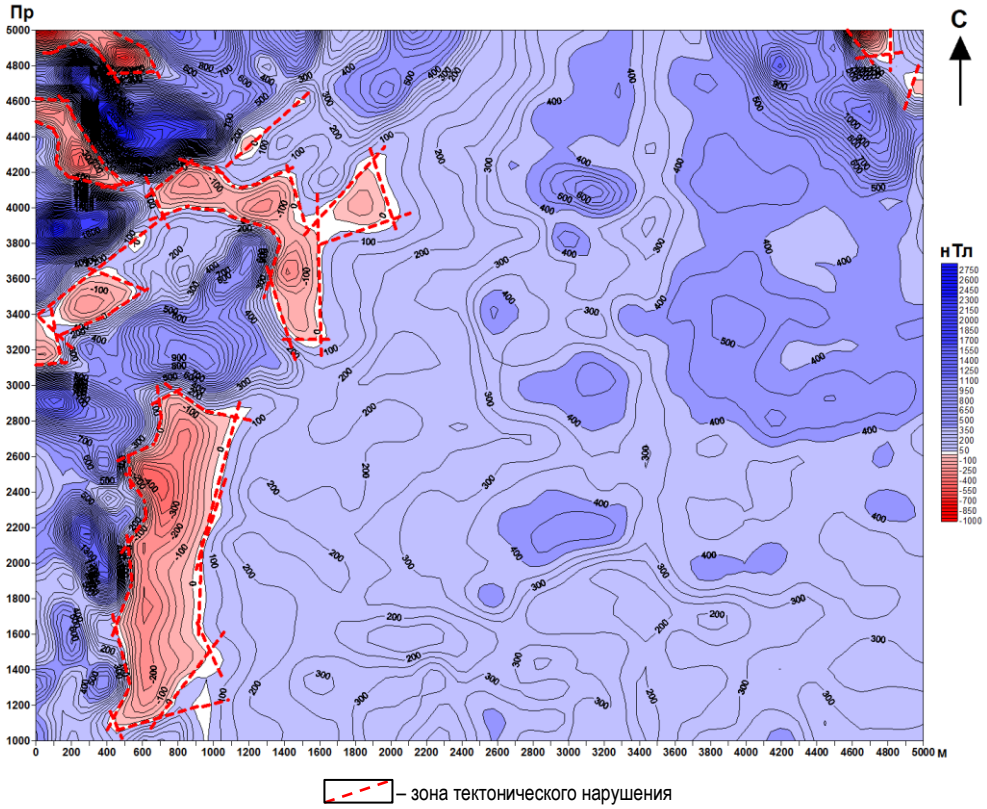


Рисунок 9. Альтернативный участок Гранитный, карта изодинам магнитного поля (М 1:5000)

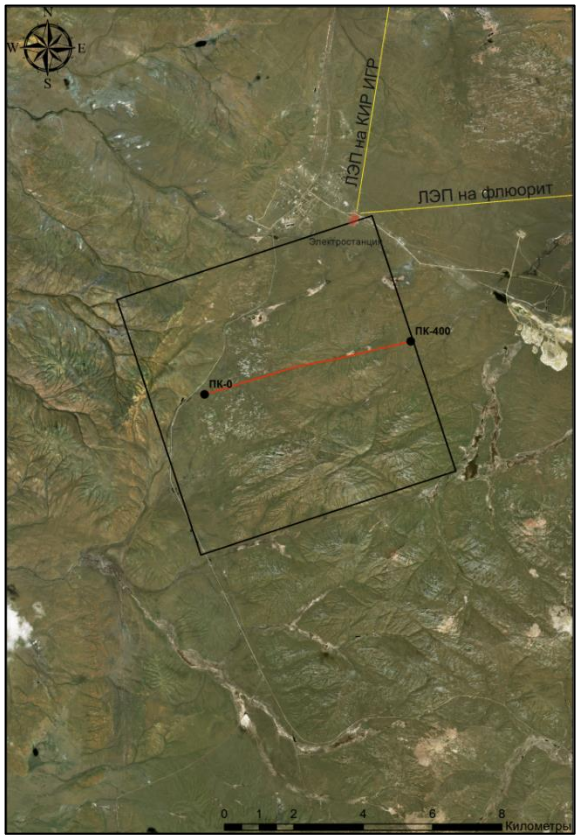
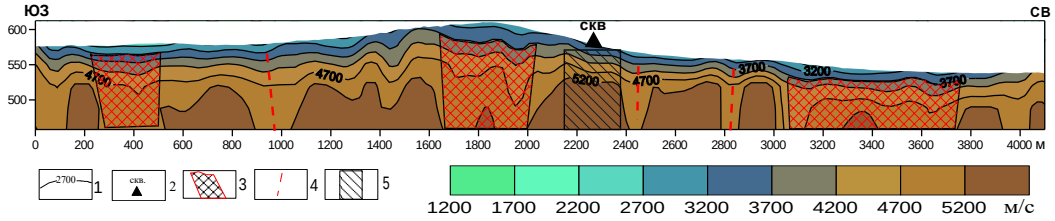


Рисунок 10. Расположение геофизического профиля на участке Гранитный

В результате обработки сейсмограмм построена и увязана по взаимным временам система наблюденных годографов вдоль профиля.

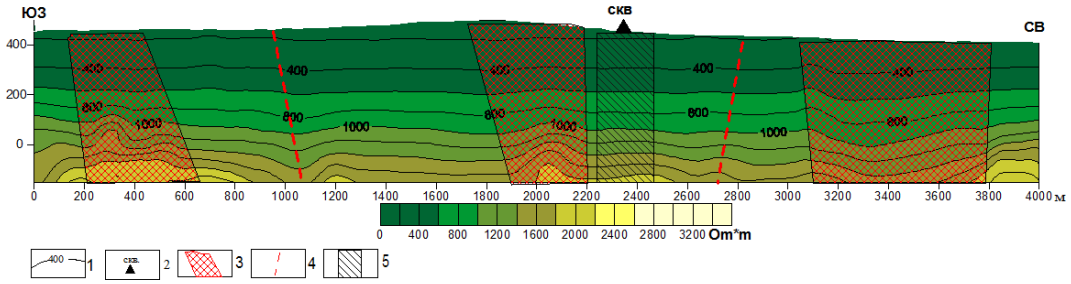
Построение скоростного разреза выполнено сейсмотомографическим способом с использованием программного пакета X-Tomo (С-Петербург, РФ). Двумерная стартовая скоростная модель V (x, z) задавалась в виде линейного увеличения скорости с глубиной.

На рисунке 11 представлен полученный в результате томографических расчетов скоростной разрез с учетом изменения рельефа дневной поверхности вдоль профиля. На протяжении всего профиля от 0 до 4100 м, отмечается отсутствие низкоскоростного слоя или зоны выветривания. Сам разрез характеризуется как высокоскоростной. На сейсмотомографическом скоростном разрезе выделяются три ослабленные зоны в районе пикетов 210–500 м, 1680–2020 м и третья, самая большая, 3080–3750 м, а также зоны с разуплотнёнными горными породами на пикетах 950 м, 2450 м и 2820 м. На пикетах 2180–2380 м хорошо выделяется (показана черной сеткой на разрезе) не нарушенная высокоскоростная зона, которая удовлетворяет нашей цели по поиску монолита. Исходя из описания сейсмотомографического скоростного разреза, можно сделать вывод о рекомендации по бурению картировочной скважины на пикете 2250 м.



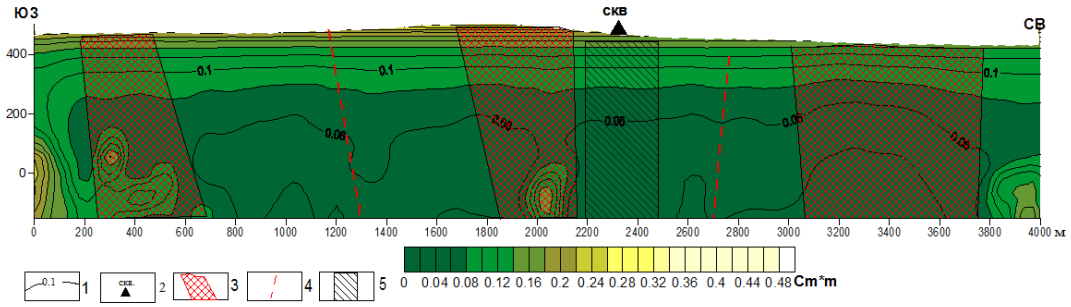
1 – изолинии равных значений скорости; 2 – скважина; 3 – тектонически ослабленная зона; 4 – разлом; 5 – монолит

Рисунок 11. Сейсмотомографический скоростной разрез вдоль профиля



1 – изолинии равных значений удельного сопротивления; 2 – скважина; 3 – тектонически ослабленная зона; 4 – разлом; 5 – монолит

Рисунок 12. Геоэлектрический разрез кажущегося удельного электрического сопротивления $\rho\tau(t)$



1 – изолинии равных значений проводимости; 2 – скважина; 3 – тектонически ослабленная зона; 4 – разлом; 5 – монолит

Рисунок 13. Геоэлектрический разрез по проводимости (Sτ)

На участке Гранитный по профилю длиной 4000 погонных метров была проведена электроразведка методом зондирования становления поля в ближней зоне. Электромагнитные зондирования проводились шагом 50 м, без перекрытий.

На рисунках 12–13 приведен пример геоэлектрического разреза по профилю. Разрез характеризуется в целом небольшими значениями электрической проводимости (Sτ от сотых долей до десятых, См·м). Участок профиля на пикетах 2200–2500 м характеризуется наибольшей проводимостью без каких-либо видимых нарушений, что можно увидеть с помощью сплошных изолиний становления. По интенсивности изменения изолиний на пикетах можно судить о нарушениях однородности массива: 190–620 м, 1800–2180 м, 3100–3750 м.

Таким образом, комплекс геофизических методов [10], включающий в себя сейсмический и электроразведочный методы, позволил выделить в изучаемой геологической среде наиболее подходящий по монолитности участок, пикеты от 2180 м до 2380 м. Опираясь на комплексные геофизические данные, рекомендуется бурение скважины на ПК 2250 для подтверждения и уточнения интерпретации полученных данных.

В целом участок Гранитный рассматривается как перспективный для проектирования ПИЛ. Но для доказательства его пригодности для создания ПИЛ необходимо провести следующие работы:

- сейсморазведочные профильные работы методом МРВ-КМПВ;
- глубинная профильная электроразведка методом ЗСБЗ;
- бурение структурно-гидрогеологических скважин, для создания сети мониторинга за подземными водами;
- опытно-фильтрационные работы;
- мониторинг гидрогеологических условий на участке;
- аналитические работы по данным опытно-фильтрационным работам и гидрогеологического мониторинга;
- бурение структурных скважин глубиной 300 и более метров, с целью отбора проб на петрохимический, петрографический, петрофизический и другие виды анализа вещественного состава горных пород;

− изучение и картирование путей миграции подземных вод;
− сейсмологический мониторинг;
− лабораторные работы по изучению барьерных свойств скальных пород.

Заключение

Выполненные геолого-геофизические исследования показали эффективность применяемых методов при изучении площадок, потенциально пригодных для изоляции РАО. В результате выполненных работ:

− уточнена геологическая позиция интрузивного массива гранит-порфиров и его связь с вулкано-плутонической структурой массива Дегелен;
− уточнена морфология массива и оценены его размеры в плане и на глубину (1900–2000×600–700 м, на глубину 250–300 м);
− установлено отсутствие значительных тектонических разломов, нарушающих монолитность блока пород, в пределах интрузива гранит-порфиров;
− оценена степень однородности блоков горных пород массива по геофизическим параметрам: кажущемуся электрическому сопротивлению и скоростным параметрам сейсмических волн.

Полученные результаты позволили сделать заключение, что на данном уровне изученности участок Косшокы можно рассматривать в качестве потенциально пригодного места для размещения подземного хранилища РАО. На участке Гранитный следует провести комплекс геолого-геофизических работ для оценки перспективности его использования под создание ПИЛ.

Выбор комплекса геолого-геофизических работ определяется различностью физико-механических свойств пород потенциальных участков расположения ПИЛ и вмещающих пород и их геометрией. Особое внимание уделялось методам, позволяющим выявлять блочные структуры и определять естественную целостность массива горных пород. Таким образом, физико-геологической моделью для потенциальных мест расположения ПИЛ является плотный, не трещиноватый массив кристаллической горной породы, отличающийся от вмещающих пород повышенной магнитной восприимчивостью, пониженным электрическим сопротивлением и повышенной скоростью распространения продольных волн.

Методические рекомендации по применению скважинных геофизических методов при изучении глубоких горизонтов кристаллических массивов могут представлять интерес для разработчиков проектов по изучению и выбору участков для строительства хранилищ опасных отходов.

Данные исследования финансировались Министерством энергетики Республики Казахстан в рамках научно-технической программы «Развитие атомной энергетики в Республике Казахстан» (ИРН – BR09158470).

Литература

1. О Стратегическом плане Министерства энергетики Республика Казахстан на 2020–2024 годы. – Приказ Министра энергетики № 445 от 31.12.2019 г. (с изменениями).
2. Обзор зарубежных практик захоронения ОЯТ и РАО / под редакцией И.И. Линге и Ю.Д. Полякова – М.: Издательство «Комтехпринт», 2015. – 208 с.
3. Цебаковская Н.С., Уткин С.С., Пронь И.А., Коновалов В.Ю. Зарубежные проекты захоронения ОЯТ и РАО. Часть III: Зарубежный опыт создания и эксплуатации подземных исследовательских лабораторий. – Москва – 2017. – 34 с.
4. OECD/NEA, Radioactive Waste Management Programmes in OECD/NEA Member Countries, Sweden, Profile, Organization for Economic Cooperation and Development / Nuclear Energy Agency. – 2013.
5. Overview of the Multinational Collaborative Waste Storage and Disposal Solutions, Cristina Alice Margeanu, Institute for Nuclear Research Pitesti, Romania, 11th Radiation Physics and Protection Conference, Cairo, 25-28 November, 2012.
6. Инструкция по магниторазведке (наземная магнитная съемка, аэромагнитная съемка, гидромагнитная съемка) / Министерство геологии СССР. – Ленинград: Недра, 1981. – 263 с.
7. Развитие геолого-геофизических методов изучения и оценки кристаллических горных пород СИП для экологически безопасной изоляции РАО (промежуточ.) / Институт геофизических исследований; рук. Беляшова Н.Н.; исполн.: Пестов Е.Ю. [и др.]. – Курчатов, 2012. – 74 с. – Библиогр.: с. 74. – № ГР 0112РК00760. – Инв. № 0213РК00351.
8. Методические рекомендации по технологии высокоточных и прецизионных магнитных съемок на основе автоматизации процессов сбора и обработки полевой информации. / В.П. Трипольский [и др.]. – Министерство геологии СССР. – Алма-Ата: КазВИРГ, 1990. – 120 с.
9. Инструкция по электроразведке: наземная электроразведка, скважинная электроразведка, шахтно-рудничная электроразведка, аэроэлектроразведка, морская электроразведка – Министерство геологии СССР. – Ленинград: Недра, 1984. – 352 с.
10. Ляховицкий Ф.М., Хмелевской В.К., Ященко З.Г. Инженерная геофизика. – Москва: Недра, 1989 – 252 с.

References

1. O Strategicheskom plane Ministerstva energetiki Respublika Kazakhstan na 2020–2024 gody. – Prikaz Ministra energetiki No. 445 ot 31.12.2019 g. (s izmeneniyami).
2. Obzor zarubezhnykh praktik zakhoroneniya OYaT i RAO / pod redaktsiey I.I. Linge i Yu.D. Polyakova – Moscow.: Izdatel'stvo «Komtekhprint», 2015. – 208 p.
3. Tsebakovskaya N.S., Utkin S.S., Pron' I.A., Konovalov V.Yu. Zarubezhnye proekty zakhoroneniya OYaT i RAO. Chast' III: Zarubezhnyy opyt sozdaniya i ekspluatatsii podzemnykh issledovatel'skikh laboratoriy. – Moscow – 2017. – 34 p.
4. OECD/NEA, Radioactive Waste Management Programmes in OECD/NEA Member Countries, Sweden, Profile, Organization for Economic Cooperation and Development / Nuclear Energy Agency. – 2013.

5. Overview of the Multinational Collaborative Waste Storage and Disposal Solutions, Cristina Alice Margeanu, Institute for Nuclear Research Pitesti, Romania, 11th Radiation Physics and Protection Conference, Cairo, 25-28 November, 2012.
6. Instruktsiya po magnitorazvedke (nazemnaya magnitnaya s'emka, aeromagnitnaya s'emka, gidromagnitnaya s'emka) / Ministerstvo geologii SSSR. – Leningrad: Nedra, 1981. – 263 p.
7. Razvitie geologo-geofizicheskikh metodov izucheniya i otsenki kristallicheskikh gornykh porod SIP dlya ekologicheski bezopasnoy izolyatsii RAO (promezhutoch.) / Institut geofizicheskikh issledovaniy; ruk. Belyashova N.N.; ispoln.: Pestov E.Yu. [i dr.]. – Kurchatov, 2012. – 74 p. – Bibliogr.: p. 74. – No. GR 0112RK00760. – Inv. No. 0213RK00351.
8. Metodicheskie rekomendatsii po tekhnologii vysokotochnykh i pretsizionnykh magnitnykh s"emok na osnove avtomatizatsii protsessov sbora i obrabotki polevoy informatsii. / V.P. Tripol'skiy [i dr.]. – Ministerstvo geologii SSSR. – Alma-Ata: KazVIRG, 1990. – 120 p.
9. Instruktsiya po elektrorazvedke: nazemnaya elektrorazvedka, skvazhinnaya elektrorazvedka, shakhtno-rudnichnaya elektrorazvedka, aeroelektrorazvedka, morskaya elektrorazvedka – Ministerstvo geologii SSSR. – Leningrad: Nedra, 1984. – 352 p.
10. Lyakhovitskiy F.M., Khmelevskoy V.K., Yashchenko Z.G. Inzhenernaya geofizika. – Moscow: Nedra, 1989 – 252 p.

ГЕОЛОГИЯЛЫҚ-ГЕОФИЗИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕУЛЕР ЖӘНЕ ЖЕР АСТЫ ЗЕРТТЕУ ЗЕРТХАНАСЫН ЖОБАЛАУ ҮШІН ҚОСШОҚЫ ЖӘНЕ ГРАНИТ УЧАСКЕЛЕРІНІҢ ЖАРАМДЫЛЫҒЫН АНЫҚТАУ

Комлев А.В., Игибаев У.А., Марченко И.О., Фролов З.Н., Бардюков В.А.

ҚР ҰЯО РМК «Геофизикалық зерттеулер институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан

Қазақстанда уран кенін өндіруден бастап РҚ ұзақ мерзімді сақтау объектілеріне дейін атом электр энергиясын өндірудің толық технологиялық циклін ұйымдастыру үшін барлық жағдайлар жасалған. Республикада осы циклдің маңызды құрамдас бөлігі ретінде РҚ терең көму пункттерін құру бойынша жұмыстар әлі жүргізілген жоқ, оның құрамында жекелеген зерттеулердің нысанасы терең көму пункті орналасып таңдалған жерде РҚ ұзақ уақыт қауіпсіз көмілуін растау үшін жерасты зерттеу зертханасы (ЖЗЗ) болып табылады. Сондықтан осы жобаны іске асыру кезінде РҚ терең көму пункттерін құру алдында ЖЗЗ жобаланып салынған және пайдаланылатын елдердің тәжірибесін пайдалану жоспарлануда Мұндай елдерге Швеция, Финляндия, Жапония, Ресей, Қытай, Бельгия, Үндістан, Швейцария және т. б. кіреді, мұнда кристалды жыныстардың дамуының кең аудандары бар және РҚ терең жерлеуі заңнамалық деңгейде танылған. Мұндай объектілерді пайдаланатын елдерде сынақтан өткен технологиялар мен даму тәжірибесі бар ЖЗЗ құрылысы мен РҚ арналған оқшаулау пункттері бар.

Түйін сөздер: *радиоактивті қалдықтар; жерасты зерттеу зертханасы; геологиялық-геофизикалық зерттеулер; Семей сынақ полигоны; геологиялық көму.*

GEOLOGICAL AND GEOPHYSICAL STUDIES AND DETERMINATION OF THE SUITABILITY OF THE KOSSHOKA AND GRANITNY SITES FOR THE DESIGN OF AN UNDERGROUND RESEARCH LABORATORY

A.V. Komlev, U.A. Igibaev, I.O. Marchenko, Z.N. Frolov, V.A. Bardyukov

Branch "Institute of Geophysical Research" RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan

In Kazakhstan there are all conditions for the organization of the complete technological cycle of nuclear power generation, from extraction of uranium ores and ending with facilities for long-term storage of radioactive waste. In the Republic there have been no works yet on such an important component of this cycle as creation of underground RW disposal facilities, where the subject of separate investigation is an underground research laboratory (URL) for confirmation of the long-term safe disposal of RW in the selected location of the underground disposal facility. Therefore during implementation of this project it is planned to use experience of the countries, where URL were designed, built and operated before creation of RW disposal sites. Such countries include Sweden, Finland, Japan, Russia, China, Belgium, India, Switzerland, etc., where there are extensive areas of crystalline rock development, and where deep RW disposal is recognized at the legislative level. The countries operating such facilities have proven technologies and experience in development, construction of URL and RW isolation sites.

Keywords: *radioactive waste; underground research laboratory; geological and geophysical studies; Semipalatinsk test site; geological disposal.*

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-4-17-29
УДК 541.73:547.458.81

THE SYNTHESIS METHODS AND APPLICATIONS OF LAYERED DOUBLE HYDROXIDES – A BRIEF REVIEW

K.A. Ibrahimova

Baku State University, Baku, Azerbaijan

E-mail for contacts: khazangul.ibrahimova1994@mail.ru; khazangulibrahimova@bsu.edu.az

Layered double hydroxides (LDHs) which are one type of layered material are promising materials due to some of their interesting properties, such as ease of synthesis, unique structure, uniform distribution of different metal cations in the brucite layer, surface hydroxyl groups, flexible tunability, intercalated anions with interlayer spaces, swelling properties, and high chemical and thermal stability, ability to intercalate different type of anions, and also high biocompatibility. This review article is focused on more information about synthesis methods of layered double hydroxides, and their applications in many fields. The most common synthesis methods for layered double hydroxides are co-precipitation, urea hydrolysis, hydrothermal synthesis, sol-gel, reconstruction, etc. are discussed. LDHs shows excellent performance as a multifunctional material for its promising applications in the fields of catalysts, water treatment, flame retardants, polymer additivies, adsorbents, nuclear industry, environmental protection, photocatalysts, and material science.

Keywords: *layered double hydroxide, co-precipitation, hydrothermal synthesis, sol-gel method, sonochemical synthesis.*

1. INTRODUCTION

Layered double hydroxides (LDHs) are a family of natural and synthetic materials having a general formula of $[M(II)_{1-x}M(III)_X(OH)_2](A^{n-}_{x/n}) \cdot nH_2O$. M (II) and M (III) are divalent and trivalent metals, respectively, and $A^{n-}$is the anion between the layers. Where divalent metals can be Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, etc. Trivalent metals can be Al^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}, etc. Many anions can be used, including Cl^-, NO_3^-, CO_3^{2-}, and many organic anions. LDHs are also known as hydrotalcite-like compounds or anionic clays [1–5]. LDHs often find application in pharmaceuticals, as polymer additives, adsorbents, supercapacitors, and in catalysis. This is due to having variable layer charge density, reactive interlayer space, ion exchange capabilities, a wide range of chemical compositions, and rheological properties [6]. LDH materials can be synthesized using different techniques, of which the most common are used methods such as co-precipitation, hydrothermal synthesis, urea hydrolysis, sol-gel, mechanochemical, sonochemical, ion exchange, and reconstruction methods [7]. Layered double hydroxides have prominent properties for example unique structure, mixed metal hydroxide layers, exterior hydroxyl groups, ease of synthesis, electrochemical activity, non-toxicity, flexible anions and cations tunability, biocompatibility, remarkable chemical and thermal stability, high surface, superb anion exchangeability, the sustainable transmission of intercalated anions [8–10]. Because of these properties, pure layered double hydroxides embedded with functional materials and layered double hydroxide nanocomposites, particularly carbon-based graphene becoming popular materials for wide applications [11]. In this review paper, we could get more information about different synthesis methods of LDHs and applications in many fields.

2. SYNTHESIS METHODS OF LDHS

2.1. Co-precipitation method

Co-precipitation method is commonly used procedure for preparing LDHs because it produces large amount of material and is easy to handle at laboratory level. It has been used extensively for the one-pot direct synthesis of LDHs containing a variety of layer cations and interlayer anions [12].

The synthesis of LDHs with co-precipitation method can be applied at both constant and variable pH. This method offers great freedom in choosing the interlayer anions. LDHs with a great variety of both metal ions and interlayer anions can be synthesized with this technique [12]. To assure precipitation of the metal ions, it is necessary to control the pH in the solution such that the reaction takes place under supersaturated conditions. Layered double hydroxides are prepared at low and high supersaturation conditions.

Precipitation at low supersaturation

Precipitation at low supersaturation requires slow addition of divalent and trivalent metals salt in the chosen ratio into aqueous solution containing desired anion, and pH is maintained at selected value. A second solution of an alkali is added into the mixture salts solution simultaneously at such a rate as to maintain the pH at a selected value leading to facilitate homogeneous precipitation of the two metallic salts [13]. The anion that is to be introduced should have a high affinity for the LDH layers and be present in excess, otherwise the counter-anions of the metal salts may be incorporated by competing reactions. Consequently, metal nitrate and chloride salts are commonly used because of the low selectivity of LDHs toward these anions. Furthermore, LDHs have a high affinity for carbonate anions and hence, unless this is the target anion, reactions are generally carried out under nitrogen in order to avoid absorption of atmospheric carbon dioxide which would

generate carbonate ions in situ [14]. One advantage of this method is that in many cases it allows careful control of the charge density (M^{2+}/M^{3+} ratio) of the hydroxide layers of the resulting LDH by means of precise control of the solution pH. The second advantage is that low supersaturation conditions usually give rise to precipitates with higher crystallinity than those obtained under high supersaturation conditions, because in the former situation the rate of crystal growth is higher than the rate of nucleation [14, 15].

Precipitation at high supersaturation

High supersaturation of LDHs precipitation was performed by the instantaneous addition of mixed M^{2+}/M^{3+} salt solution into an alkali solution containing desired interlayer anion. Preparations under conditions of high supersaturation generally give rise to less crystalline materials, because of the high number of crystallization nuclei. Because this method leads to a continuous change in the pH of solution, the formation of impurity $M(OH)_2$ and/or $M(OH)_3$ phases, and consequently an LDH product with an undesired M^{2+}/M^{3+} ratio, often results [16]. Thermal treatment performed following co-precipitation may help increase the crystallinity of amorphous or badly crystallized materials. Hence the synthesis of LDHs at high supersaturation method is less common than low supersaturation for the preparation of LDHs materials [17].

In general, this is achieved by holding the pH equal to or higher than the pH necessary for precipitation of the most soluble metal hydroxide [18]. The concentration of base solution during precipitation and the nature of base solution can also affect the hydrotalcite formation. Depending on the precipitation conditions, well-crystallized hydrotalcite or amorphous materials can be obtained [19]. These conditions are pH of the reaction, medium, concentration of the base solution, nature of the base solution, aging time and aging temperature, total cation concentration, and M^{2+}/M^{3+} molar ratios.

The variation of the compositional gradient in the co-precipitated LDH is narrower as the precipitation conditions are constant. This is achieved by careful control of solution pH. Table 1 lists pH values for precipitation of hydroxides of the most common LDHs [20].

Table 1. Preparation of Layered Double Hydroxides: pH values of precipitation of some M(III) and M(II) hydroxides

Cation	pH at 10^{-2} M	pH at 10^{-4} M	pH at which hydro-xide re-dissolves	Reference
Al^{3+}	3.9	8.0	9.0–12.0	[9]
Cr^{3+}	5.0	9.5	12.5	[16]
Cu^{2+}	5.0	6.5		[7]
Zn^{2+}	6.5	8.0	14	[15]
Ni^{2+}	7.0	8.5		[5]
Fe^{2+}	7.5	9.0		[10]
Co^{2+}	7.5	9.0		[11]

An advantage of this method is that it allows good control of the cation composition in the brucite-like layers. The effect of pH is considered in this review since LDH for different metal salts can be formed at different. Another advantage of this method offers an LDH product with better crystallinity than the similar method of high supersaturation. This is because the rate of crystal growth is higher than the rate of nucleation in low supersaturation conditions [21]. This method is often done by the slow addition of metal nitrate solutions to a solution of hydroxide and carbonate. The crystallite size distribution is wider when there is no additional aging step reported by Valim [22]. Pinnavia and co-workers compared the aging step with the level of crystallinity of hydrotalcite and found there was an enhancement in crystallinity [23] with increased aging time. There was no correlation, however, between base catalytic activity and improved crystallinity. Zhao et al. [24] synthesized MgAl-LDHs with the different Mg:Al molar ratios by co-precipitation method. The precipitation was done at 100°C. After precipitation, the slurry was aged at 100°C for 2, 6, or 13 h. XRD patterns of the MgAl-LDH with the Mg:Al molar ratio of 3 exhibited the characteristic reflections of the hydrotalcite phase. The peaks became narrower with the increase of aging time indicating that the crystallite size increased. The average crystallite size is estimated by using the Scherrer equation [25, 26]:

$$D = \frac{\alpha\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (1)$$

Where, D is the crystallite size, R is the Scherrer constant (R = 0.89), λ is the wavelength of the incident radiation (λ=0.1542 nm), and β is the FWHM value for the peak at the Bragg diffraction angle θ. The crystallite size increases with the aging time (Table 2).

Table 2. Crystallite size depending on aging time and aging temperature [19]

Sample	Aging time, h	Aging temperature, ℃	D, nm
Mg_3Al-LDH	2	100	23.6
	6		28.6
	13		31.9
Mg_2Al-LDH	6	40	11.8
		60	15.1
		100	31.0

A large variety of LDH systems have been reported successfully synthesized with the co-precipitation method, both di-metallic and multi-metallic systems are reported, including LDHs such as NiMn-CO_3, MgAl-CO_3, NiAl-CO_3, CoMnAl-CO_3, CoMnMgAl-CO_3 and NiCrAl-CO_3 [27].

2.2. Urea hydrolysis method

The urea hydrolysis method is frequently used for synthesis of highly crystalline LDHs to use a urea solution, which gradually hydrolyses to release hydroxide ions and allows an extremely fine control over precipitation. Urea was used as an agent for precipitation

from "homogeneous" solution very attractive, and it has long been used in gravimetric analysis to precipitate several metal ions as hydroxides or as insoluble salts when in the presence of a suitable anion [23]. Urea hydrolysis rate can be controlled by the reaction temperature. Hydrolysis of urea proceeds in two steps, the formation of ammonium cyanate (NH_4CNO) as the rate determining step, and the fast hydrolysis of the cyanate to ammonium carbonate [28].

$$CO(NH_2)_2 \rightarrow NH_4CNO \quad (2)$$

$$NH_4CNO + 2H_2O \rightarrow 2NH_4^+ + CO_3^{2-} \quad (3)$$

Hydrolysis rate of urea can be adjusted by controlling the applied temperature during reaction. The hydrolysis of ammonium carbonate gives pH of about 9 which is suitable for precipitating a wide variety of metal hydroxides. Since the working pH for the co precipitation of LDHs is in the range of 9–11, urea is a good candidate for the synthesis of LDHs. On the other hand, the urea method is an ideal way for the preparation of LDHs since during hydrolysis ammonia liberates the hydroxide and carbonate anions which are the main components of LDHs [29]. The compounds prepared using this method display homogeneous sizes and platelet-like primary particles with well-defined hexagonal shapes, crystallinity and specific surface area are observed to increase by using urea, which may be very interesting from the viewpoint of nanotechnology since LDHs offer nano-size two-dimensional spaces for the creation of functional materials [28]. The degree of crystallinity of LDHs depends on the synthesis temperature and decomposition rate. At low temperatures, large particles are formed due to the slow nucleation and slow decomposition rates of the urea [24]. The urea hydrolysis method is uniquely used in the synthesis of LDHs with a high charge density [25].

The hydrolysis of urea can easily be controlled by controlling the temperature [26]. The rate constant increases by about 200 times when the temperature is increased from 60 to 100 °C [27]. Oxidation states of the metal cations can be controlled by the addition of oxidizing agents such as ammonium persulfate [28]. Typically, the pH of the solution is controlled to be in the area of pH = 6-10, which is where precipitation of most LDHs will occur. The urea method favors the growth of larger particles than the earlier mentioned co-precipitation method. The urea method consequently yields products with much higher crystallinity [32]. A disadvantage is that the formation of LDHs with the urea method will nearly just give carbonate as the interlayer anion because of its high affinity for carbonate. However, the relatively gradual way in which the pH increases with urea hydrolysis is not always advantageous. For example, most divalent cation nitrates will precipitate as hydroxides quite readily using urea but trivalent cations, except aluminum, will not. A. Inayat et al. [30] have recently reported a direct synthesis of ZnAl-LDHs with nitrate as the interlayer anion using the urea hydrolysis method. This is achieved by careful control of the pH of the solution and by adding an excess of nitrate, the intercalation of the interlayer anion can be manipulated to other interlayer anions such as nitrate, as well.

Costantino et al. [31] prepared M(II)/Al-carbonate LDHs (M(II) = Mg, Zn, and Ni) by this method. The effects of varying the temperature, total metal cation concentration, molar fraction Al/Al+M(II), and molar fraction urea/M(II)+Al in solution on the composition and the crystallinity of the samples were investigated. The optimum conditions to prepare LDHs with a good crystallinity in a relatively short time using a simple procedure were suggested to involve dissolving solid urea in a 0.5 M solution of the chosen metal chlorides to give a urea/metal ion molar ratio of 3.3. The clear solution was maintained at 100◦C for 36 h. The urea method is not suitable for the preparation of Mg/Al-LDHs with low charge density but allows the preparation of compounds with high charge density not easily obtainable using other procedures [32]. Adachi-Pagano et al. [33] prepared mono-disperse sub-micron-sized Mg/Al-LDHs by the urea hydrolysis method, and the results were compared to the constant pH co-precipitation method. The compounds prepared using the urea method displayed platelet-like primary particles with a hexagonal shape.

2.3. Hydrothermal method

The hydrothermal method is usually used when organic guest species with low affinity for LDHs are required to be intercalated into the interlayers, and when the ion exchange and co-precipitation techniques are ineffective in this case. Hence hydrothermal synthesis has proven efficient because this method ensures no competing anion in the interlayer other than the intended by making insoluble hydroxides as inorganic source. The key features of this method is utilized to control particle size and its distribution [13]. Hydrothermal approach is usually carried out to improve crystallinity and is studied for Mg-Al-LDHs. It is found that increase in LDH crystal size results in improved crystallinity of hydrothermally treated samples. One advantage of hydrothermal method, when compared with other co-precipitation ones, is to avoid undesirable waste discard which may be harmful to the environment for instance NO_3^-, OH^-, Cl^-, etc. [15].

The method follows two synthesis routes. The first route is where the materials are prepared at temperatures above 373 K in a pressured autoclave. Here, the LDHs are synthesized from MgO and Al_2O_3 precursors or mixtures formed through the decomposition of the precursor nitrate compounds [34, 35]. In the other synthesis route, LDHs are prepared at low temperatures and are also subjected to a process of aging. During the aging process, the LDH precipitate is refluxed at a specific temperature for 18 h.

Hydrothermal synthesis is effective in such cases because insoluble hydroxides, for example, magnesium and aluminum hydroxides can be used as the inorganic sources ensuring that the desired anions occupy the

interlayer space since no other competing anions are present [36, 37]. Hydrothermal synthesis has been used to control the particle size and its distribution when soluble magnesium and aluminum salts were used together with an alkali solution to prepare Mg/Al-carbonate LDHs [38, 39], but is particularly useful when LDH-like materials are prepared using powders as starting materials. Single crystals of a layered compound with the formula $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}CaCO_3{\cdot}11H_2O$ were synthesized by a hydrothermal process using $Ca(OH)_2$, $Al(OH)_3$, and $CaCO_3$ as starting materials, with a molar ratio of 3.5:2:0.5 [40]. It was found that the hydrothermal temperature influenced the crystal structure of the resulting material. An ordered structure was obtained at 120◦C, and a disordered one at 100◦C. Both disordered and ordered structures have identical main layers $[Ca_4Al_2(OH)_{12}]^{2+}$, but they have different arrangements of water molecules and carbonate groups forming the interlayer region of composition.

2.4. Ion-exchange method

Ion-exchange method is also a commonly used method for the synthesis of LDHs composites and has been effectively useful for the intercalation of a number of different types of anions. The anion exchange method is useful when the co-precipitation method is inapplicable, in particular when the chosen divalent or trivalent metal cations or the anions involved are unstable in the alkaline solution, or when there is a strong possibility of interaction between the guest species and the metal ion [38]. It is also known as the first LDHs are prepared by co-precipitation method with host anions, most commonly NO_3^-, CO_3^{2-}, and Cl^- as the exchange is easier than multi charged anions. In the later stages, anions present in the interlayer region are exchanged with the preferred anions by stirring the LDH precursor in a solution containing an excess of the anion to be intercalated. To avoid carbonate intercalation the whole process of anion-exchange should be carried out under inert atmosphere [13, 15]. Owing to the fact that the process is reversible, LDHs can be incorporated into polymers after intercalation to improve the chemical and physical properties of the materials, that is, the thermal stability and optical and magnetic properties, and also to change the surface properties of the host from hydrophobic to hydrophilic [15]. The host–guest exchange generally depends on the electrostatic forces between positively charged LDH layers and the exchanging anions. Target anions can be intercalated in two possible ways, as described in the equations [38]:

$$LDH \cdot A^{m-} + X^{n-} \rightarrow LDH \cdot (X^{n-})_{m/n} + A^{m-} \quad (4)$$

There exists weak electrostatic interaction with layers, and hence these anions can be easily replaced by anions with higher electrostatic interaction with layers [39]. Figure 1 shows the schematic representation of ion-exchange method. There are several factors which determine the extent of ion-exchange in any given case:

Affinity for incoming anion

The exchange efficiency varies depending on the ability of the exchanged anions to stabilize the lamellae and/or to their proportion with respect to the LDHs precursor anion. Generally, the exchange ability of incoming anions increases with increasing charge and decreasing ionic radius. The order of intercalation is as follows: $CO_3^{2-} > HPO_4^{2-} > SO_4^{2-}$ for divalent anions and $OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$ for monovalent anions. The co-intercalation of a second anion was found to have no effect on the order of ion exchange preference. Because nitrate is exchanged most easily, nitrate pillared LDHs are usually used as the precursors for ion exchange [40].

Exchange medium

The appropriate solvent will favor the anion-exchange process. The interlayer space of LDHs can be expanded to some extent in a suitable solvent medium, which favors the ion exchange process. For example, in aqueous medium favors the exchange by inorganic anions, whilst an organic solvent favors exchange by organic anions [39].

pH value

The working pH should be 4.0 or above 4.0. A low pH value therefore favors liberation of the original anion as the conjugate acid and incorporation of a less basic anion from solution and the hydroxyl layers will break [40].

Chemical composition of the layers

The chemical composition of the LDH sheets influences the charge density of the sheets and the hydration state, thereby affecting the ion exchange process. Some other factors such as temperature also have an impact on the ion exchange process. Anion-exchange process will be more favorable at high temperatures. However, that too high a temperature might have an adverse effect on the structural integrity of the LDHs. Moreover, this method depends on the chemical composition of the brucite type layers [41].

The ion-exchange method is especially useful when the co-precipitation method is inapplicable such as when, for example, the divalent or trivalent metal cations or the anions involved are unstable in an alkaline solution, or the direct reaction between metal ions and guest anions is more favorable. In this method, the guests are exchanged with the anions present in the interlayer regions of preformed LDHs, as shown in figure 1 to produce specific anion pillared LDHs. In thermodynamic terms, ion exchange in LDHs depends mainly on the electrostatic interactions between the positively-charged host sheets and the exchanging anions and, to a lesser extent, on the free energy involved in the changes of hydration [42–44].

This method was first proposed by Bish [45], who demonstrated the anion exchange of carbonate by chloride, nitrate, bromide, and sulfate. Several factors determine the extent of ion exchange [41] such as affinity

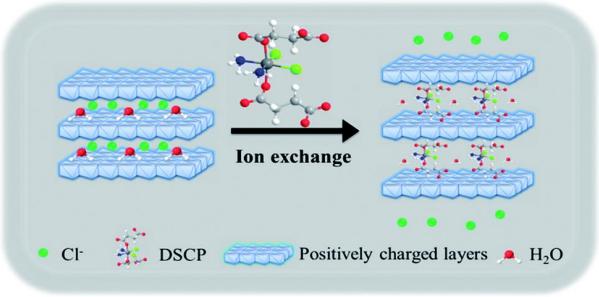


Figure 1. Schematic illustration of loading cisplatin prodrug DSCP to LDH through ion exchange [44]

for incoming anion, exchange medium, pH value, and chemical composition of the layers

2.5. Synthesis of LDHs by sol-gel method

In this method, is initially the formation of a sol by hydrolysis and partial condensation of a metallic precursor is then followed by the gel formation. Metallic alkoxides, acetates, or acetylacetonates, as well as many inorganic salts can be used as metallic precursors. The properties of the obtained solid LDHs depend on the hydrolysis and condensation rates of the metallic precursors and can be tuned by controlling different reaction parameters such as pH, nature and concentration of the metallic precursors, solvent and the temperature of synthesis [44].

The sol-gel method has several advantages over traditional methods:

(1) low temperature processing and consolidation is possible

(2) smaller particle size and morphological control in powder synthesis

(3) the homogeneity and structural properties of the resulting solids are controllable at the synthesis level by simply varying the composition of the precursors, temperature, aging time, and removal/addition of reactant species. The material prepared by sol–gel method has well controlled pore sizes, high specific surface area and high purity [45]. However, currently, it is the less exploited method.

The sol-gel method forms LDHs with a larger surface area than those formed by the co-precipitation method [43]. However, properties such as basicity as well as the divalent and trivalent metal ion molar ratios of LDHs synthesized with the sol-gel method are still not understood [48–50]. The sol-gel method is a low-cost, simple preparation method and efficient wet-chemical method of high-purity metal oxide materials from LDH precursors through hydrolysis and condensation processes [51]. LDHs are prepared by the sol-gel process, the mechanism shows the formation of sol during hydrolysis and the partial condensation of a metallic solution which is the first step, and the second step is followed by gel formation. Hence, metallic alkoxides, acetates, acetyl acetates, and inorganic salts are used as metallic precursors. The interesting properties of the resulting solid LDHs depend on certain defined parameters, such as hydrolysis and slow condensation of metallic precursors, that are finely tuned by regulating different reaction parameters adopted such as pH, the concentration of the metallic precursors, solvent, and temperature. The materials synthesized by the sol-gel method show pore sizes that are well controlled and have a high specific surface area as reported by Yang et al. [52].

2.6. Reconstruction method

Reconstruction method is based on "memory effect" of some LDH. This method involves calcination of LDHs. Calcination is a process of heating to high temperatures in inert atmosphere to remove the interlayer water, anions, and breakdown partially the hydroxyls from lamellae and convert interlamellar anion into volatile, forming a double oxyhydroxide. After calcined, a solution containing the anion of interest is added, regenerating the LDHs by hydrolysis and the new intercalated anion. In general, during regeneration process, pH is raised, so it must be corrected to avoid hydroxyl from occupying the interlayer space [49, 50]. This is the method of choice when large anions should be intercalated into LDH or when the chosen anions are not favored for intercalation by ion exchange method. The incorporation of competing anions is also limited, even if particular care should be paid to the pH value that when raises too much can favor the OH^- insertion [52].

This is the most necessary and interesting method which has the advantages of the "memory effect" of LDHs. In detail, these materials, once heated at elevated temperatures of about 650°C in inert conditions, result in the formation of a mixture of metal oxides that are easy to regenerate the hydroxide layers when exposed to water. These are highly applicable in base-catalyzed reactions such as Aldol, Michael, and Wittig reactions [53]. The prepared LDH-CO_3 are thermally decomposed to a mixture of oxides which is easily dispersed in the desired anion solution under inert conditions in deionized water to avoid CO_3^{2-} contamination. This is the common method used when larger anions have to be intercalated in LDHs [54]. The incorporation of competing anions is also restricted, depending on parameters such as pH value which increases leading to favor the OH^- formation. Various examples have been reported in the literature, such as pesticides, vitamins, and antibiotics [55, 56].

2.7. Sonochemical method

In a sonochemical method, LDHs are prepared by the co-precipitation method followed by sonochemical treatment. In the first step, the co-precipitation method is performed in the latter as explained fully above. In the second step after successful completion of mixing, the resultant solution is subjected to ultrasound irradiation at a given time and temperature. The solid precipitate is filtered, washed thoroughly with deionized water, and put in an oven overnight for further drying. This sonochemical method is best described as a synthetic and

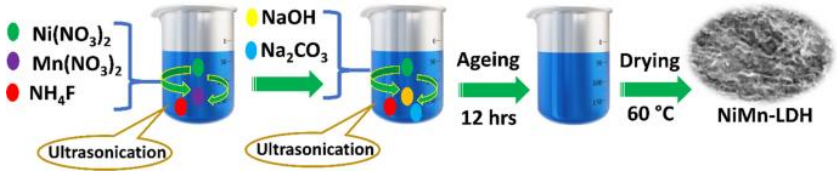


Figure 2. One-step sonochemical synthesis of NiMn-LDH for supercapacitors [60]

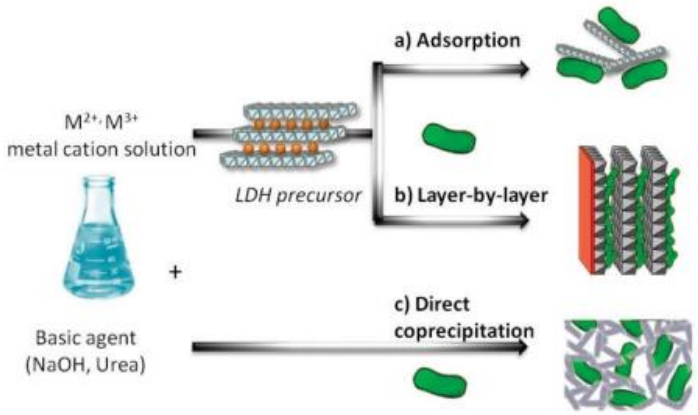


Figure 3. Schematic representation of (a) adsorption method, (b) layer-by-layer deposition and (c) direct co-precipitation method of layered double hydroxide (LDH) [62]

high-intensity ultrasonic/three-fold acoustic cavitation phenomenon that assists in improving the crystallinity of LDH phases [57, 58]. When the solution mixture is subjected to ultrasonic irradiation, rapid movement of the fluid leads to a three-fold acoustic cavitation phenomenon (Figure 2) in which microbubbles undergo nucleation formation, growth, and implosive collapse [59]. The formation of microbubbles produced a distinctive hot spot due to the compressional heating induced by collapsing of the bubble and therefore yields the bubble with extremely high temperature, pressure, and cooling rates [60].

2.8. Adsorption and Layer-by-Layer method

In this case, adsorption (Figure 3, a) can be referred to as the adhesion of divalent and trivalent ions from a liquid or dissolved solid to surface of the LDH adsorbent. This creates a film of the adsorbate over the surface in many processes like chemical, physical, biological and natural systems and widely used in various industrial applications [61]. The adsorption process may occur through weak van der Waals forces (physisorption) or covalent bonding (chemisorption) and also may occur due to electrostatic attraction between the adsorbate and surface of the adsorbent. It is a surface phenomenon most widely adopted in wastewater treatment for removal of various organic contaminants from aqueous solution.

Layer-by-layer (LBL) assembly (Figure 3, b) is a universal method for coating substrates with polymers, colloids, biomolecules, and even cells. This presents superior control and versatility when compared to other thin film deposition techniques in certain research and industrial applications. The LBL technique is known to support electrostatic interactions between positively charged layers and negatively-charged molecules and leads to nanostructured thin films [63]. This LBL deposition technique has three types of methods known as (I) the dipping layer-by-layer deposition technique (dipping-LBL); (II) spray layer-by-layer deposition method (spray-LBL) and (III) spin layer-by-layer deposition method (spin-LBL) method. Dipping-LBL is executed by chronologically adsorbing opposite charged materials onto a substrate via enthalpic and entropic driving forces [64]. In this method, the time depends on both the diffusion and adsorption of molecules, solutions or suspensions. Spray-LBL is a deposition technique where divalent and trivalent solutions are sprayed onto a vertical substrate, and the layer is formed after completion of drying in an oven overnight [58]. In spin-LBL method, the solutions or suspensions are deposited on a substrate attached to a spin coater, and the rotation speed generates a high centrifugal force. Thus, high rotational speed with high airflow rate at the surface leads to fast drying times of the liquid which in turn quickly and easily produce very uniform layers or thin films. In both spray-LBL and spin-LBL methods, the total time does not depend on the diffusion of molecular species.

3. APPLICATIONS OF LDHS

Layered double hydroxides known as anionic clays or hydrotalcite materials have attracted increasing attention in recent years. These materials are of interest as catalysts and catalyst precursors and supports [61], as ceramics precursors, as hosts for photoactivation and photocatalysis [63], as anion exchangers [64], as traps for anionic pollutants including some kinds of nuclear waste [65], as

flame retardants [66], and additives for polymers [67]. Additionally, much work has been done in preparing noble metal-containing catalysts by the calcination of LDHs carrying the metal in question. For example, Mg-Al LDHs have been prepared with intercalated hexacyanoruthenate (II) anions. Layered double hydroxides have anion exchange capacity, and the ability to capture organic and inorganic anions make makes them unique as inorganic materials. Our review deals with the current and potential applications of these materials, including in catalysis, ion exchanges, pharmaceutics, water treatment, nanomedicine, flame retardants, photochemistry, polymer additives, and electrochemistry. LDHs are 2D materials with great potential [68]. Their structural and morphological characteristics can foresee future even wider employment [69].

3.1. Catalysts

The LDHs structure is well-known as an effective solid catalyst. Zhang et al. used the Cu^{2+}-based LDH powder as a catalyst for wet oxidation [70] and reported that the array of active Cu^{2+} centers on the surface of CuZnAl-LDH is ordered net shaped, which is influenced by the effect of the ordered cross trap. The advantages of novel LDH films can overcome the problems of the use of powdery catalysts on an industrial scale, such as high-pressure drop and difficult catalyst separation. Lv et al. reported that the activated MgAl-LDH film was promising to be used as a precursor to synthesize monolithic catalyst for the aldol condensation of acetone and other base-catalyzed reactions [71]. Velu and co-workers. reported that Mg/Al mixed oxides derived by calcination of LDHs catalyzed the diastereoselective synthesis of nitroalkanes from aldehydes, these facile hydrogenation reactions, which occur with retention of configuration, allow the formation of pharmacologically important derivatives [72, 73]. Recently, the Mg/Zn/Al/Fe mixed oxides obtained from an LDH precursor gave ethylbenzene conversion as high as 53.8% and a styrene selectivity of 96.7% at 773 K in the dehydrogenation of ethylbenzene reported by Gao [74]. The high catalytic activity and stability of the Mg/Zn/Al/Fe catalyst were attributed to the presence of a large number of strong acid sites and a moderate number of base sites on the catalyst. Higher content of iron oxide species favors the redox cycle and also enhances the dehydrogenation activity [75].

MgAl-LDHs has been studied by Choudary et al. [75] as support for metals, e.g. nanopalladium (0). These catalysts were prepared by ion-exchange with $PdCl_4^{2-}$ followed by reduction. Choudary et al. found that using this material in ionic liquids the catalysts has higher activity and selectivity than the homogeneous $PdCl_2$ system in the Heck olefination of electron-poor and electron-rich chloroarenes. In addition, these catalysts showed higher activity in the C-C coupling reactions of chloroarenes than other heterogeneous catalysts with nanopalladium (0) on supports as alumina or silica [75]. Additionally, LDH supported rhodium(0) catalyst was effectively used in the Heck, Suzuki and Stille cross-coupling of haloarenes. Catalyst could be easily removed and reused in several cycles [77].

3.2. Water Treatment

Wastewater often contains oxyanions such as F^-, Cl^-, Br^-, PO_4^{3-}, which are harmful to both humans and wildlife. Enhanced ability to remove oxyanions is of importance in environment protection. Structured LDHs is one new type of promising material due to their ability to capture organic and inorganic anions which can be used in water treatment. Calcined LDH powder is also an important type of material used in water treatment since LDH can afford mixed metal oxides and has a special property called the memory effect. The main advantages of LDHs over conventional anionic exchange resins include their higher anion exchange capacity for certain oxyanions and their good thermal stability. Furthermore, LDHs can be fully regenerated in a short time for reuse. Lv et al. used MgAl-NO_3-LDH powder [71] and calcined powder [76] to remove F^-, Cl^-, Br^-, and I^-, and concluded that the rate constant for exchange of nitrate anions by halide decreases in the order of $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$, following pseudo-second-order kinetic models. The novel and well-dispersed nanocrystals of LDH on the paper substrate without aggregation were considered to provide a large specific surface area as well as good accessibility, underlying the superior adsorption performances of the film sample [77].

3.3. Flame retardants

The LDHs is also commercially promising as an additive in flame retardants. Many flame retardants are considered harmful, having been linked to liver, thyroid, reproductive, and neurological effects. Currently, halogen-free alternatives are one active research area. LDHs have been widely investigated as additives in this context. Compared to other flame retardants [78], LDH is a new type of material due to high smoke suppression, nontoxicity, or low toxicity. LDH is currently explored as a second-generation flame retardant with enhanced properties by either modification of the layers or intercalation of different anions. Lin et al. found that a borate-pillared MgAl-LDH with ethylene vinyl acetate (EVA) as the polymer component was a promising flame retardant [79]. By tuning the composition of the layers, the flame retardancy of LDHs was steered. For example, ternary ZnMgAl-LDH showed better flame retarding properties than binary MgAl-LDH [79].

LDHs as stabilizing agents for PVC and other polymers Chlorine-containing polymers such as poly(vinyl chloride) PVC undergo an autocatalytic dehydrochlorination reaction under the influence of elevated temperatures or UV radiation. Since the HCl originating from the de-hydrochlorination of the PVC chains is believed to sustain this autocatalytic process, stabilizers that irreversibly bond HCl can thus inhibit the degradation. Heavy metal compounds such as cadmium stearate or lead stearate are currently used for this

purpose; alternatives are required however in the light of environmental concerns associated with the use of heavy metals. LDHs have been employed to good effect and, indeed, the largest current commercial application of LDH materials is in the polymer industry, mainly to stabilize PVC [80].

3.4. LDHs as additives in functional polymer materials

Chlorine-containing polymers such as polyvinyl-chloride (PVC) undergo an autocatalytic dehydro-chlorination reaction under the influence of elevated temperature and UV radiation. Since the HCl originating from the dehydrochlorination of the PVC chains is believed to sustain this autocatalytic process, stabilizers that irreversibly bond HCl can thus inhibit the degradation. Heavy metal compounds such as cadmium stearate or lead stearate are currently used for this purpose. However, alternatives are required due to environmental problems associated with the use of heavy metals. Indeed, the largest current application of LDH materials is in the polymer industry, mainly to stabilize PVC [80, 81]. Recently, Duan et al. [82] found that MgAl-LDHs with Mg/Al = 2 have the optimum stabilizing effect on PVC because of their higher layer charge density and consequent stronger driving force for the uptake of Cl^- into the interlayer galleries. However, this LDH contains the highest quantity of interlayer CO_3^{2-} ions but the lowest overall HCl absorption capacity, suggesting that it is the reaction of HCl and CO_3^{2-} ions that are most important in stabilizing the PVC against thermal degradation. Flame retardant materials may be formulated to be more resistant to ignition or to have slower rates of flame spread in a major fire. LDHs have also found useful applications as flame retardants in PVC and other polymers as well leading to reduced quantities of smoke during combustion [83]. The most significant flame retardant effects, observed using a mass loss calorimeter, indicated that the EVA polymer filled with 50 wt.% of LDHs has the slowest heat release rate and the lowest evolved gas temperature.

3.5. Adsorbent and anion-exchange

Fast growing industrial sector has loaded environment with pollutants and toxicants which can cause adverse effects to human health and the surroundings. Recently, environmental pollution is one of the most serious problems in the world due to its deep effect on the future of human beings. Then the investigation for resolving the problem of the environmental pollution in the world began to draw major public attention. Heavy metal ions and organic dye molecules have high toxicity and poor biodegradability for plants and animals at higher concentrations [62]. In recent years, LDHs have been aroused increasing interest as adsorbents by virtue of their properties, which make them attractive materials for adsorbing heavy metal ions and organic dyes. Their abundance in nature, low cost, and good adsorptive properties, a result of their negatively charged layers and high large surface per unit of mass, large porosity, high anion-exchange capacities and flexible interlayer space, etc. i.e. it satisfies all the requisite properties of adsorption of heavy metal ions and organic dye molecules. [62, 69]. The anion- exchange capacity of LDHs is affected by the nature of the interlayer anions initially present and the layer charge density. When the layer charge density is very high the exchange reaction may become difficult. LDHs greater affinities for multivalent anions compared with monovalent anions [62]. Adsorption is a surface phenomenon, used for the accumulation of contaminants between two phases such as solid-liquid interface or solid-gas interface. Normally, adsorption mechanism occurs due to intermolecular forces of attraction between adsorbent and adsorbate. When a solution having adsorbate encounters the adsorbent, surface forces at the interface concentrate the solutes on the surface of the adsorbent [84–87]. LDHs can take up anion species from solution by three different mechanisms: surface adsorption, interlayer anion-exchange and reconstruction of a calcined LDH precursor by the "memory effect" [62]. Removal of dyes from wastewater is of significant consideration because dyes being colored pollutant cause environmental hazards. Up until now, many researches have been reported to synthesize pure LDHs materials or LDHs-based on composites due to their have high anion exchange and adsorption ability which allows them to be an alternative adsorbent or ion exchanger, make these materials favorable to remove contaminants from aqueous systems [44, 45] Moreover, LDHs have been successfully applied in the removal of toxic metals and organic dyes in aqueous solution. Heavy metal cations and radioactive metals were eliminated by using chelate ligands intercalated LDH because of flexible interlamellar region and specific pH. The adsorption characteristics of metal cations were separately studied and concluded that metal cations were separated due to high bond energy and high sensitivity of OH of LDHs. Various uncalcined and calcined of LDHs have been used to investigate the adsorption of heavy metal cations [88]. ZnAl-LDHs have been widely reported to be able to adsorb a wide range anionic and cationic dyes from aqueous solution such as methyl orange (MO), congo red (CR) and methylene blue (MB). Adsorption efficiencies of calcined and uncalcined LDHs were compared and found that better removal efficiency is exhibited by calcined LDHs [45, 47]

3.6. Effect of LDH on the photocatalytic activity

Several biological dyes are mainly using in various industries like leather, cosmetics, paper and textile industries. The wastes generated from those industries, particularly textile industries includes a huge amount of toxic substances and dyes which are adding throughout the colouring procedure. They are hard to eliminate from various water treatment processes and be able to disposed through rivers and sewers easily. They might also endure degradation to produce extremely carcinogenic and toxic

substances [89]. That's why there is an urgent need to develop an economic and efficient treatment method which are adept of deals through huge amount of polluted waters including significant amount of organic dyes. So many techniques were described for the elimination of toxic dyes from polluted water, comprising sedimentation, flocculation, coagulation, adsorption, photodegradation, etc. [90]. The because of the opportunity, by means of solar light that is free of cost besides renewable energy source. Layered double hydroxides (LDHs) have been concentrated as of late, all things considered, as environmental-friendly materials that can be utilized as photo catalysts or photocatalyst supports. The researchers found that was one of the first to report the high photocatalytic activity of the ZnCr-LDHs, which energized future research in LDH materials as photocatalysts, considering that the utilization of LDHs as photocatalysts has for the most part been ignored up till then [91]. LDH found an expanding interest for the most recent couple of centuries and generally connected to the area of photocatalysis on account of their constancy, simplicity of planning and reduced cost. Besides, LDH can be synthesised with an assortment of trivalent and divalent cations and in this way, semiconductor constituents can be acquired by picking a appropriate chemical configuration. These were utilized for the photodegradation of various molecules, for example, phenolic mixes, pesticides, anionic dyes and cationic dyes [92].

3.7. Applications in nuclear industry

L. Aimoz et al. [93] analyzed the applicability of MgAl-I, ZnAl-I and ZnAl-IO3 as potential matrices to store ^{129}I. Theiss et al. [94] studied the iodine and iodide adsorption capacity of previously calcined ZnAl-LDH and its thermal decomposition and suggested that iodine species may form non-removable anions by thermal decomposition of the LDH structure when these anions are intercalated into the LDH structure. Bastianini et al. [95] studied the ZnAl-I and ZnAl-I_3 LDHs obtained via intercalation of molecular iodine from nonaqueous solution and described a mechanism of iodine diffusion into the interlayer space to combine with iodide. One of the factors that can significantly affect the iodine retention capacity of LDHs is the presence of carbonate in the interlayer space, an anion with higher affinity than iodide or iodate [96]. Therefore, several studies [97, 98] investigate diverse intercalation methods involving dissolution and recoprecipitation procedures to obtain MgAl-LDHs avoiding any presence of carbonate in the material. Prasanna et al. showed that iodide-containing MgZnAl-LDHs lost the intercalated iodide by leaching even at neutral pH, since hydroxide ion (coming from the aqueous medium) can displace the former [99].

MgAl-LDH has been used by Kulyukhin et al. [100] as adsorbent materials for ^{137}Cs and ^{90}Sr with poor results; however, a material based on MgNd-LDH may be used for ^{90}Sr recovering. LDHs applications in adsorption and ion exchange processes are also important; there is a considerable interest in the use of LDHs to remove negatively charged species. LDHs can take up anion species from solution by three different mechanisms: surface adsorption, interlayer anion-exchange and reconstruction of a calcined LDH precursor by the memory effect [101]. Both uncalcined and calcined LDHs have also been used as sorbents for decontamination of radioactive wastewater, Toraishi et al. [102] reported the adsorption behavior of IO_3^- anions from radioactive wastewater by LDHs, concluding that IO_3^- is weakly adsorbed on the external surface of carbonate−LDH, whereas IO_3^- is exchanged for interlayer NO_3^- in nitrate−LDH.

4. Conclusions

This review article has demonstrated the wide variety of methods that are available for the synthesis of LDHs and their applications in many fields. The method of choice will depend on the purpose for which the LDH is to be used. If accurate structural information is required, then pure phases with high crystallinity are necessary. LDHs with layered structure are exciting materials for their attractive properties. LDH materials can be successfully synthesized by co-precipitation, urea hydrolysis, hydrothermal, sonochemical methods and etc. depending on formation conditions. Sodium carbonate and sodium hydroxide, ammonia, or urea can be used as precipitating agents. The most general base solution for the layered double hydroxide synthesis is the mixture of Na_2CO_3 and NaOH. We have described some data in our review applications of layered double hydroxides in different fields. LDHs represent one of the most technologically promising materials as a consequence of their low cost, relative ease of preparation, and the large number of preparation variables that may be adopted. Many applications of LDHs, such as in energy storage, catalysis, and adsorption fields, are based on its surface area and electrical conductivity. At present, even though a great deal of work of academic and commercial interest on LDH materials has been carried out, still more remains to be done to exploit completely their potential applications. In the future, we believe work on applications of these layered compounds will continue to expand rapidly.

References

1. Palacio L.A., Velásquez J., Echavarría A., Faro A. [et al.] Total oxidation of toluene over calcined trimetallic hydrotalcites type catalysts// J. Hazard. Mater. – 2010. – Vol. 177. – P. 407–413. – URL: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.048
2. Kikhtyanin O., Čapek L., Tišler Z., Velvarská R. [et. al.] Physico-chemical properties of MgGa mixed oxides and reconstructed layered double hydroxides and their performances in aldol condensation of furfural and acetone //J. Front. Chem. – 2018. – Vol. 6. – P. 1–17. – URL: https://doi.org/10.3389%2Ffchem.2018.00176
3. Liu H., Xu W., Liu X. [et.al.] Aldol condensation of furfural and acetone on layered double hydroxides// J. Kinet. Catal. – 2010. – Vol. 51. –P. 75–80. – URL: https://doi.org/10.1134/S0023158410010131

4. Hernández W.Y., Lauwaert J., Van der Voort P. Recent advances on the utilization of layered double hydroxides (LDHs) and related heterogeneous catalysts in a lignocellulosic feedstock biorefinery scheme // J. Green Chem. – 2010. –Vol. 19. – P.526–530. – URL: https://doi.org/10.1039/C7GC02795H
5. Lin X., Li R., Lu M. [et al.] Carbon dioxide reforming of methane over Ni catalysts prepared from Ni–Mg–Al layered double hydroxides: influence of Ni loadings// J. Fuel. – 2015. – Vol. 62. – P. 271–280. – URL: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.021
6. Sipos P., Pálinkó I. As-prepared and intercalated layered double hydroxides of the hydrocalumite type as efficient catalysts in various reactions// J. Catal. Today. – 2017. – Vol. 306. – P. 2–41. – URL: https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.12.004
7. Edenharter A., Feicht P., Diar-Bakerly B. Superior flame retardant by combining high aspect ratio layered double hydroxide and graphene oxide// J. Polymer. – 2016. – Vol. 91. – P. 41–49. – URL: https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.03.020
8. Friedel K.O., Rein D., Lüttmann C. [et al.] Ammonia decomposition and synthesis over multinary magnesioferrites: promotional effect of Ga on Fe catalysts for the decompostition reaction// J. Chem. – 2017. – Vol. 10. – P. 659–671. – URL: https://doi.org/10.1002/cctc.201601355
9. Balsamo N., Mendieta S., Oliva M. Synthesis and characterization of metal mixed oxides from layered double hydroxides// J. Proc. Mater. Sci. – 2012. – Vol. 1. – P. 506–513. – URL: https://doi.org/10.1016/J.MSPRO.2012.06.068
10. Li S., Wang H., Li W. Effect of Cu substitution on promoted benzene oxidation over porous CuCo-based catalysts derived from layered double hydroxide with resistance of water vapor// J. Appl. Catal. – 2015. – Vol. 166. – P. 260–269. – URL: https://doi.org/10.1007/s11426-015-5469-8
11. Wang W., Xu Z., Guo Z. [et al.] Layered double hydroxide and related catalysts for hydrogen production and a biorefinery// Chin. J. Catal. – 2015. Vol. 36. – P. 139–147. – URL: https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60229-1
12. He J. [et al.] Preparation of Layered Double Hydroxides// Springer Berlin Heidelberg. – 2006. – Vol. 1. – P. 89–119. – URL: https://doi.org/10.3390/books978-3-0365-0307-3
13. Goh K.H., Lim T.T., and Dong Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review// J. Water Research. – 2007. – Vol. 42. – P. 1343–1368. – URL: https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.043
14. Jin W. Recent Advances in the Synthesis of Layered, Double- Hydroxide Based Materials and Their Applications in Hydrogen and Oxygen Evolution// J. Energy Technology. – 2016. – Vol. 4. – P. 354–368. URL: https://doi.org/10.1002/ente.201500343
15. Benício L.P., [et al.] Layered double hydroxides: Nanomaterials for applications in agriculture// J. Revista Brasileira de Ciência do Solo. – 2015. – Vol. 3. – P. 1–13. – URL: https://doi.org/10.1590/01000683rbcs20150817
16. Feng L., Xue D. Applications of Layered Double Hydroxides, Part of the Structure and Bonding book series// Springer, Berlin, Heidelberg. – 2005. – Vol. 119. – P. 193–223. – URL: https://doi.org/10.3390/books978-3-0365-0307-3
17. Rives V. Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products// J. Materials Chemistry and Physics. – 2002. – Vol. 75. – P. 19-25. – URL: https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00024-X
18. Crepaldi E.L., Pavan P.C., Valim J.B. Comparative study of the co-precipitation methods for the preparation of layered double hydroxides// J. Braz. Chem. Soc. – 2011. – Vol. 11. P. 64–70. – URL: https://doi.org/10.1590/S0103-50532000000100012
19. Cavani F., Trifiro F., and Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications// J. Catal. Today. – 1991. – Vol. 11. – P. 173–301. – URL: https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K
20. Pausch I. [et al.] Syntheses of disordered and aluminum-rich hydrotalcite-like compounds// J. Clays and Clay Miner. – 1986. – Vol. 34. – P. 507–10. – URL: https://doi.org/10.1346/CCMN.1986.0340502
21. Vaccari A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays// J. Catal. Today. – 1998. – Vol. 41. – P. 53–71. – URL: https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00038-8
22. Tonto J., Bordonal A.C., Naal Z., Valim J.B. Conducting polymers/layered double hydroxides intercalated nanocomposites// J. Materials Science–Advanced Topics. – 2013. – Vol. 3. – P. 3–3. – URL: https://doi.org/10.5772/54803
23. Pinnavaia T.J., Kwon T., Dimotakis E.D. [et al.] Polyoxometalate intercalated layered double hydroxides// US Patent. – 1999. – P.203. – URL: https://patents.google.com/patent/US5079203A/en
24. Zhao Y., Li F. [et al.] Preparation of Layered Double-Hydroxide Nanomaterials with a Uniform Crystallite Size Using a New Method Involving Separate Nucleation and Aging Steps// J. Chemistry of Materials. – 2002. – Vol. 14. – P. 4286-4291. – URL: https://doi.org/10.1021/cm020370h
25. Scherrer P. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Gottingen// € Mathematisch-Physikalische Klasse. – 1918. – Vol. 4. –P. 98–100. – URL: https://eudml.org/journal/10154
26. Balayeva O.O., Azizov A.A., Muradov M.B., Maharramov A.M., Eyvazova G.M., Alosmanov R.M., Mamiyev Z.Q., and Aghamaliyev Z.A. β-NiS and Ni_3S_4 nanostructures: fabrication and characterization// J. Materials Research Bulletin. – 2016. – Vol. 75. – P. 155-161. – URL: https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.11.037
27. Ibrahimova Kh.A., Azizov A.A., Balayeva O.O., Alosmanov R.M., and Mammadyarova S.C. Mechanochemical synthesis of PbS/Ni–Cr layered double hydroxide nanocomposite// J. Mendeleev Communications. – 2021. – Vol. 31. –P. 100–103. – URL: https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.01.031
28. Aisawa S., Kudo H., Hoshi T., Takahashi S., Hirahar H. Intercalation behavior of amino acids into Zn–Al-layered double hydroxide by calcination–rehydration reaction// J.Solid State Chem. – 2004. –Vol. 177. – P. 3987–3994. – URL: https://doi.org/10.1016%2Fj.jssc.2004.07.024
29. Taviot-Gueho C. Tailoring Hybrid Layered Double Hydroxides for the Development of Innovative Applications// Advanced Functional Materials. – 2017. – Vol. 28. – P. 1868–1874. – URL: https://doi.org/10.1002/adfm.201703868
30. Inayat, A., Klumpp M., and Schwieger W. The urea method for the direct synthesis of ZnAl layered double hydroxides with nitrate as the interlayer anion// J. Appl.

Clay Sci. – 2011. – Vol. 51. – P. 452–459. – URL: https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.01.008
31. Costantino U. [et al.] New synthetic routes to hydrotalcite-like compounds. Characterization and properties of the obtained materials// Eur. J. Inorg. Chem. – 1998. – Vol. 10. – P. 1439–1446. – URL: https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.01.008
32. Yu J., Wang Q., O'Hare D., Sun L. Preparation of two dimensional layered double hydroxides nanosheetsand their applications// J. Chem. Soc. Rev. – 2017. – Vol. 46. – P. 5950–5974. – URL: https://doi.org/10.1039/C7CS00318H
33. Adachi-Pagano M., Forano C., Besse J.P. Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction—control of size and morphology// J. Mater. Chem. -2003. –Vol. 13. – P. 1988–1993. URL: https://doi.org/10.1039/B302747N
34. Wang Q., O'Hare D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets// Chem. Rev. – 2012. – Vol. 112. – P. 4124–4155. – URL: https://doi.org/10.1021/cr200434v
35. Bai X., Liu Q., Zhang H. [et al.] Nickel-Cobalt Layered Double Hydroxide Nanowires on Three Dimensional Graphene Nickel Foam for High Performance Asymmetric Supercapacitors// Electrochimica Acta. – 2016. – Vol. 215. – P. 492. – URL: https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.134
36. Rao M.M., Reddy B.R., Jayalakshmi M. Hydrothermal synthesis of Mg-Al hydrotalcites by urea hydrolysis// J. Mater. Res. Bull. – 2005. – Vol. 40. – P. 347–359. – URL: https://doi.org/10.1016%2Fj.materresbull.2004.10.007
37. Theiss F.L., Ayoko G.A., Frost R.L. Synthesis of layered double hydroxides containing Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+} and Al^{3+} layer cations by co-precipitation methods-a review// J. Appl. Surf. Sci. – 2016. – Vol. 383. – P. 200–213. URL https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.150
38. Mishra G., Dash B., Pandey S. Layered double hydroxides: a brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials// J. Appl. Clay Sci. – 2018. – Vol. 153. – P. 172–186. – URL: https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.021
39. Bravo-Suárez J.J., Páez-Mozo E.A., Oyama S.T. Review of the synthesis of layered double hydroxides: a thermodynamic approach// J. Quim. Nova. – 2004. – Vol. 27. – P. 601–614. – URL: https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000400015
40. Olafsen A. Mechanistic features for propane reforming by carbon dioxide over a Ni/Mg(Al)O hydrotalcite-derived catalyst// J. Catal. – 2005. – Vol. 229. – P. 163–175. – URL: https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.10.002
41. Miyata S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds// J. Clays and Clay Miner. – 1983. – Vol. 31. P. 305–311. – URL: https://asset-pdf.scinapse.io/prod/2136451159/2136451159.pdf
42. Evans D.G., Slade R.C.T. Structural aspects of layered double hydroxides, in: D.M.P. Mingos (Ed.) Layered Double Hydroxides// Springer, New York. – 2006. – P. 234. URL: https://doi.org/10.1007/430_005
43. Chai H., Xu X., Lin Y., Evans D.G., Li D. Synthesis and UV absorption properties of 2,3-dihydroxynaphthalene-6-sulfonate anion-intercalated Zn–Al layered double hydroxides// Polym. Degrad. Stab. – 2009. – Vol. 94. – P. 744–749. –URL: https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.09.007
44. Reichle W.T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite) // J. Solid State Ionics. – 1986. – Vol. 22. – P. 135–41. – URL: https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90067-6
45. Bish D.L. Thermal intercalation of layered double hydroxide// J. Bull Minéral. – 1980. –Vol. 5. – P. 103–175. – URL: https://www.researchgate.net/publication/248838724_Anion_Exchange_in_Layered_Double_Hydroxides_by_Surfactant_Salt_Formation
46. Fornari A.C., Neto R.M., Lenzi G.G. Utilization of sol-gel CuO-ZnO-Al_2O_3 catalysts in the methanol steam reforming for hydrogen production// Can. J. Chem. Eng. – 2017. – Vol. 95. – P. 2258–2271. – URL: https://doi.org/10.1002/CJCE.23005
47. Evans D.G. [et al.] Structural aspects of layered double hydroxides// Springer, New York. – 2006. – P. 234. – URL: https://doi.org/ 10.1007/430_005
48. Sertsova A.A., Subcheva E.N., Yurtov E.V. Synthesis and study of structure formation of layered double hydroxides based on Mg, Zn, Cu, and Al// Russ. J. Inorg. Chem. 2015. – Vol. 60. – P. 23–32. – URL: https://doi.org/10.1134/S0036023615010167
49. Bellotto M., Rebours B., Clause O. Hydrotalcite Decomposition Mechanism: A Clue to the Structure and Reactivity of Spinel-like Mixed Oxides// The Journal of Physical Chemistry. – 1996. – Vol. 100. – No. 20. – P. 8535–8542. – URL: https://doi.org/10.1021/JP960040I
50. Lwin Y., Yarmo M.A., Yaakob Z. [et al.] Synthesis and characterization of Cu–Al layered double hydroxides// J. Mater. Res. Bull. – 2001. – Vol. 36. – P. 193–198. – URL: https://www.jmsse.in/files/474%20trinh%20duy%20nguyen%20et%20al.pdf
51. Hibino T. Acid treatment of layered double hydroxides containing carbonate// Eur. J. Inorg. Chem. – 2014. – Vol. 20. – P. 531. – URL: https://doi.org/10.1002/ejic.201701067
52. Yang W., Kim Y., Liu P.K. [et al.] Thermal evolution of the structure of a Mg–Al–CO_3 layered double hydroxide// J. Chem. Eng. Sci. – 2002. – Vol. 57. – P. 2945–2953. – URL: https://doi.org/10.1021/ie0308036
53. Venugopal B.R., Shivakumara C., Rajamathi M. Composite of layered double hydroxides obtained through random costacking of layers from Mg-Al and Co-Al LDHs by delamination-restacking: Thermal decomposition and reconstruction behavior// J. Solid State Sci. – 2007. – Vol. 9. – P. 287–294. – URL: https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.01.006
54. Takehira K. Recent development of layered double hydroxide-derived catalysts − Rehydration, reconstitution, and supporting, aiming at commercial application// J. Appl. Clay Sci. – 2017. – Vol. 136. – P. 112–141. – URL: https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.11.012
55. Bravo-Suárez J.J., Páez-Mozo E.A., Oyama S.T. Review of the synthesis of layered double hydroxides: a thermodynamic approach// J. Quim. Nova. – 2004. – Vol. 27. – P. 601–614. – URL: https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000400015
56. Fan G., Li F., Evans D.G., Duan X. Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives// Chem. Soc. Rev. – 2014. – Vol. 43. – P. 7040–7066. – URL: https://doi.org/10.1039/C4CS00160E
57. Nalawade P., Aware B., Kadam V.J. [et al.] Layered double hydroxides: a review// J. Sci. Ind. Res. – 2009. –

Vol. 68. – P. 267. – URL: https://www.hazemsakeek.net /wp-content/uploads/2021/06/LDH.pdf
58. Tichit D., Coq B. Catalysis by hydrotalcites and related materials// J. Cattech. – 2003. – Vol. 7. – P. 206–17. – URL: https://doi.org/10.1023/B:CATT.0000007166.65577.34
59. Choy J.H., Kwak S.Y., Park J.S., Jeong Y.J. Cellular uptake behavior of [^{32}P] labeled ATP-LDH nanohybrids//. J. Mater Chem. – 2001. – Vol. 11. – P. 1667–71. – URL: https://doi.org/10.1039/B008680K
60. Baig M.M., Gul I.H., Ahmad R. [et al.] One-step sonochemical synthesis of NiMn-LDH for supercapacitors and overall water splitting// J. Material Science. – 2021. – Vol. 56. – P. 18636–18649. –URL: https://oi.org/10.1007/s10853-021-06431-x
61. Bukhtiyarova M., Lunkenbein T., Kähler K. Methanol synthesis from industrial CO_2 sources: a contribution to chemical energy conversion// Catal. Lett. – 2017. – Vol. 147. – P. 416–427. – URL: https://link.springer.com/article/10.1007/s10562-016-1960-x
62. Chubar N., Gilmour R., Gerda V. Layered double hydroxides as the next generation inorganic anion exchangers: synthetic methods versus applicability// J. Adv. Colloid Interface Sci. – 2017. – Vol. 245. –P. 62–80. – URL: https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.04.013
63. Jamil S., Alvi A.R.; Khan S.R. Layered double hydroxides (LDHs): Synthesis & Applications// Prog. Chem. – 2019. – Vol. 31. – P. 394−412. – URL: https://doi.org/10.7536/PC180505
64. Xia S.J., Liu F.X., Ni Z.M. [et al.] Layered double hydroxides as efficient photocatalysts for visible-light degradation of Rhodamine B// J. Colloid Interface Sci. – 2013. – Vol. 405. – P. 195–200. – URL: https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.05.064
65. Nejati K., Akbari A.R., Davari S. [et al.] Zn–Fe-layered double hydroxide intercalated with vanadate and molybdate anions for electrocatalytic water oxidation// New J. Chem. – 2018. – Vol. 42. – P. 2889–2895. – URL: https://doi.org/10.1039/C7NJ04469K
66. Fernández J.M., Ulibarri M.A., Labajos F.M. [et al.] The effect of iron on the crystalline phases formed upon thermal decomposition of Mg-Fe-Al hydrotalcites// J. Mater. Chem. – 1998. – Vol. 8. – P. 2507–2514. – URL: https://doi.org/10.1039/A804867C
67. Zeng H.-Y., Wang Y.-J., Feng Z. [et al.] Synthesis of propylene glycol monomethyl ether over Mg/Al Hydrotalcite catalyst.// Catal. Lett. – 2010. – Vol. 137. – P. 94–103. – URL: https://doi.org/10.1007/s10562-010-0335-y
68. Rezvani Z., Khodam F., Mokhtari A. [et al.] Amine-assisted syntheses of carbonate-free and highly crystalline nitrate-containing Zn-Al layered double hydroxides// Anorg. Allg. Chem. – 2014. – Vol. 640. – P. 2203–2207. – URL: https://doi.org/10.1002/zaac.201400190
69. Darr J.A., Zhang J., Makwana N.M., Weng X. Continuous hydrothermal synthesis of inorganic nanoparticles: applications and future directions// J. Chem. Rev. – 2017. – Vol. 117. – P. 11125–11238. – URL: https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00417
70. Zhang J., Gong C., Zeng X. Continuous flow chemistry: new strategies for preparative inorganic chemistry// J. Chem. Rev. – 2016. – Vol. 324. – P. 39–53. – URL: https://doi.org/10.1016/J.CCR.2016.06.011
71. Lv L., Sun P.D., Gu Z.Y. [et al.] Removal of chloride ion from aqueous solution by ZnAl-NO_3 layered double hydroxides as anion-exchanger// J. Hazard Mater. – 2009. – Vol. 161. – P. 1444–1449. – URL: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.114
72. Velu S., Suzuki K., Osaka T. [et.al.] Synthesis of new Sn incorporated layered double hydroxides and their evolution to mixed oxides// J. Mater. Res. Bull. – 1999. – Vol. 34. – P. 1707–1717. – URL: https://doi.org/10.1021/cm990067p
73. Velu S., Sabde D.P., Shah N. [et al.] New hydrotalcite-like anionic clays containing Zr^{4+} in the layers: synthesis and physicochemical properties// J. Chemistry of Materials. – 1996. – Vol. 10. – P. 3451–3458. – URL: https://doi.org/10.1021/cm980185x
74. Gao L.J., Teng G.Y., Lv J.H. [et al.] Biodiesel synthesis catalyzed by the KF/Ca-Mg-Al hydrotalcite base catalyst// Energy Fuel. – 2010. – Vol. 24. – P. 646–651. – URL: https://doi.org/10.1021/ef900800d
75. Choudary B.M., Lakshmi M. [et al.] Layered double hydroxide fluoride: a novel solid base catalyst for C-C bond formation// J. Green Chemistry. – 2001. – Vol. 3. – P. 257–260. – URL: https://doi.org/10.1039/B107124F
76. Li C., Wei M., Duan X. Layered double hydroxide-based nanomaterials as highly efficient catalysts and adsorbents// Small. – 2014. – Vol. 10. – P. 4469–4486. – URL: https://doi.org/10.1002/smll.201401464
77. Sharma U., Tiyaga B., Jasra R.V. Synthesis and characterization of Mg-Al-CO_3 layered double hydroxide for CO_2 adsorption// J. Ind. Eng. Chem. Res. – 2008. – Vol. 47. – P. 9588–9595. – URL: https://doi.org/10.1021/ie800365t
78. Béres A., Pálinkó I., Kiricsi I. [et al.] Layered double hydroxides and their pillared derivatives – materials for solid base catalysis, synthesis and characterization// Appl. Catal. – 1999. – Vol. 182. – P. 237–247. – URL: http://real.mtak.hu/id/eprint/5367
79. Vulic T., Reitzmann A., Ranogajec J. [et al.] The influence of synthesis method and Mg–Al–Fe content on the thermal stability of layered double hydroxides// J. Therm. Anal. Calorim. – 2012. – Vol. 110. – P. 227–233. – URL: https://doi.org/10.1007/s10973-012-2230-9
80. Kühl S., Friedrich M., Armbrüsterb M., Behrens M. Cu, Zn, Al layered double hydroxides as precursors for copper catalysts in methanol steam reforming – pH controlled synthesis by microemulsion technique// J. Mater. Chem. – 2012. – Vol. 22. – P. 9632–9638. – URL: https://doi.org/10.1039/C2JM16138A
81. Chong M.N., Jin B., Chow C.W.K., Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review// Water Res. – 2010. – Vol. 44. – P. 2997–3027. – URL: https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039
82. Mohapatra L., Parida K. A review on the recent progress, challenges and perspective of layered double hydroxides as promising photocatalysts// J. Mater. Chem. – 2016. – Vol. 4. – P. 10744–10766. – URL: https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039
83. Abderrazek K., Srasra N.F., Srasra E. Synthesis and characterization of [Zn-Al] layered double hydroxides: effect of the operating parameters// J. Chin. Chem. Soc. – 2017. – Vol. 64. – P. 346–353. – URL: https://doi.org/10.1002/jccs.201600258
84. Giovannelli F. Magnetic properties of Ni(II)-Mn(III) LDHs// Mater. Chem. Phys. – 2012. – Vol. 137. – P. 55–60. – URL: https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.07.057

85. Barriga C. [et al.]Synthesis and characterization of new hydrotalcite-like compounds containing Ni(II) and Mn(III) in the hydroxide layers and of their calcination products// J. Solid State Chem. – 1996. – Vol. 124. – P. 205–213. – URL: https://doi.org/10.1021/ic950835o
86. Chang X. [et al.] Oxidizing synthesis of Ni^{2+}-Mn^{3+} layered double hydroxide with good crystallinity// J. Mater. Res. Bull. – 2011. – Vol. 46. – P. 1843–1847. – URL: https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.07.035
87. Abello S, Mitchell S., Santiago M. Perturbing the properties of layered double hydroxides by continuous coprecipitation with short residence time// J. Mater. Chem. – 2010. – Vol. 20. – P. 5878−5887. – URL: https://doi.org/10.1039/C0JM00088D
88. Gu Z., Atherton J.J., Xu Z.P. Hierarchical layered double hydroxide nanocomposites: structure, synthesis and applications// J. Chem. Commun. (Cambridge, U. K.). – 2015. – Vol. 51. – P. 3024–3036. – URL: https://doi.org/10.1039/C4CC07715F
89. Liu J., Chen G.M., Yang J.P. Preparation and characterization of poly(vinyl chloride)/layered double hydroxide nanocomposites with enhanced thermal stability// J. Polymer. – 2008. – Vol. 49. – P. 3923–3927. – URL: https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.07.014
90. Pang X.J., Sun M.Y., Ma X.M. Synthesis of layered double hydroxide nanosheets by coprecipitation using a Ttype microchannel reactor// J. Solid State Chem. – 2014. – Vol. 210. – P. 111−115. – URL: https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2013.11.013
91. Zhao Y., Liang J., Li F., Duan X. Selectivity of crystal growth direction in layered double hydroxides// J. Tsinghua Sci. Technol. – 2004. – Vol. 9. – P. 667–671. – URL: https://www.researchgate.net/journal/Tsinghua-Science-Technology-1007-0214
92. Olfs H.-W., Torres-Dorante L.O., Eckelt R. Comparison of different synthesis routes for Mg–Al layered double hydroxides (LDH): characterization of the structural phases and anion exchange properties// J. Appl. Clay Sci. – 2009. – Vol. 43. – P. 459–464. – URL: https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.10.009
93. Aimoz L., Taviot-Guého C. Anion and Cation Order in Iodide Bearing Mg/Zn–Al Layered Double Hydroxides// The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Vol. 116. – P. 5460–5475. – URL: https://doi.org/10.1021/jp2119636
94. Teiss F.L., Sear-Hall M.J. [et al.] Zinc aluminium layered double hydroxides for the removal of iodine and iodide from aqueous solutions// J. Desalination and Water Treatment. – 2012. – Vol. 39. – P. 166–175. – URL: https://doi.org/10.1080/19443994.2012.669171
95. Maria D.C., Chiara B., Leonardo M. [et al.] On the Intercalation of the Iodine-Iodide Couple on Layered Double Hydroxides with Different Particle Sizes// Inorganic Chemistry. – 2012. – Vol. 51. – P. 2560–2568. – URL: https://doi.org/10.1021/ic202520v
96. Miyata S. The Syntheses of Hydrotalcite-Like Compounds and Their Structure and Physico-Chemical Properties// J. Clays and Clay Minerals. – 1975. – Vol. 23. – P. 375. – URL: https://doi.org/10.1346/CCMN.1975.0230508
97. Liang L., Li L. Adsorption behavior of calcined layered double hydroxides towards removal of iodide contaminants// J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2007. – Vol. 273. – P. 221–226. – URL: https://doi.org/10.1007/s10967-007-0740-x
98. Zhang J., Zhang F., Ren L. [et al.] Synthesis of layered double hydroxide anionic clays intercalated by carboxylate anions// J. Materials Chemistry and Physics. – 2007. – Vol. 85. – P. 207–214. – URL: https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2004.01.020
99. Prasanna S.V., Kamath P.V., Shivakumara C. Interlayer structure of iodide intercalated layered double hydroxides (LDHs)// J. Colloid and Interface Science. – 2008. – Vol. 344. – P. 508–512. – URL: https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.01.013
100. Kulyukhin S.A., Krasavina E.P., Gredina I.V. [et al.] Sorption of cesium, strontium, and yttrium radionuclides from the aqueous phase on layered double hydroxides// J. Radiochemistry. – 2008. – Vol. 50. – P. 493–501. – URL: https://doi.org/10.1134/S1066362208050111
101. Chibwe K., Jones W. Intercalation of organic and inorganic anions into layered double hydroxides// J. Chemical Society, Chemical Communications. – 1989. – Vol. 14. – P. 926–927. – URL: https://doi.org/10.1039/C39890000926
102. Toraishi T., Nagasaki S., Tanaka S. Adsorption behavior of IO_3^- by CO_3^{2-}- and NO_3^--hydrotalcite// J. Applied Clay Science. – 2002. – Vol. 22. – P. 17–23. – URL: https://doi.org/10.1016/S0169-1317(02)00108-4

ҚАТТЫ ҚОС ГИДРОКСИДТЕРДІҢ СИНТЕЗІ ӘДІСТЕРІ ЖӘНЕ ҚОЛДАНЫЛУЫ – ҚЫСҚА ШОЛУ

К.А. Ибрагимова

Баку мемлекеттік университеті, Баку, Әзірбайжан

Қабатты материалдың бір түрі болып табылатын қабатты қос гидроксидтер (LDHs) синтезделу жеңілдігі, бірегей құрылымы, бруцит қабатында әртүрлі металл катиондарының біркелкі таралуы, беттік гидроксил топтары, икемді реттелу сияқты кейбір қызықты қасиеттеріне байланысты перспективалы материалдар болып табылады, қабат аралық кеңістіктері бар интеркалирленген аниондар, ісіну қасиеттері және жоғары химиялық және термиялық тұрақтылығы, әртүрлі типтегі аниондарды интеркалациялау қабілеті, сонымен қатар жоғары биоүйлесімділік. Бұл шолу мақаласы қабатталған қос гидроксидтердің синтез әдістері және олардың көптеген салаларда қолданылуы туралы қосымша ақпаратқа бағытталған. Қабатты қосарланған гидроксидтерді синтездеудің ең көп тараған әдістері бірігіп тұндыру, мочевина гидролизі, гидротермиялық синтез, золь-гель, реконструкция және т.б. LDHs катализаторлар, суды тазарту, жалынға қарсы заттар, полимерлі қоспалар, адсорбенттер, атом өнеркәсібі, қоршаған ортаны қорғау, фотокатализаторлар және материалтану салаларында перспективалы қолдану үшін көп функционалды материал ретінде тамаша өнімділікті көрсетеді.

Түйін сөздер: *қабатты қос гидроксид, қоса тұндыру, гидротермиялық синтез, золь-гель әдісі, сонохимиялық синтез.*

МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ПРИМЕНЕНИЕ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ – КРАТКИЙ ОБЗОР

К.А. Ибрагимова

Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ), которые представляют собой один из типов слоистых материалов, являются перспективными материалами благодаря некоторым интересным свойствам, таким как простота синтеза, уникальная структура, равномерное распределение катионов различных металлов в бруситовом слое, поверхностные гидроксильные группы, гибкая перестраиваемость, интеркалированные анионы с межслоевыми пространствами, свойствами набухания, высокой химической и термической стабильностью, способностью интеркалировать различные типы анионов, а также высокой биосовместимостью. Эта обзорная статья посвящена информации о методах синтеза слоистых двойных гидроксидов и их применении во многих областях. Обсуждаются наиболее распространенные методы синтеза слоистых двойных гидроксидов: со-осаждение, гидролиз мочевины, гидротермальный синтез, золь-гель, реконструкция и др. СДГ демонстрирует отличные характеристики в качестве многофункционального материала для его перспективных применений в области катализаторов, водоподготовки, антипиренов, полимерных добавок, адсорбентов, атомной промышленности, защиты окружающей среды, фотокатализаторов и материаловедения.

Ключевые слова: *слоистый двойной гидроксид, со-осаждение, гидротермальный синтез, золь-гель метод, сонохимический синтез.*

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-4-30-34
УДК 557.4

МОНИТОРИНГ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ ГОРОДА НУР-СУЛТАН И ЕГО ОКРЕСТНОСТЕЙ (РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН)

А. Сатаева[1)], А. Камал[2)], А. Байменов[1)], Т. Керим[2)], Ж. Исаев[3)], Д. Ким[2)], В. Инглезакис[5)], Е. Архангельски[2)]

[1)] Назарбаев Университет, "National laboratory Astana", Нур-Султан, Казахстан
[2)] Назарбаев Университет, Школа Инжиниринга и Цифровых наук, Нур-Султан, Казахстан
[3)] Назарбаев Университет, "Core Facilities", Нур-Султан, Казахстан
[4)] Университет Стрейклайд, Кафедра химической и технологической инженерии, Глазго, Великобритания

E-mail for contacts: aliya.satayeva@nu.edu.kz

В статье приведены данные мониторинга лекарственных веществ (ЛВ) в поверхностных водоемах города Нур-Султан и его окрестностей (Республика Казахстан). Результаты показывают присутствие карбамазепина и сульфаметаксазола в поверхностных водах. Образцы отбирали ежемесячно с апреля по декабрь 2021 года. Анализ ЛВ проводили с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Возможной причиной присутствия лекарственных веществ в поверхностных водоемах является поступление их со сточными водами коммунально-бытовой сферы города Нур-Султан в поверхностные источники после очистки.

***Ключевые слова**: экологический мониторинг, поверхностные воды, лекарственные вещества, Республика Казахстан.*

Введение

Исследования, проведенные в последние десятилетия, показали, что фармацевтические препараты также оказывают значительное влияние на загрязнение окружающей среды [1]. По сравнению с другими загрязнителями (тяжелые металлы, пестициды, органические вещества), фармацевтическим препаратам уделяется меньше внимания, хотя в последние десятилетия количество статей по фармацевтической тематике значительно увеличилось [2].

Фармацевтические препараты или лекарственные вещества (ЛВ) в низкой концентрации оказывают лечебное действие на людей и животных. Благодаря своим физико-химическим характеристикам они могут преодолевать мембраны и быть стойкими в водной среде [3]. Кроме того, если фармацевтические препараты не удаляются при очистке сточных вод, они попадают в поверхностные воды, поскольку большинство фармацевтических препаратов имеют высокую полярность и низкую летучесть. Согласно Даутон и др. [1], фармацевтические продукты являются неконтролируемыми химическими веществами, вызывающими стресс при попадании в окружающую среду.

В последние десятилетия производство и потребление фармацевтической продукции стремительно увеличилось с развитием медицины. Около 3000 соединений используются в качестве фармацевтических препаратов, а годовой объем производства превышает сотни тонн [4, 5]. Противовоспалительные препараты, антибиотики и анальгетики являются самыми распространенными лекарствами, используемыми во всем мире. Следовательно, появление водорастворимых и фармакологически активных органических микрозагрязнителей привлекает все больше внимания во всем мире [5, 6]. При этом спрос на фармацевтические препараты растет из-за увеличения мирового населения, широкой доступности на мировом рынке, инвестиций в сферу здравоохранения и прогресса в медицинских исследованиях [7]. В настоящее время во всем мире используется около 4000 активных фармацевтических ингредиентов и потребляется около 100000 тонн в год

Очистные сооружения элиминируют органические компоненты, которые содержат белки, углеводы и липиды. Но не способны удалять лекарственные препараты, потому что медикаменты сами по себе являются биологически активными элементами в организме человека. Фармацевтические препараты могут быть устойчивыми во внешней среде, и они не всегда абсорбируются или разрушаются полностью в организме. В настоящее время нет очистных сооружений, которые направлены на удаление фармацевтических препаратов и их метаболитов [8–15].

Во многих городах Казахстана износ очистных сооружений составляет более 90%, при этом в некоторых канализационные очистные сооружения отсутствуют вообще и городские стоки через временные отстойники сбрасываются сразу на поля фильтрации [16, 17]. Анализ литературы показал, что в Казахстане не проводится исследование как путей поступления, распределения, уровня концентраций каких-либо лекарственных веществ в окружающую среду, так и сценариев их деградации [18, 19].

Кроме этого, сопутствующей проблемой в настоящее время является отсутствие стандартов ПДК по определению концентраций ЛВ в поверхностных, питьевых и сточных водах не только в Казахстане, но и во всем мире. Решение этих экологических проблем очень важно для Казахстана, поскольку нет базы данных ЛВ, поступающих при их производстве

или потреблении населением или/и животными в сточные или поверхностные воды.

Стимулом для текущих исследований лекарственных препаратов, является интерес, вызванный необходимостью проведения мониторинга лекарственных препаратов в сточных водах городских очистных сооружений. В Казахстане нет официально опубликованных данных по результатам экспериментального аналитического определения и содержании каких-либо лекарственных препаратов не только в сточных водах, но и поверхностных водах, включая реки и озера. Присутствие любых ЛВ в сточных водах, особенно после их очистки, вызывает озабоченность, т.к. связано с поступлением выявленных ЛВ в окружающую среду. Любое поступление ЛВ может привести к рискам, связанным с будущими экологическими проблемами, например, пагубным последствиям для здоровья человека и состояния окружающей среды.

В докладе ВОЗ [20] рекомендовано проводить регулярный мониторинг за фармацевтическими средствами в водных ресурсах и питьевой воде на национальном уровне при отсутствии нормативных мандатов для оценки возможных уровней распространенности и воздействия в сочетании с оценкой потенциальных рисков воздействия на здоровье человека через питьевую воду.

Целью данного исследования является изучение концентраций ЛВ (карбамазепина и сульфаметаксазола) в поверхностных водах г. Нур-Султан и его окрестностей.

Материалы и методы

Отбор и подготовку к анализу проб воды проводили в соответствии с ГОСТ РК 51593-2003 [21].

Пробы отбирали из различных водных объектов (водохранилища Вячеславское, рек Нура, Ишим, Мукыр, Карасу, озера-накопителя сточных вод Талдыколь и малый Талдыколь). Пробы отбирали ежемесячно в период с апреля по декабрь 2021 г.

Перед анализом образцы фильтровали с использованием фильтров из микроволокна Whatman GF/F Glass и стекловолокна Chromatofil CA 20/25 0,2 мкм. Хроматографическое разделение проводили на колонке Hypersil Gold C8 150*2,1 мм с размером частиц 1,9 мкм. В качестве подвижной фазы использовали сверхчистую воду и ацетонитрил (60:40, об./об.). Скорость потока составляла 0,3 мл/мин, а обнаружение фиксировали при 230 нм [22–28].

В числе лекарственных препаратов, активно используемых населением, необходимо также рассматривать фармацевтические субстанции, которые являются устойчивыми в окружающей среде и не поддаются биологическому разложению, такие как карбамазепин. Широко распространено и пользуется высоким спросом во многих странах мира, в том числе и в Казахстане, такое лекарство как сульфометаксазол. В связи с этим, данные ЛВ были определены как целевые (см. таблицу).

Таблица. Характеристика целевых ЛВ

Название	Формула	Назначение	Применение	Ссылка
Сульфометаксазол	$C_{10}H_{11}N_3O_3S$	антибиотик	Действие направлено на уничтожение бактерий, вызывающих инфекции. назначается для профилактики пневмонии во время курса химиотерапии	[23–25]
Карбамазепин	$C_{15}H_{12}N_2O$	анальгетик	Используется для лечения эпилепсии. Препарат разлагается в печени до активных метаболитов, которые так же активны, как и исходное лекарство	[26–28]

Результаты и обсуждение

Полученные результаты показали присутствие исследуемых ЛВ в поверхностных водах. Установлено, что карбамазепин и сульфаметаксазол не выявлен в воде водохранилища Вячеславское и в озере Малый Талдыколь. Однако в воде озера-накопителя сточных вод Талдыколь карбамазепин выявлен в ноябре в концентрации 0,0649 мг/л, в реке Карасу – 0,0572 мг/л соответственно. В декабре карбамазепин выявлен в реке Мукыр в концентрации 0,1202 мг/л, в реке Нура – 0,0076 мг/л, в озере-накопителе сточных вод Талдыколь – 0,0082 мг/л, реке Ишим – 0,0076 мг/л. Сульфаметаксазол был обнаружен в реке Карасу в ноябре в концентрации 0,0038 мг/л и в декабре в образцах из озера Талдыколь в концентрации 0,0046 мг/л.

Концентрации карбамазепина были более высокими, чем сульфаметаксазола. Возможной причиной является его накопление в воде в связи с его устойчивостью к факторам внешней среды, а также свойством плохо разлагаться [29–31]. Очищенные сточные воды возвращаются в реку Ишим и, проходя через реку, снова превращаются в полноценную сырую воду. Возможно, этим и объясняется появление в поверхностных водах данных лекарств.

Эти результаты указывают на присутствие лекарственных веществ, приводящих к появлению новых проблем в окружающей среде, связанных с загрязнением, в первую очередь, водных ресурсов. Полученные данные выборки показали, что концентрации данных лекарств были значительно выше зимой, чем летом.

Нельзя однозначно утверждать, что карбамазепин и сульфаметаксазол в весенне-летний период абсолютно отсутствуют, так как вероятнее всего их концентрации просто находятся вне пределов обнаружения метода. Население такого большого города, как Нур-Султан, где проживают более миллиона жителей, постоянно принимают различные лекарства, в том числе и данные лекарственные препараты. Возможно, что в летние месяцы их принимают в наи-

меньших количествах. Увеличение использования фармацевтических препаратов, неэффективность системы очистки сточных вод, неадекватная практика утилизации просроченных и неиспользованных лекарств могут привести к попаданию данных лекарств в очистные сооружения и далее в реки.

Полученные результаты согласуются с данными других авторов. Указано, что карбамазепин может присутствовать в поверхностных водах (до 1,1 мг/л) [32]. В большинстве исследований, концентрации сульфаметоксазола в поверхностных водах составляли от 0,286 до 0,0052 мг/л, а в некоторых пробах – до 4 мг/л [33, 34]. Карбамазепин обнаруживался в концентрациях от 0,0818 до 3,6 мг/л, сульфаметаксазол в концентрациях от 0,066 до 0,7 мг/л соответственно [36–37].

Заключение

Учитывая огромное количество фармацевтических препаратов, которые существуют и обнаруживаются в окружающей среде, эта работа подчеркивает необходимость дальнейших исследований фармацевтически активных загрязнителей водных объектов. Поскольку фармацевтические препараты обладают чрезвычайно разнообразным биологическим действием, предполагается, что будущие исследования выиграют от изучения распространения лекарственных веществ в окружающей срезе, включая физиологические или метаболические характеристики данных лекарственных субстранций [38–39].

Основные цели заключаются в том, чтобы по-новому взглянуть на эту тему, получить предварительные результаты по содержанию лекарств в поверхностных водах, способствовать более эффективному и результативному пониманию поставленной проблемы, а также признать значительную важность данной проблемы для Казахстана [40].

Результаты собственных исследований по изучению концентраций лекарственных веществ в поверхностных водах г. Нур-Султан и его окрестностей показали присутствие в них карбамазепина и сульфаметаксазола. Данные лекарственные вещества относятся к различным классам лекарственных препаратов и их присутствие в водных объектах окружающей среды вызывает обоснованное беспокойство.

Финансирование

Работа выполнена в рамках проекта МОН РК AP09260543 «Мониторинг лекарственных веществ в сточных и поверхностных водах г. Нур-Султан и его окрестностей».

Литература / References

1. Daughton C.G., Ruhoy I.S. Environmental footprint of pharmaceuticals: The significance of factors beyond direct excretion to sewers // Environ. Toxicol. Chem. – 2009. – Vol. 28, No. 12. – P. 2495–2521.
2. Kolpin D.W. et al. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999−2000: A National Reconnaissance // Environ. Sci. Technol. – 2002. – Vol. 36, No. 6. – P. 1202–1211.
3. Carvalho, I. T., and Santos, L. Antibiotics in the aquatic environments: a review of the European scenario // Environ. Int. – 2016. Vol. 94. – P. 736–757. https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.06.025
4. Grenni, P., Ancona, V., and Barra Caracciolo, A. Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: a review // Microchem. J. – 2018. – Vol. 136. – P. 25–39. https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.02.006
5. Blanco, G., Junza, A., and Barrón, D. (2017). Occurrence of veterinary pharmaceuticals in golden eagle nestlings: unnoticed scavenging on livestock carcasses and other potential exposure routes. Sci. Total Environ. 586, 355–361. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.02.023
6. Brausch John M.and Connors K.A. and B.B.W. and R.G.M. Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Review of Recent Toxicological Studies and Considerations for Toxicity Testing // Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. – 2012. – Vol. 218. – P. 1–99.
7. Domercq P., Praetorius A., Boxall A.B.A. Emission and fate modelling framework for engineered nanoparticles in urban aquatic systems at high spatial and temporal resolution // Environ. Sci. Nano. – 2018. – Vol. 5, No. 2. – P. 533–543.
8. Aus der Beek T. et al. Pharmaceuticals in the environment – Global occurrences and perspectives // Environ. Toxicol. Chem. – 2016. – Vol. 35, No. 4. – P. 823–835.
9. Patel M. et al. Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods // Chem. Rev. – 2019. – Vol. 119, No. 6. – P. 3510–3673.
10. Jørgensen S.E., Halling-Sørensen B. Drugs in the environment // Chemosphere. – 2000. – Vol. 40, No. 7. – P. 691–699.
11. Halley B.A., VandenHeuvel W.J.A., Wislocki P.G. Environmental effects of the usage of avermectins in livestock // Vet. Parasitol. – 1993. – Vol. 48, No. 1. – P. 109–125.
12. Kinney C.A. et al. Presence and distribution of wastewater-derived pharmaceuticals in soil irrigated with reclaimed water // Environ. Toxicol. Chem. – 2006. – Vol. 25, No. 2. – P. 317–326.
13. Sandor Z. et al. Potential effects of pharmaceuticals and their residues in aquatic environment // Stud. Univ. Vasile Goldis Arad, Ser. Stiint. Vietii. – 2012. – Vol. 22. – P. 247–255.
14. Gadipelly C. et al. Pharmaceutical Industry Wastewater: Review of the Technologies for Water Treatment and Reuse // Ind. & Eng. Chem. Res. – 2014. – Vol. 53, No. 29. – P. 11571–11592.
15. Pal P. Treatment and Disposal of Pharmaceutical Wastewater: Toward the Sustainable Strategy // Sep. Purif. Rev. Taylor & Francis. – 2018. – Vol. 47, No. 3. – P. 179–198.
16. Guo Y., Qi P.S., Liu Y.Z. A Review on Advanced Treatment of Pharmaceutical Wastewater // {IOP} Conf. Ser. Earth Environ. Sci. {IOP} Publishing. – 2017. – Vol. 63. – P. 12025.
17. Pilli S. et al. 13 – Treatment of wastewater containing pharmaceuticals: biological treatment // Current Developments in Biotechnology and Bioengineering / ed. Tyagi R.D. et al. Elsevier. – 2020. P. 463–520.

18. Национальный доклад о состоянии окружающей среды и об использовании природных ресурсов Республики Казахстан за 2020 год. || Natsional'nyy doklad o sostoyanii okruzhayushchey sredy i ob ispol'-zovanii prirodnykh resursov Respubliki Kazakhstan za 2020 god. https://www.gov.kz/memleket/entities/ecogeo/documents/details/243132?directionId=14790&lang=ru
19. Казгидромет. Бюллетень о состоянии окружающей среды. || Kazgidromet. Byulleten' o sostoyanii okruzhayu-shchey sredy. https://www.kazhydromet.kz/uploads/files_calendar/1766/file/62628da78d8e9na-sayt-russ-nur-sultan-yanvar-2022.pdf
20. Доклад ВОЗ «Фармацевтические средства в питьевой воде». || Doklad VOZ «Farmatsevticheskie sredstva v pit'-evoy vode». https://www.who.int/water_sanitation_health/emerging/info_sheet_pharmaceuticals/ru/
21. ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН. ВОДА ПИТЬЕВАЯ. Отбор проб. СТ РК ГОСТ Р 51593-2003. || GOSUDARSTVENNYY STAN-DART RESPUBLIKI KAZAKhSTAN. VODA PIT"E-VAYa. Otbor prob. ST RK GOST R 51593-2003. https://online.zakon.kz/Document/?doc_id=30015917&pos=22;-46#pos=22;-46
22. Straub, Jürg Oliver. Aquatic Environmental Risk Assess-ment for Human Use of the Old Antibiotic Sulfamethox-azole in Europe // Environmental Toxicology and Chemi-stry. – 2015. – Vol. 35, No. 4. P. 767–779. https://doi.org/10.1002/etc.2945
23. A.V. Pereira, Q.B. Cass. High-performance liquid chroma-tography method for the simultaneous determination of sulfamethoxazole and trimethoprim in bovine milk using an on-line clean-up column. https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2005.08.006
24. Esin Sayar, Selma Sahin, Semsettin Cevheroglu, A Atilla Hincal. Development and validation of an HPLC method for simultaneous determination of trimethoprim and sulfa-methoxazole in human plasma. https://doi.org/10.1007/s13318-010-0006-9
25. Plants Alok Bhandari, Larry I. Close, Wongee Kim, Robert P. Hunter, David E. Koch and Rao Y. Surampalli. Occurrence of Ciprofloxacin, Sulfamethoxazole, and Azithromycin in Municipal Wastewater Treatment. Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management, 2008. https://doi.org/10.1061/ASCE1090-025X200812:4275
26. C. K. Johnston and G. H. Lester. A simple procedure for the determination of carbamazepine in plasma by high pressure-liquid chromatography // Annals of Clinical Biochemistry. – 1979. – Vol. 16. – P. 213–216
27. Namita S. Rajadhyaksha, Satish P. Jain, Purnima D. Amin. Carbamazepine: Stability Indicating HPLC Assay Method. https://doi.org/10.1080/00032710701583557
28. Predrag Lj Džodić, Ljiljana J. Ivanovi, Ana D. Proti, Mira L. Zeevi, Biljana M. Joci. Determination of Carbamaze-pine and Its Impurities Iminostilbene and Iminodibenzyl in Solid Dosage Form by Column High-Performance Liquid Chromatography // Journal of Aoac International. – 2010. – Vol. 93, No. 4, P. 1059–1068. https://doi.org/10.1093/jaoac/93.4.1059
29. Göbel, A., McArdell, C. S., Joss, A., Siegrist, H., and Giger, W. Fate of sulfonamides, macrolides, and tri-methoprim in different wastewater treatment technologies // Sci. Total Environ. – 2007. – Vol. 372. – P. 361–371.
30. Lindsey, M. E., Meyer, M., and Thurman, E. M. Analysis of trace levels of sulfonamide and tetracycline antimicro-bials in ground- water and surface water using solid-phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry // Anal. Chem. – 2001. – Vol. 73. – P. 4640–4646.
31. Göbel, A., Thomsen, A., McArdell, C. S., Joss, A., and Giger, W. Occurrence and sorption behavior of sulfonami-des, macrolides, and trimethoprim in activated sludge treatment // Environ. Sci. Technol. – 2005. –Vol. 39. – P. 3981–3989.
32. Vieno, N. M., Tuhkanen, T., and Kronberg, L. Seasonal variationin the occurrence of pharmaceuticals in effluents from a sewage treat- ment plant and in the recipient water // Environ. Sci. Technol. – 2005. – Vol. 39. – P. 8220–8226.
33. Xia, K., Bhandari, A., Das, K., and Pillar, G. Occurrence and fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in biosolids // J. Environ. Qual. – 2005. – Vol. 34, P. 91–104.
34. Yongjun Zhang, Sven-Uwe Geißen, Carmen Gal. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies // Chemosphere. – 2008. – Vol. 73, Issue 8. – P. 1151–1161. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere. 2008.07.086
35. M. Clara, B. Strenn, N. Kreuzinger. Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration // Water Res. – 2004 Feb. – Vol. 38(4). – P. 947–54. https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.10.058.
36. ter Laak, T.L., Kooij, P.J.F., Tolkamp, H., Hofman, J. Different compositions of pharmaceuticals in Dutch and Belgian rivers explained by consumption patterns and treatment efficiency // Environmental Science and Pollu-tion Research. – 2014. Vol. 21, No. 22. P. 12843–12855. https://doi.org/10.1007/s11356-014-3233-9
37. Hamed A. Qarni, Philip Collier, Juliette O'Keeffe, Joseph Akunna. Investigating the removal of some pharmaceu-tical compounds in hospital wastewater treatment plants operating in Saudi Arabia // Environmental Science and Pollution Research. – 2016. Vol. 23. P. 13003–13014. https://doi.org/10.1007/s11356-016-6389-7
38. Sesethu Vumazonke, Sandile Maswazi Khamanga, and Nosiphiwe Patience Ngqwala. Detection of Pharmaceutical Residues in Surface Waters of the Eastern Cape Province // Int J Environ Res Public Health. – 2020. Vol. 17(11). – P. 4067. https://doi.org/10.3390/ijerph17114067
39. HHS Public Access Author manuscript Circulation. Author manuscript; available in PMC 2017 September 07. Published in final edited form as: Circulation. 2017 March 07; 135(10): e146–e603. https://doi.org/10.1161/CIR.0000000000000485
40. Aubakirova B., Beisenova R., Boxall A.B.A. Prioritization of pharmaceuticals based on risks to aquatic environments in Kazakhstan // Integr. Environ. Assess. Manag. – 2017. – Vol. 13, No. 5. – P. 832–839.

НҰР СҰЛТАН ҚАЛАСЫНДАҒЫ ЖӘНЕ ОНЫҢ ТӨҢІРІНДЕГІ (ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ) ҚАЛЫҚТЫҚ ЖӘНЕ ЖЕТІСТІК СУЛАРЫНДАҒЫ ДӘРІЛІК ЗАТТАРДЫҢ МОНИТОРИНГІ

Ә. Сатаева [1)], А. Қамал [2)], А. Байменов[1)], Т. Керім[2)], Ж. Исаев[3)], Д. Ким[2)], В. Инглезакис[5)], Е. Архангельски[2)]

[1)] Назарбаев Университеті, «Ұлттық зертхана Астана», Нұр-Сұлтан, Қазақстан
[2)] Назарбаев Университеті, Инженерия және цифрлық ғылымдар мектебі, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
[3)] Назарбаев Университеті, "Core Facilities", Нұр-Сұлтан, Қазақстан
[4)] Стратклайд университеті, Химиялық және Үдеріс инженерия бөлімі, Глазго, Ұлыбритания

Мақалада Нұр-Сұлтан қаласы мен оның маңындағы (Қазақстан Республикасы) жер үсті суларындағы дәрілік заттардың (ДМ) мониторингі деректері берілген. Нәтижелер жер үсті суларында карбамазепин мен сульфаметаксазолдың болуын көрсетеді. Үлгілер ай сайын 2021 жылдың сәуірінен желтоқсанына дейін алынды. Дәрілік заттардың талдауы жоғары өнімді сұйықтық хроматографиясы (HPLC) әдісімен жүргізілді. Жер үсті суларында дәрілік заттардың болуының ықтимал себебі, олардың Нұр-Сұлтан қаласының коммуналдық шаруашылығының сарқынды суларымен тазартылғаннан кейін жер үсті көздеріне түсуі болып табылады.

Түйін сөздер: *экологиялық мониторинг, жер үсті сулары, дәрілік заттар, Қазақстан Республикасы.*

MONITORING OF MEDICINAL SUBSTANCES IN WASTE AND SURFACE WATER OF THE CITY OF NUR SULTAN AND ITS SURROUNDINGS (REPUBLIC OF KAZAKHSTAN)

A. Sataeva[1)], A. Kamal[2)], A. Baimenov[1)], T. Kerim[2)], J. Isaev[3)], D. Kim[2)], V. Inglezakis[5)], E. Arkhangelski [2)]

[1)] Nazarbayev University, "National laboratory Astana", Nur-Sultan, Kazakhstan
[2)] Nazarbayev University, School of Engineering and Digital Sciences, Nur-Sultan, Kazakhstan
[3)] Nazarbayev University, "Core Facilities", Nur-Sultan, Kazakhstan
[4)] Strathclyde University, Department of Chemical and Process Engineering, Glasgow, United Kingdom

The article presents the monitoring data of medicinal substances (PM) in the surface waters of the city of Nur-Sultan and its environs (Republic of Kazakhstan). The results show the presence of carbamazepine and sulfamethaxazole in surface waters. Samples were taken monthly from April to December 2021. Analysis of medicinal substances was carried out using the method of high performance liquid chromatography (HPLC). A possible reason for the presence of medicinal substances in surface waters is their entry with wastewater from the public utility sector of the city of Nur-Sultan into surface sources after treatment.

Keywords: *environmental monitoring, surface water, medicinal substances, Republic of Kazakhstan*

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-4-35-40
УДК 538.94

OPTICAL PROPERTIES OF LOW-DIMENSIONAL SYSTEMS: METHODS OF THEORETICAL STUDY OF 2D MATERIALS

G.A. Kaptagay[1)], B.M. Satanova[2)], F.U. Abuova[2)], N.O. Koilyk[1)], A.U. Abuova[2)], S.A. Nurkenov[3)], A.P. Zharkymbekova[2)]

[1)] Kazakh National Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan
[2)] L. N. Gumilev Eurasian National University, Astana, Kazakhstan
[3)] Astana International University, Astana, Kazakhstan

E-mail for contacts: fatika_82@mail.ru

Heterostructures based on graphene and two-dimensional films of nanostructured, ferromagnetic, transition metal oxides are promising for the development of new multifunctional materials for memory cells, quantum computer elements, Li-battery anodes, (photo) catalysts, supercapacitors, transistors, sensor materials, solar panels, fuel cells, electrochromic devices. A large volume of publications devoted to graphene and heterostructures based on it is and mainly their synthesis processes of hybrid structures. The methods of theoretical investigation of the optical properties of two-dimensional film materials, despite their diversity, require improvement. Consequently, the article presents methods of theoretical investigation of the optical properties of two-dimensional hybrid film structures in combination with ab-initio method.

Keywords: *heterostructures, two-dimensional materials, low-dimensional structure, transition metal oxides, Van der Waals materials.*

INTRODUCTION

The discovery of semi-metallic graphene, which is a two-dimensional allotropic modification of carbon formed by a carbon layer one atom thick, created a powerful theoretical and experimental prerequisite for the development of two-dimensional film materials (2DLM). Each film contains a cell with a covalent bond providing a stable configuration of the structure. Hexagonal BN (boron nitride) called white graphene is a close analogue of graphene with a similar geometric structure, in a primitive cell of which each carbon atom is replaced by boron and nitrogen. Hexagonal BN being a wide-band insulator is used as thin tunnel barriers [1, 2], sealing materials [3] and nondefective dielectrics [4]. Currently, experimental work is being developed on synthesizing films with controlled electronic properties with a combination of carbon, nitrogen and boron.

Another group 2DLM – transition metal dichalcogenides (TMD) contains a variety of film materials with tunable electronic properties and different band gap widths. It is generally denoted AB_2, where A metal is mainly molybdenum or tungsten, and B is chalcogenide (sulfur, selenium or tellurium), which are exfoliated from natural ores or synthesized by chemical vapor deposition. Along with molybdenum and tungsten, stable compounds with zirconium, ruthenium, tantalum, titanium, niobium and nickel are used. Of the many compositions, the well-studied compositions MoS_2, $MoSe_2$, WS_2 and WSe_2 have a configurable band gap of ~1–2 eV with carrier mobility of 100 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ at room temperature [5].

Black phosphors or phosphorene (in the form of a monofilm) have high anisotropic properties and a tunable band gap from 0.33 eV to 1.5 eV with carrier mobility of 1.00 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ at room temperature [6].

Two-dimensional transition metal oxide films (TMO) are currently important both in fundamental research and in technological applications due to their wide range of material properties from semiconductors, metals to superconductors. However, a material with fixed properties may not have universal application. Due to the unique crystal structures, physical and chemical properties, 2D TMO can be efficiently configured using various strategies such as size reduction, intercalation, heterostructure, doping and gating. The structures created by the combination of two or more atomically thin graphene-like materials change the properties of the initial structures, and a material with new hybrid properties appears, which opens up new paradigms for the development of new materials and nanodevices. Strong covalent bonds ensure the planar stability of 2D crystals, and the connection between different layers is provided by van der Waals interactions. Hence, such heterostructures are called van der Waals vdW heterostructures.

Heterostructures based on graphene and two-dimensional films of nanostructured transition metal oxides are promising for the development of new multifunctional materials for memory cells, quantum computers, anodes of Li-batteries, (photo)catalysts, supercapacitors, transistors, sensor materials, solar panels, fuel cells, electrochromic devices. A large volume of publications devoted to graphene and heterostructures based on it is practically devoted to the study of the features of the synthesis processes of hybrid structures. The combination of graphene and two-dimensional nanostructured transition metal oxides will lead to fundamentally new and unidentified processes, patterns at the interface of structural elements, creating a new base for multifunctional materials in the nanoscale range.

The creation of two-dimensional (2D) materials has been promising since the invention of graphene. Two-dimensional transition metal oxides films (TMO) are currently important both in fundamental research and in technological applications due to their wide range of material properties from semiconductors, metals to superconductors. However, a material with fixed properties may not have universal application. Due to the unique crystal structures, physical and chemical properties, 2D TMO can be efficiently configured using various strategies such as size reduction, intercalation, heterostructure, doping and gating. Due to the flexible adjustment of the properties of 2D TMO, they become attractive candidates for various applications, including electronics, optoelectronics, catalysis and energy.

However, all these 2D films are simple semiconductors or semi-metals in which charge is the dominant degree of freedom. Other functional properties, such as magnetism and polarity, due to other degrees of freedom (for example, spin, orbit and lattice), are usually inactive or insignificant in these systems, which limits the scope of their application. Although many ab initio calculations and some precise experiments have claimed that magnetism in 2D materials is induced by surface relief, boundary conditions, doping, defects, or a displaced electric field, these types of magnetism are somewhat external. Despite enormous efforts, these types of external magnetism caused by external factors are still hindered by their weak magnetization, low operating temperature, poor reliability and uncontrollability. We review the recent progress and challenges, and offer our perspective on the exploration of 2DLM-based vdWHs for future application on oxygen evolution reaction (electrode/catalyst functionalities) and optoelectronics.

Brief review of theory of experimental methods of studying vdW

Two-dimensional Van der Waals (vdW) graphene-TMO materials have multielectronic effects in 2D layers that create unstable collective states. Due to this, ferromagnetic ordering of spins was observed in 2D soft ferromagnets at low Curie temperatures. The inclusion of stable collective states will expand the technological application of this class of materials.

Experimentally [7, 8] it was revealed that in transition metal oxides (TMO) in combination with graphene at the interface of the structure forms new and promising magnetic, electronic and optical properties. In low-dimensional structures, the localization region of wave functions is tens of nanometers, the matrix elements of the interband transitions have the same dimension as the width of the structure. This in turn enhances the optical response in such structures as opposed to 3D structures. Since 2 materials of the system are one atom, their surface conductivity tensor is described in *xy* planes as

$$\gamma = \begin{bmatrix} \gamma_{xx} & \gamma_{xy} \\ \gamma_{yx} & \gamma_{yy} \end{bmatrix}$$

Here the *z*-axis components disappear, which $\gamma_{zz} = \gamma_{xz} = \gamma_{yz} = 0$. Considering magneto-optical effects [9–11], the surface conductivity tensor is represented as

$$\gamma = \begin{bmatrix} \gamma_L & \gamma_H \\ -\gamma_H & \gamma_L \end{bmatrix} \quad (1)$$

where γ_L longitudinal conductivity and γ_H The Hall conductivity was defined by the Kubo formalism [12]. At room temperature and in the mid-infrared region, the longitudinal conductivity and γ_H Hall conductivity is related with the Drude model [13] by the following expressions:

$$\gamma_L = \bar{\gamma}\frac{1 - iw\tau}{(w_c\tau)^2 + (1 - iw\tau)^2}, \quad (2)$$

$$\gamma_H = \bar{\gamma}\frac{w_c\tau}{(w_c\tau)^2 + (1 - iw\tau)^2}, \quad (3)$$

where $\tau = \frac{1}{2\Gamma}$ – scattering time (Γ – the rate of attenuation of plasmons), $\omega_c \approx eB_z v_F^2 / \mu_c$ cyclotron frequency (electron charge *e*, B_z component on the axis *z* of magnetic field), $v_F \approx 10^6 m/s$ Fermi speed,

$$\bar{\gamma} = \frac{2e^2\tau k_B T}{\pi\hbar_2}\ln\left[2\cosh\left(\frac{\mu_c}{2k_B T}\right)\right]. \quad (4)$$

For frequencies above the mid-infrared region, the main expression of [8] longitudinal and Hall conductivity are not simplified in the Drude model. In the case of magnetostatic simplification $(B_z = 0)$, longitudinal conductivity $\gamma_L = \gamma_{intra} = \gamma_{inter}$ because of the intracavitary (γ_{intra}) and interpolar γ_{inter} contribution

$$\gamma_{intra}(w) = \frac{2e^2 k_B T}{\pi\hbar}\frac{\tau}{1 - iw\tau}\ln\left[2\cosh\left(\frac{\mu_c}{2k_B T}\right)\right]. \quad (5)$$

Interband conductivity is formed from direct interband electronic transitions. It is not taken into account at room temperature and frequencies below the mid-infrared zone, since it is much smaller than the interband contributions. It is expressed in integral form:

$$\gamma_{inter}(w) = \frac{e^2}{4\hbar}\left[G\left(\frac{w}{2} + \frac{4iw}{\pi}\int_0^\infty \frac{G(s) - G(w/2)}{w^2 - 4s^2}ds\right)\right], \quad (6)$$

$$G(s) = \frac{\sinh[\hbar s/(k_B T)]}{\cosh[\mu_c/(k_B T)] + \cosh[\hbar s/(k_B T)]} \quad (7)$$

in optical properties are described they are treated as surfaces. When exposed to an electric field, a nonlinear optical response is manifested. For the first time, the

nonlinear optical response in solids and liquids was investigated by J. Carom.

In many computational electromagnetic methods, it is more convenient to work with volumetric equivalents of surface quantities. In practice, volumetric conductivity is used instead of surface conductivity $\gamma_b = \gamma_L / h_{eff}$, where h_{eff} the effective thickness is 2DLM. The electromagnetic properties of such materials are also described by the dielectric permittivity ε which is related to conductivity with the following expression:

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{i\gamma_h}{\varepsilon_0 w} = 1 + \frac{i\gamma_L}{\varepsilon_0 w h_{eff}} \quad (8)$$

$$\varepsilon_r = 1 + \sum_{k=1}^{N} \frac{f_k}{w_k^2 + iw\delta_k + (iw)^2}, \quad (9)$$

where f_k, w_k and δ_k oscillation strength, resonant frequency and spectral width.

Along with linear optical properties, nonlinear optical properties of low-dimensional structures by the nonlinear surface conductivity tensor $\gamma_x^{(n)}(\Omega, w)$, where $\Omega = nw$ and $n = 2,3,\ldots$. The surface conductivity tensor of the third harmonic of graphene is expressed as:

$$\gamma_x^{(3)}(3w, w) = \frac{i\gamma_0 (\hbar v_F e)^2}{48\pi(\hbar w)^2} T\left(\frac{\hbar w}{2|\mu_c|}\right), \quad (10)$$

Van der Waals (vdW) heterostructures consist of two-dimensional (2D) materials and functional different structures (transition metal oxides, organic molecules, layered metal oxides, layered double hydroxides, layered metal chalcogenides, layered metal carbides and etc) which have been intensively studied for development optoelectrical properties [9]. If the functional structures are appropriately designed, this enables manipulation of the electronic structure and optical properties of 2D materials [10]. To determine the effectiveness of mixed-dimensional heterostructures, it is important to understand the nature of charge and energy transfer processes across the semiconductor interface at fundamental timescales. It was discussed the recent findings on photophysical processes within three different vdW heterostructures: 1) conjugated polymer/MoS2 organic/2D heterostructures [11]; 2) polymer: fullerene/MoS2 organic/2D heterostructures in the presence of a plasmonic metasurface [12]; and 3) ReS2/MoSe2 type-II 2D/2D heterostructures [13–16]. In the organic/2D heterostructures investigated, ultrafast charge transfer from MoS2 to the conjugated polymers occurred within 9 ps, and in some cases, in under 120 fs. The charge generation yield was improved by over a factor of 6 at ultrafast time scales in the presence of a plasmonic metasurface. In the ReS2/MoSe2 heterostructure, we show that resonant energy transfer dominates over charge transfer from ReS2 to MoSe2, even without a charge-blocking interlayer. vdW heterostructure Hybrid Materials with different energy application purposes with anisotropic 2D nanosheets of layered inorganic solids (layered metal oxides, layered double hydroxides, layered metal chalcogenides, layered metal carbides, and graphene) attract research interest therefore of their multifunctional nanohybrids applicable for renewable energy technologies [17–20]. The monolayered 2D nanosheets of inorganic solids can be synthesized by soft-chemical exfoliation reaction of the pristine layered materials. A great diversity in the chemical compositions, crystal structures, and defect structures of inorganic nanosheets provides this class of materials with a wide spectrum of physical properties and functionalities. The inorganic nanosheets can be used as powerful building blocks for exploring high performance hybrid electrodes and catalysts with the help of interface and defect engineering. These materials can play a role as active components, additives, and substrates for improving the energy performance of hybridized species. In this talk, several practical examples of interface-/defect-engineered 2D inorganic nanosheet-based hybrid materials with electrode/catalyst functionalities will be presented together with the discussion about the relationship between chemical bonding nature and functionalities. Perovskite structures are promising materials for energy purpose systems and with combination with graphene used for as solar collectors, with their complexity structure and electronic and optoelectronic properties its required investigation as electrode/catalyst materials.

Computational methods for 2DLMs

Calculations will be performed within the framework of density functional theory (DFT) [21], DFT+U, [22, 23] in the software that perform quantum-chemical calculations. One of them VASP software package. The study uses an integrated approach that includes the search and preparation of nanoclusters of the systems under consideration, descriptions and characterization of the structure and size by additional computational methods, calculation of electronic properties, visualization of the results obtained, as well as comparison of computational and experimental data. However, the accuracy of DFT depends on the correct choice of the exchange-correlation functional [24–27]. The theoretical study of the relaxation of the geometry of the structure and electronic excitation is a developing task. Computational ab initio methods have proven to be a reliable tool in the study of spectral dynamics. The brief explanation of the computational method of identifying optical properties of 2D structures given in Figure.

As seen from the scheme relaxed structures taken from the computational 2D materials database (C2DB) [24] and on next step calculated electronic band energies and wave functions with DFT calculations. Also performed calculations to obtain the optical vibrational modes. The momentum and electron-phonon matrix elements that taken from electronic states and phonon modes analyzed and stored. At the end of calculations for a considered excitation frequency and input/output

polarization vectors the Raman spectrum is calculated. Experimentally Raman spectroscopy is mainly used to reveal composition, structure and layer thickness of 2D materials. Authors [29] performed computational identifying 733 2D materials from C2DB for Raman spectrum and compare them with experimental data for 15 known monolayers [30]. By them illustrated dates in article for MoS_2 (H-phase) and WTe_2 (T'-phase). Calculated spectra dates show precious agreement with experiments for the Raman peak positions [31].

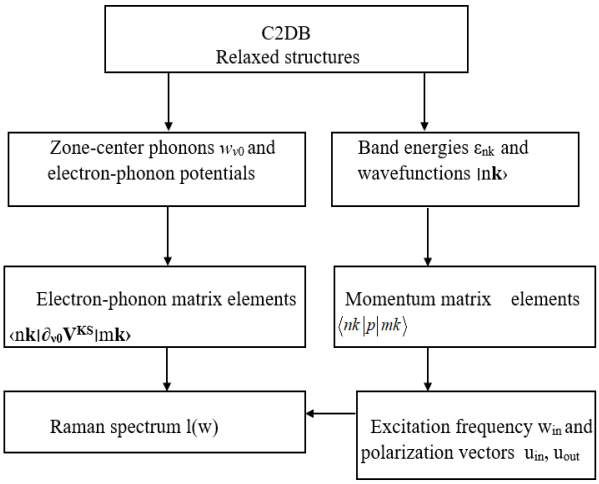


Figure. Computational method scheme of the calculation Raman tensor of 2D materials

At the moment, this method is in the early stages of development. Thus, now there are no commercial and public programs on which it would be possible to calculate the spectral dynamics. Preliminary steps have been implemented in programs in the form of conventional additions that import information about molecular dynamics and the electronic structure for these configurations from standard quantum software packages of quantum chemistry and then build spectral dynamics based on these inputs. In modern modeling methods, photoexcitation or injection of charge carriers puts the system into a nonequilibrium state causing spectral dynamics, which is described by solving the corresponding nonstationary Schrodinger equation or the Liouville-Neumann equation for a reduced density matrix with certain approximations. This atomistic method involves interactions of electronic degrees of freedom with lattice vibrations. The implemented method describes dissipative quantum dynamics of electrons by combining a density matrix for open systems of electronic excitations at the semiconductor-metal interface. This combination of methods has the potential to describe a wider range of phenomena with higher accuracy [32–33].

Studying the energy of oxide materials, one can imagine photoinduced catalysis as a sequence of elementary atomistic interactions between electrons, lattice vibrations, and external illumination. In these reactions, the electronic system is not isolated. The initial goal is to study the interaction of electronic excitation with lattice vibrations. The atomistic electronic structure approach is important for studying bounded systems with reduced symmetry (inhomogeneous systems, surfaces with defects, nanoparticles), since standard approaches are unable to investigate periodic structures. The available atomistic treatments of the interactions of electrons with ionic skeletons suggest a "continuous" calculation of the non-adiabatic interaction. We found a slight difference between the estimates of the interaction energy obtained by the two methods. Using this methodology, we expect to significantly reduce the required numerical and time resources and speed up the computational procedure.

The problem of the band gap width is caused by the local nature of the exchange energy (within LDA or GGA). The Hartree-Fock approximation ignores correlation, but includes exact exchange, whereas DFT approximates electronic exchange and correlation, which leads to the so-called exchange-correlation functional. Hybrid exchange-correlation functionals, such as those constructed by Purdue et al. [34], which combine the exchange correlation of GGA with the exact exchange of HF, seem to be suitable for semiconductors.

Perspectives

The development and research of nanoscale van der Waals heterostructures from (2D) films of transition metal oxides (OPM) and layered structures based on them as promising materials for micro-, nano- and optoelectronics is a rapidly developing direction in science. Theoretical at the atomic level, 2D films are being developed from epitaxial ultrathin oxide layers on various substrates with varying amounts of film to study their chemical properties and structure.

The theoretical predestination of the electron-optical and magnetic properties of the above materials will allow us to characterize the structures of defects in transition element oxides and develop methods for controlling them in the process of manufacturing electronic devices with the required properties.

Despite of the tremendous quantity of research activities of 2DLMs with variable electronic properties and the unique ability to exfoliate and restack 2DLMs hybride structures as vdW nowadays required detailed study for materials engineering and device design. By combining 2D semiconductors with low dimensional materials, mixed-dimensional heterostructures benefit from the advantageous properties of their constituent components. Recently researches devoted to TMO, organic molecules, layered metal oxides, layered double hydroxides, layered metal chalcogenides, layered metal carbides and etc. Perovskite structures with complexity of structure is perspective objects for studying for combination with graphene like low dimensional systems for creation the van der Waals hybrid heterostructures. Therefore, the task of development and research of hybrid van der Waals structures based on pervskite is still open. To determine the effectiveness of analogy mixed-dimensional heterostructures, it is important to under-

stand the nature of charge and energy transfer processes across the semiconductor interface at fundamental timescales. In further researches we aimed to study different perovskite structures with combination low dimensional systems like graphen.

These studies were funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan in the framework of grant funding "Development and research of new multifunctional vdW structures of 2D films based on transition metal oxides" (IRN – AR14972694).

REFERENCES

1. Wang Q. H., Kalantar-Zadeh K., Kis A., Coleman J. N. & Strano M. S. Electronics and optoelectronics of twodimensional transition metal dichalcogenides // Nat. Nanotechnol. – 2012. – Vol.7. – P. 699–712.
2. Geim A. K. & Grigorieva I. V. A comprehensive review of stacking 2DLMs into diverse vdWHs. Van der Waals heterostructures // Nature. – 2013. – Vol. 499. – P. 419–425.
3. Andres, C.-G. [et al.] Deterministic transfer of twodimensional materials by all-dry viscoelastic stamping. 2D Mater. – 2014.– Vol. 1. – P. 011002.
4. Halim U. [et al.] A rational design of cosolvent exfoliation of layered materials by directly probing liquid–solid interaction // Nat. Commun. – 2013. – Vol. 4. – P. 2213.
5. Ye J. [et al.] Superconducting dome in a gate-tuned band insulator // Science. – 2012. – Vol. 338. – P.1193–1196.
6. Feng Q. [et al.] Growth of MoS2(1–x) Se2x (x=0.41–1.00) monolayer alloys with controlled morphology by physical vapor deposition // ACS Nano. – 2015. – Vol. 9. – P. 7450–7455.
7. Cao Y.Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices // Nature. – 2018. – Vol. 556. – P. 43.
8. Cao Y.Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices // Nature. – 2018. – Vol. 556. – P. 80.
9. Petoukhoff C. E., Kosar S., Goto M., Bozkurt I., Chhowalla M., and Dani K. M. Charge transfer dynamics in conjugated polymer/MoS_2 organic/2D heterojunctions // Mol. Syst. Des. Eng. – 2019. –Vol. 4. – P. 929–938.
10. Petoukhoff C. E., Krishna M. B. M., Voiry D., Bozkurt I., Deckoff-Jones S., Chhowalla M., O'Carroll D.M., and Dani K. M. Ultrafast Charge Transfer and Enhanced Absorption in MoS_2-Organic van der Waals Heterojunctions Using Plasmonic Metasurfaces // ACS Nano. – 2016. – Vol. 10. – P.9899-9908.
11. Karmakar A., Al-Mahboob A., Petoukhoff C. E., Kravchyna O., Chan N. S., Taniguchi T., Watanabe K., and Dani K. M. Dominating Interlayer Resonant Energy Transfer in Type-II 2D Heterostructure // ACS Nano. – 2022. – Vol. 16. – P. 3861–3869.
12. Gusynin V.P., Sharapov S.G., Carbotte J.P. Magneto-optical conductivity in graphene // J. Phys. Condens. Matter. – 2006. – Vol. 13. – P. 026222.
13. Hanson G.W. Dyadic Green's functions for an anisotropic, non-local model of biased graphene // IEEE Trans Antennas Propag. – 2008. – Vol. 5. – P. 747–57.
14. Gusynin V.P., Sharapov S.G., Carbotte J.P. On the universal ac optical background in graphene // New. J.Phys. – 2009. – Vol. 11. – P. 095013.
15. Dressel M., Gruner G. Electrodynamics of Solids. Cambridge University Press, Cambridge,UK. – 2002. – P. 148.
16. Sounas D.L., Calos C. Gyrotropy and nonreciprocity of graphene for microwave applications // IEEE Trans Microw Theory Tech. – 2012. – Vol. 60. – P. 901–14.
17. Acerce M., Voiry D., Chhowalla M. Metallic 1T phase MoS_2 nanosheets as supercapacitor electrode materials // Nature Nanotechnology. – 2015. – Vol. 10. – No. 4. – P. 313–318.
18. Cook J.B., Kim H., Lin T.C., Lai C., Dunn B., Tolbert S.H. Oxygen vacancies enhance pseudocapacitive charge storage properties of MoO_{3-x} // Adv. Energy Mater. – 2017. – Vol. 7. – No. 2. – P. 1601283.
19. Gigot J A., Fontana M., Serrapede M., Castellino M., Bianco S., Armandi M., Bonelli B., Pirri C.F., Tresso E., Rivolo P. Mixed 1T-2H Phase MoS2/Reduced Graphene Oxide as Active Electrode for Enhanced Supercapacitive Performance // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2016. – Vol. 8. – No. 48. – P. 32842–32852.
20. Usama Arshad M., Dutta D., Sin Y.Y., Hsiao S.W., Wu C.Y., Chang B.K., Dai L., Su C.Y. Synthesis of 2D Molybdenum Disulfide (MoS2) for enhancement of mechanical and electrical properties of polystyrene (PS) polymer // Carbon. – 2022. – Vol. 195. – P. 141–15.
17. Kohn W., Sham L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. – 1965. – Vol. 1133. – P. 140.
18. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98. – No. 7. – P. 5648.
19. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. – 1988. – Vol. 785. – P. 37.
20. Engel E., Vosko S. H. Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations// Phys. Rev. – 1993. – Vol. 13164. – No. 2. – P. 47.
21. Capelle K. Variational calculation of many-body wave functions and energies from density functional theory // J. Chem. Phys. – 2003. – Vol. 1285, No. 3. – P. 119.
22. Zunger A. Fully Ab Initio Finite-Size Corrections for Charged-Defect Supercell Calculations // Phys. Rev. Lett. – 2009. – Vol. 016402. – P. 102.
23. Lany S., Zunger A. Assessment of correction methods for the band-gap problem and for finite-size effects in supercell defect calculations: Case studies for ZnO and GaAs // Phys. Rev. – 2008. – Vol. 78. – P. 235104.
24. Sten Haastrup, Mikkel Strange [et al.] The Computational 2D Materials Database: High-Throughput Modeling and Discovery of Atomically Thin Crystals : 2D Materials – 5. – 042002. – 2018. https://cmr.fysik.dtu.dk/c2db/c2db.html
25. Satio R., Hofman M., Dresselhaus G. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes //Adv.Phys. – 2011. – Vol. 60. – No. 3. – P. 413.
26. Cai Q., Scullion D., Fallin A., Watanabe K. Raman signature and phonon dispersion of automatically thin baron nitride // Nanoscale. – 2017. – Vol. 9. – No. 9. – P. 3059–3067.
27. Dewandre A., Verstracte M.J., Grobert N. Spectroccopic properties of few layered thin chalcogenides // J. Phys. Mater. – 2015. – Vol. 2. – No. 4. – P. 044005.
29. Taghizadeh A., Leffers U., Pedersen T.G., Kristian S.A library of ab initio Raman spectra for automated

identification of 2D materials // Con. materials – 2020. Vol. 7. – P. 15–33.
30. Borqvist P., Alkauskas A., Pasquarello A. Magnetoelectric effect at the $Fe_3O_4/BaTiO_3$ (001) interface: A first-principles study // Phys. Rev. – 2008. – Vol. 76. – P. 075203.
31. Kowalski P. M., Camellone M. F., Nair N. N., Meyer B., Marx D. Charge Localization Dynamics Induced by Oxygen Vacancies on the TiO_2(110) Surface // Phys. Rev. Lett. – 2010. – Vol. 146405. – P. 105.
32. Stausholm-Moller J., Kristoffersen H. H., Hinnenmann B., Madsen G. K. H., Hammer B. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // J. Chem. Phys. – 2010. – Vol. 133. – P. 144708.
33. Di Valentin C., Pacchioni G., Selloni A. Phys. Electronic Structure of Defect States in Hydroxylated and Reduced Rutile TiO_2 (110) Surfaces // Rev. Lett. – 2006. – Vol. 166803. – P. 97.
34. Hedin L. New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem // Phys. Rev. – 1965. – Vol. 139. – P. 796.

ТӨМЕН ӨЛШЕМДІ ЖҮЙЕЛЕРДІҢ ОПТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ: 2D МАТЕРИАЛДАРДЫ ТЕОРИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕРІ

Г.А. Қаптағай[1)], Б.М. Сатанова[2)], Ф.У. Абуова[2)], Н.О. Қойлық[1)], А.У. Абуова[2)], С.А. Нуркенов[3)], А.П. Жарқымбекова[2)]

[1)] Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан
[2)] Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан
[3)] Астана халықаралық университеті, Астана, Қазақстан

Графен негізіндегі гетероқұрылымдар және наноқұрылымды өтпелі металдардың ферромагниттік оксидтерінің екі өлшемді пленкалары жад элементтері, кванттық компьютер элементтері, литий-ионды батарея анодтары, (фото) катализаторлар, суперконденсаторлар, транзисторлар, сенсорлық материалдар, күн панельдері, отын элементтері, электрохромдық құрылғылар үшін жаңа көп функциялы материалдарды әзірлеуге перспективалы болып табылады. Зерттеулердің үлкен көлемі графен мен оның негізіндегі гетероқұрылымдарға және негізінен оларды гибридті құрылымдардан синтездеу процесіне арналған. Екі өлшемді пленка материалдарының оптикалық қасиеттерін теориялық зерттеу әдістері, олардың әртүрлілігіне қарамастан, жетілдіруді қажет етеді. Осылайша, мақалада ab-initio әдісімен біріктірілген екі өлшемді гибридті пленка құрылымдарының оптикалық қасиеттерін теориялық зерттеу әдістері келтірілген.

Түйін сөздер: *гетероқұрылымдар, екі өлшемді материалдар, төмен өлшемді құрылым, өтпелі металл оксидтері, Ван дер Ваальс материалдары.*

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ: МЕТОДЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ 2D МАТЕРИАЛОВ

Г.А. Каптагай[1)], Б.М. Сатанова[2)], Ф.У. Абуова[2)], Н. Койлык[1)], А.У. Абуова[2)], С.А. Нуркенов[3)], А.П. Жаркымбекова[2)]

[1)] Казахский национальный Женский педагогический университет, Алматы, Казахстан
[2)] Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева, Астана, Казахстан
[3)] Международный университет Астана, Астана, Казахстан

Гетероструктуры на основе графена и двумерных пленок наноструктурированных ферромагнитных оксидов переходных металлов перспективны для разработки новых многофункциональных материалов для элементов памяти, элементов квантового компьютера, анодов литий-ионных батарей, (фото) катализаторов, суперконденсаторов, транзисторов, сенсорных материалов, солнечных панелей, топливных элементов, электрохромных устройств. Большой объем публикаций посвящен графену и гетероструктурам на его основе и, главным образом, процессам их синтеза из гибридных структур. Методы теоретического исследования оптических свойств двумерных пленочных материалов, несмотря на их разнообразие, требуют совершенствования. Следовательно, в статье представлены методы теоретического исследования оптических свойств двумерных гибридных пленочных структур в сочетании с методом ab-initio.

Ключевые слова: *гетероструктуры, двумерные материалы, низкоразмерная структура, оксиды переходных металлов, материалы Ван дер Ваальса.*

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-4-41-50
УДК 504.32:54

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЗОННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИЗОТОПОВ РАДОНА НА ТЕРРИТОРИИ ГОРОДА КУРЧАТОВА

Ю.Е. Артамонов, Е.В. Мустафина, Ю.В. Бакланова

Филиал «Институт радиационной безопасности и экологии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

E-mail для контактов: artamonov@nnc.kz

В статье представлены результаты исследования содержания изотопов радона в воздушной среде эксплуатируемых зданий г. Курчатова, оценены зависимости концентрации изотопов радона в помещениях жилых и административных зданий от сезона года, а также от типа помещений и их назначения. Изучение сезонных изменений концентрации радона в воздушной среде осуществлялось путем проведения измерений эквивалентной равновесной объемной активности (ЭРОА) и объемной активности (ОА) радона. Впервые для г. Курчатова определена объемная активность изотопов радона в помещениях жилых зданий и зданий производственного назначения. Результаты показали, что значения ЭРОА и ОА радона в воздухе обследованных помещений административных и жилых зданий увеличиваются от зимы к лету, образуя следующий убывающий ряд: *лето* > *осень* > *весна* > *зима*, что, возможно, связано с промерзанием грунта и наличием снежного покрова в зимний период. Также получено подтверждение снижения концентрации радона в воздухе помещений с увеличением этажа здания.

Ключевые слова: *радон, изотопы радона, объемная активность (ОА), эквивалентная равновесная объемная активность (ЭРОА), сезонные изменения концентрации радона, жилые и производственные здания.*

Введение

Одним из факторов, оказывающих непосредственное влияние на безопасную область обитания человека, является радиационное воздействие естественных источников излучения, в частности, радона и его дочерних продуктов распада (ДПР).

Радон входит в состав трех радиоактивных семейств естественных радионуклидов, родоначальниками которых являются ^{238}U, ^{235}U и ^{232}Th. Данные радионуклиды входят в состав земной коры. Ядра радона постоянно образуются в окружающей среде при радиоактивном распаде материнских ядер радионуклидов-родоначальников. Плотность потока радона с поверхности грунта определяет концентрацию изотопов радона и его ДПР в приземной атмосфере. Так же, как и гелий, почти весь радон сосредоточен в толщах почвенного покрова и вод. По приблизительным подсчетам верхний слой земной коры глубиной до 1,6 км содержит около 115 т радона, а в атмосфере – около 4 кг [1]. Вследствие своей химической инертности, радон достаточно легко покидает кристаллическую решетку минерала, в состав которого входили материнские ядра, и попадает в грунтовые воды, природные газы и воздух. За время изучения поведения радона учеными было отмечено, что его уровни в приземной атмосфере и зданиях зависят от источников поступления, а также погодных и климатических условий. Так, изменения в состоянии атмосферы вызывают изменения в состоянии почвы и микроклимата помещений [1].

Радон является наиболее значимым природным источником облучения. Согласно текущей оценке научного комитета Организации объединенных наций по действию атомной радиации, радон вместе со своими ДПР ответствен примерно за 3/4 годовой индивидуальной эффективной эквивалентной дозы облучения, получаемой населением от земных источников радиации, и примерно за половину этой дозы от всех естественных источников радиации [2]. Большую часть этой дозы человек получает от радионуклидов, попадающих в его организм вместе с вдыхаемым воздухом, особенно в непроветриваемых помещениях, куда поступает из почвы через микротрещины в строительных сооружениях. Опасность радона для человека заключается в том, что, попадая в организм человека при дыхании, он может вызвать пагубные для здоровья последствия, прежде всего – рак легких. По данным Службы Общественного Здоровья США (US Public Health Service) радон – вторая по серьезности причина возникновения у людей рака легких после курения [3]. Основная доля в структуре облучения населения приходится на внутреннее облучение за счет ингаляции изотопов радона (^{222}Rn – радон и ^{220}Rn – торон) и их короткоживущих ДПР, содержащихся в воздухе жилых и общественных зданий, производственных помещений, в также в приземном слое атмосферы на территории населенных пунктов.

В связи с этим целью исследования стало определение статуса радоноопасности территории г. Курчатова и изучение эквивалентная равновесная объемная активность (ЭРОА) и объемная активность (ОА) радона в жилых и административных зданиях города, поскольку одним из факторов, оказывающих непосредственное влияние на здоровье населения, является радиационное воздействие естественных источников излучения, в частности, радона и его ДПР.

Источники поступления радона и торона в помещения зданий

Радон концентрируется в воздухе помещений зданий различного назначения лишь тогда, когда они в достаточной мере изолированы от внешней среды. Поступая в помещение через фундамент и пол из грунта или из строительных материалов, использованных в конструкции дома, радон накапливается в воздухе помещения. В случае герметизации помещения с целью его утепления в холодное время года содержание радона в воздухе помещения неминуемо возрастет, поскольку при этом еще более затрудняется выход радона из помещения. В конечном итоге в помещении могут возникать довольно высокие уровни радиации, особенно если дом стоит на грунте с относительно повышенным содержанием радионуклидов или если при его постройке использовали материалы с повышенной радиоактивностью [4].

Строительные материалы при достаточно большом содержании в них урана и тория также могут являться источником поступления радона в помещение. Из таких популярных строительных материалов как дерево, кирпич, бетон выделяется относительно небольшое количество радона. Намного более радиоактивными являются пемза и гранит, используемые при строительстве в странах СНГ и Европы. Строительные материалы, получаемые при переработке руд, являющиеся отходами производств или добычи радиоактивных материалов обладают наибольшей удельной радиоактивностью. К таким строительным материалам относятся глиноземы, кальций-силикатный шлак, фосфогипс. К другим промышленным отходам с высокой радиоактивностью, используемым в строительстве, относят кирпич из красной глины – отход производства алюминия, доменный шлак – отход черной металлургии, и зольную пыль, образующуюся при сжигании угля. История также знает случаи применения для строительных целей даже отходов урановых рудников. Радиационный контроль строительных материалов хоть и имеет важное значение, однако грунт остается главным источником радона в закрытых помещениях. В некоторых странах старые отвалы горнодобывающих предприятий, содержащих радиоактивные материалы, являлись местом жилой застройки. Но даже в менее исключительных случаях просачивающийся сквозь пол радон представляет собой главный источник радиоактивного облучения населения в закрытых помещениях. А толщина и целостность (т. е. количество трещин и микротрещин) межэтажных перекрытий определяет скорость проникновения исходящего из земли радона в помещения [4].

Критерии оценки потенциальной радоноопасности эксплуатируемых зданий жилого и общественного назначения в Республике Казахстан

Основными критериями оценки потенциальной радоноопасности помещений в Республике Казахстан являются следующие величины: среднегодовая $ЭРОА_{Rn}$ дочерних продуктов радона и торона в воздухе помещений (не должна превышать 200 Бк/м^3), мощность эффективной дозы гамма-излучения в помещениях (не более 80 мБк/(м^2·с)), плотность потока радона с поверхности грунта (не должна превышать мощность дозы на открытой местности более чем на 0,2 мкЗв/ч), эффективная удельная активность природных радионуклидов в строительных материалах (не должна превышать 370 Бк/кг), указанные в гигиенических нормативах Приказ Министра здравоохранения Республики Казахстан от 15 декабря 2020 года № ҚР ДСМ-275/2020. Об утверждении Санитарных правил «Санитарно-эпидемиологические требования к обеспечению радиационной безопасности». Зарегистрирован в Министерстве юстиции Республики Казахстан 20 декабря 2020 года № 21822 [5].

В данном исследовании проводились измерения ЭРОА и ОА радона в воздухе жилых и административных помещений.

Материалы и методы исследования

Объекты исследования

На начальном этапе исследований, с целью выбора объектов исследований проведены измерения ЭРОА радона во всех помещениях административных зданий филиала Институт радиационной безопасности и экологии (ИРБЭ). По полученным результатам выбраны разнотипные, разно-уровневые помещения, с максимальными, средними и минимальными значениями ЭРОА радона в 9 административных зданиях филиала ИРБЭ. В качестве объектов исследования выступают также 12 жилых квартир, расположенных на 1–2 этажах зданий г. Курчатова различных годов и материалов постройки (рисунок 1). В выбранных помещениях велись ежемесячные измерения ОА и ЭРОА изотопов радона.



Рисунок 1. Обследованные жилые и административные здания г. Курчатова

Методика измерений

Измерения концентрации радона проводились в соответствии с Методикой проведения радиационно-гигиенического обследования территории и жилых и общественных зданий определяющей общий порядок организации и проведения радиационно-гигиенического обследования территории, а так же жилых и общественных зданий, обеспечивающего реализацию требований Закона Республики Казахстан «О радиационной безопасности населения» и «Норм радиационной безопасности» по ограничению облучения населения, за счет природных источников ионизирующего излучения [6].

Измерения в выбранных для обследования помещениях жилых и административных зданий проводились после их предварительной выдержки (не менее 12–24 часов) при закрытых окнах и дверях в штатном режиме принудительной вентиляции (при ее наличии). Установка средств измерений ОА и ЭРОА радона и отбор проб воздуха производилась в местах с минимальной скоростью воздухообмена для того, чтобы полученные результаты, по возможности, характеризовали максимальные значения ОА или ЭРОА радона и торона в данном помещении. Прибор размещался в месте, исключающем прохождение через него потоков воздуха, обусловленных сквозным проветриванием помещения (в стороне от прямой, соединяющей окно и дверь в помещении). При измерениях приборы располагались: не ниже 50 см от пола, не ближе 25 см от стен и 50 см от нагревательных элементов, кондиционеров, окон и дверей.

Экспрессные измерения ЭРОА радона в воздухе помещений осуществлялись с использованием радиометра радона «Рамон-02». Принцип действия радиометра основан на отборе аэрозолей ДПР радона на аэрозольные фильтры с последующим измерением активности альфа-излучателей RaA, RaC’. Отбор аэрозольных проб производился на спектрометрический фильтр типа АФА-РСП-20 с помощью воздухозаборного устройства. Регистрация альфа-излучения производилась с помощью полупроводникового кремниевого детектора альфа-частиц. Погрешность измерений не превышала ±30% в диапазоне от 1 до $5 \cdot 10^5$ Бк/м^3.

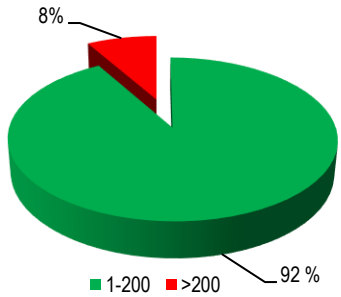
Определение ОА радона в воздухе помещений проводилось с помощью радиометра радона «Альфарад Плюс». Принцип действия блока измерения ОА радона основан на электростатическом осаждении заряженных ионов ^{218}Po (RaA) из отобранной пробы воздуха на поверхность полупроводникового детектора, расположенного в измерительной камере. ОА определяется по количеству зарегистрированных альфа-частиц при распаде RaA, осевших на детектор. Предел допускаемой основной относительной погрешности в пробах воздуха ±20 % в диапазоне от 1 до $2 \cdot 10^6$ Бк/м^3.

Результаты и обсуждение

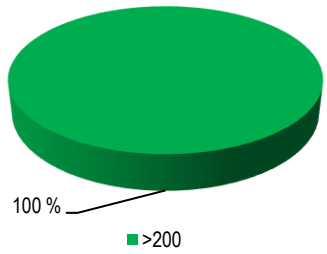
Определение содержания изотопов радона в воздушной среде эксплуатируемых зданий г. Курчатова

Для проведения исследования содержания радона и его ДПР в жилых и административных зданиях г. Курчатова были произведены замеры концентрации радона в воздушной среде зданий. Измерения ЭРОА и ОА радона в помещениях жилых и административных зданий г. Курчатов проводились ежемесячно с февраля 2021 по январь 2022 года. В ходе исследования выполнено около 1400 измерений ЭРОА и 960 измерений ОА радона.

В ходе проведенных исследований установлено, что все помещения жилых и большинство помещений административных зданий не содержат в воздушной среде концентраций, превышающих установленные законодательством гигиенические нормативы [5]. Процентное соотношение результатов, полученных за весь период исследования, представлено на рисунках 2 и 3.



а)



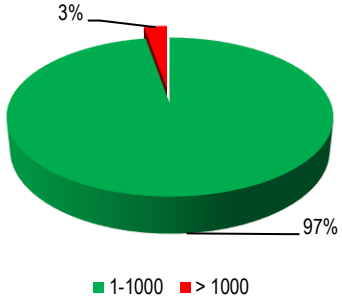
б)

Рисунок 2. ЭРОА (Бк/м^3) в помещениях административных (а) и жилых (б) зданий г. Курчатова

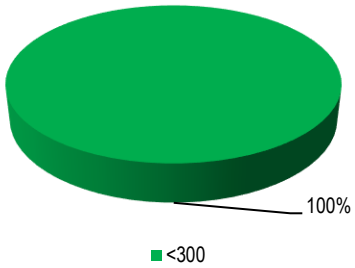
Согласно гигиеническим нормативам, среднегодовая ЭРОА ДПР радона и торона в воздухе помещений жилых и административных зданий не должна превышать 200 Бк/м^3.

Большинство результатов измерений ЭРОА радона в помещениях административных и жилых зданий лежит в диапазоне от 1 до 100 Бк/м^3, превышения гигиенических нормативов ЭРОА радона зафиксированы в 8% случаев. Превышений допустимых значений ЭРОА радона в помещениях жилых зданий за весь период исследований не зафиксировано.

Поскольку допустимые уровни ОА радона в воздухе эксплуатируемых помещений административных и жилых зданий не регламентируются гигиеническими нормативами Республики Казахстан, в качестве верхних границ референтного уровня взяты за основу значения, рекомендуемые Публикацией 115 Международной комиссии по радиологической защите. Данные значения для жилых помещений составляют 300 Бк/м^3, для административных помещений – 1000 Бк/м^3 [7].



а)



б)

Рисунок 3. ОА (Бк/м^3) в помещениях административных (а) и жилых (б) зданий г. Курчатова

Основная масса значений ОА радона распределена в диапазоне от 1 до 150 Бк/м^3, превышения верхней границы референтного уровня наблюдаются в 3% случаев, что свидетельствует о безопасности пребывания человека во всех помещениях жилых зданий и в большинстве помещений административных зданий.

Оценка зависимости концентрации изотопов радона в помещениях жилых и административных зданий г. Курчатова от сезона года

Погодные условия могут влиять как на интенсивность эксхаляции эманаций изотопов радона из почвы, так и на условия концентрирования дочерних продуктов их распада в приземном слое атмосферы. Именно поэтому в различных районах земного шара средняя величина удельной активности радона в воздухе изменяется в тех или иных пределах. Кроме того, распределение годичных экстремумов может иметь характерные особенности для определенных областей. В этом случае, основное влияние оказывает микроклимат территории. Важными факторами, определяющими концентрацию радиоактивных аэрозо-

лей в приземном слое атмосферы, являются интенсивность вертикального турбулентного обмена и величина эксхаляции радона, зависящая от состояния почвы в данной местности [8–10].

Для изучения данного явления были проведены измерения содержания радона в воздухе помещений жилых и административных зданий города в зимний, весенний и летний сезоны года. Результаты измерения ЭРОА и ОА радона в жилых и административных зданиях г. Курчатова представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. ЭРОА радона в помещениях административных и жилых зданий г. Курчатова в зависимости от сезона года

Сезон	ЭРОА радона в помещениях, Бк/м³	
	административных зданий	жилых зданий
зима	83 ± 8 9 – 360 (n-204)	14 ± 1 2 – 24 (n-144)
весна	64 ± 8 2 – 373 (n-204)	11 ± 1 2 – 26 (n-144)
лето	119 ± 28 3– 1203 (n-204)	14 ± 1 2 – 50 (n-144)
осень	53 ± 5 3– 395 (n-204)	12 ± 6 1 – 28 (n-144)

Примечания:
в числителе – среднее арифметическое, ошибка;
в знаменателе – минимальное и максимальное значение,
n – количество измерений;
в эксплуатируемых зданиях среднегодовая ЭРОА ДПР радона и торона в воздухе жилых помещений не должна превышать 200 Бк/м³

В зимний период ЭРОА радона в помещениях административных зданий меняется в диапазоне от 9 до 360 Бк/м³ при среднем значении 83 Бк/м³, весной – от 2 до 373 Бк/м³ при среднем – 64 Бк/м³, летом – от 3 до 1203 Бк/м³ при средней величине 119 Бк/м³, осенью – от 3 до 395 Бк/м³ при среднем значении 53 Бк/м³.

В помещениях жилых зданий ЭРОА радона в зимний период колеблется от 2 до 24 Бк/м³ при среднем значении 14 Бк/м³, весной – от 2 до 26 Бк/м³ при среднем 11 Бк/м³, летом – от 2 до 50 Бк/м³ при средней величине 14 Бк/м³, осенью – от 1 до 28 Бк/м³ при среднем значении 12 Бк/м³.

Максимальные измеренные значения ЭРОА радона в воздухе помещений административных и жилых зданий г. Курчатова представлены на рисунке 4.

Максимальное мгновенное значение ЭРОА радона среди помещений административных зданий отмечено в подвальном помещении (узел ввода) корпуса ИРБЭ № 23 (1203 Бк/м^3). Данное значение в 6 раз превышает предельно допустимое значение, указанное в гигиенических нормативах и равное 200 Бк/м^3 [5]. Среди помещений жилых зданий максимальное мгновенное значение ЭРОА радона получено в квартире по адресу ул. Тауелсіздік 49 (50 Бк/м^3), данное значение не превышает предельно-допустимый уровень.

Минимальная ЭРОА радона среди помещений административных зданий зафиксирована в помещении здания ИРБЭ № 26 (2 Бк/м^3), среди помещений жилых зданий – в квартирах по адресу ул. Олимпийская 9, 28, 38 (2 Бк/м³).

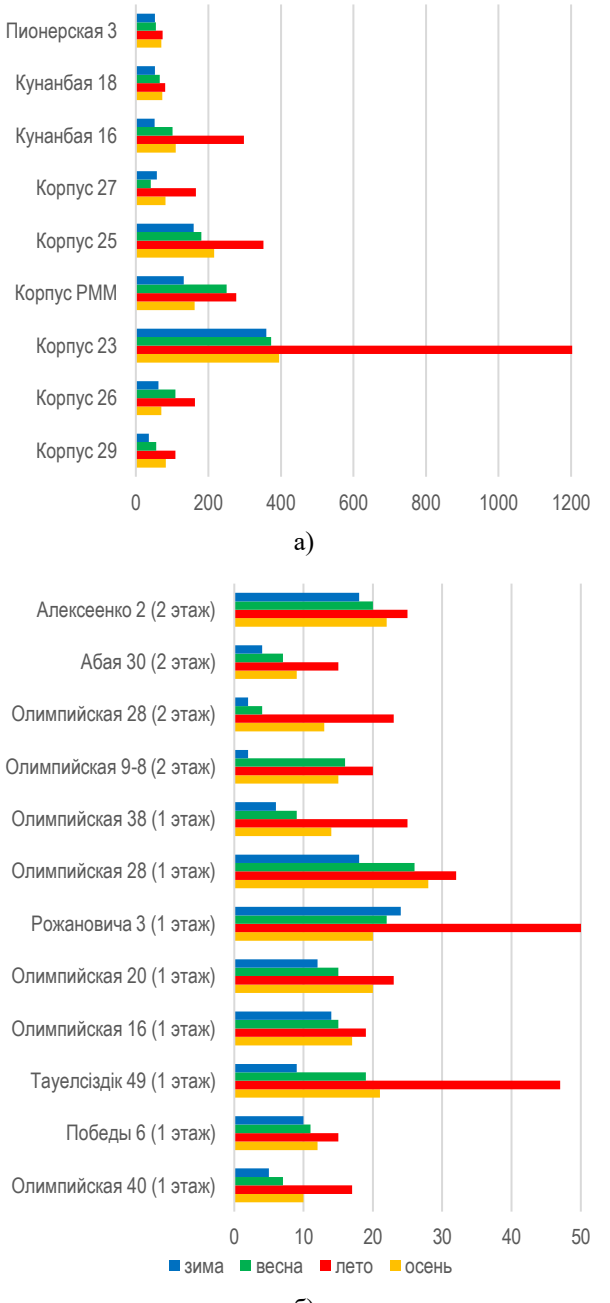


Рисунок 4. Сезонная изменчивость ЭРОА радона (Бк/м^3) в воздухе помещений административных (а) и жилых (б) зданий г. Курчатова

В зимний период ОА радона в помещениях административных зданий меняется в диапазоне от 23 до 1453 Бк/м³ при среднем значении 184 Бк/м³, весной – от 20 до 1468 Бк/м³, средняя ОА – 190 Бк/м³, летом – от 33 до 2373 Бк/м³ при средней величине 255 Бк/м³, осенью – от 21 до 1900 Бк/м³ при среднем значении 189 Бк/м³.

Таблица 2. ОА радона в воздухе помещений административных и жилых зданий г. Курчатова в зависимости от сезона года

Сезон	ОА радона в воздухе помещений, Бк/м³	
	административных зданий	жилых зданий
зима	184±20 23–1453 (n-204)	68±13 20 – 122 (n-36)
весна	190±20 20–1468 (n-204)	47±8 14 – 122 (n-36)
лето	255±48 33–2373 (n-204)	60±9 24 – 171 (n-36)
осень	189±22 21–1900 (n-204)	66±10 23 – 127 (n-36)

Примечания:
в числителе – среднее арифметическое, ошибка;
в знаменателе – минимальное и максимальное значение,
n – количество измерений;
верхняя граница референтного уровня в жилищах 300 Бк/м³,
в рабочих помещениях 1000 Бк/м³ (публикация 115 МКРЗ) [3]

В помещениях жилых зданий ОА радона в зимний период колеблется от 20 до 122 Бк/м³ при среднем значении 68 Бк/м³, весной – от 14 до 122 Бк/м³, средняя ОА – 47 Бк/м³, летом – от 24 до 171 Бк/м³ при средней величине 60 Бк/м³, осенью – от 23 до 127 Бк/м³ при среднем значении 66 Бк/м³.

Максимальные измеренные значения ОА радона в воздухе помещений административных и жилых зданий г. Курчатова представлены на рисунке 5.

Максимальное мгновенное значение ОА радона среди помещений административных зданий зафиксировано в подвальном помещении (архив) корпуса ИРБЭ № 23 (2373 Бк/м^3), среди помещений жилых зданий – в квартире по адресу ул. Олимпийская 20 (171 Бк/м^3). Минимальная ОА радона среди помещений административных зданий зафиксирована в помещении корпуса ИРБЭ № 29 (20 Бк/м^3), среди помещений жилых зданий – в квартире по адресу ул. Олимпийская 38 (14 Бк/м³).

Проведенные исследования показали, что ЭРОА и ОА радона в воздухе помещений увеличивается от зимы к лету. На повышение эксхаляции радона в летний период оказывают влияние колебания температуры почвы в течение суток и вытеснение радона из почвы почвенной влагой во время выпадения осадков. Существует также множество исследований, доказывающих зависимость скорости выхода радона на поверхность от температурно-барических условий среды и сильную положительную связь между плотностью потока радона и повышением температуры воздуха в атмосфере, и обратную связь в отношении давления [11–15].

В ходе исследований также подтверждена тенденция понижения концентрации радона в воздухе помещений с увеличением этажа здания. Полученные результаты распределения ЭРОА и ОА радона в зависимости от этажности образовали следующий убывающий ряд: *подвал > 1 этаж > 2 этаж*. ЭРОА и ОА радона в воздухе помещений административных и жилых зданий г. Курчатова в зависимости от этажности представлены на рисунке 6.

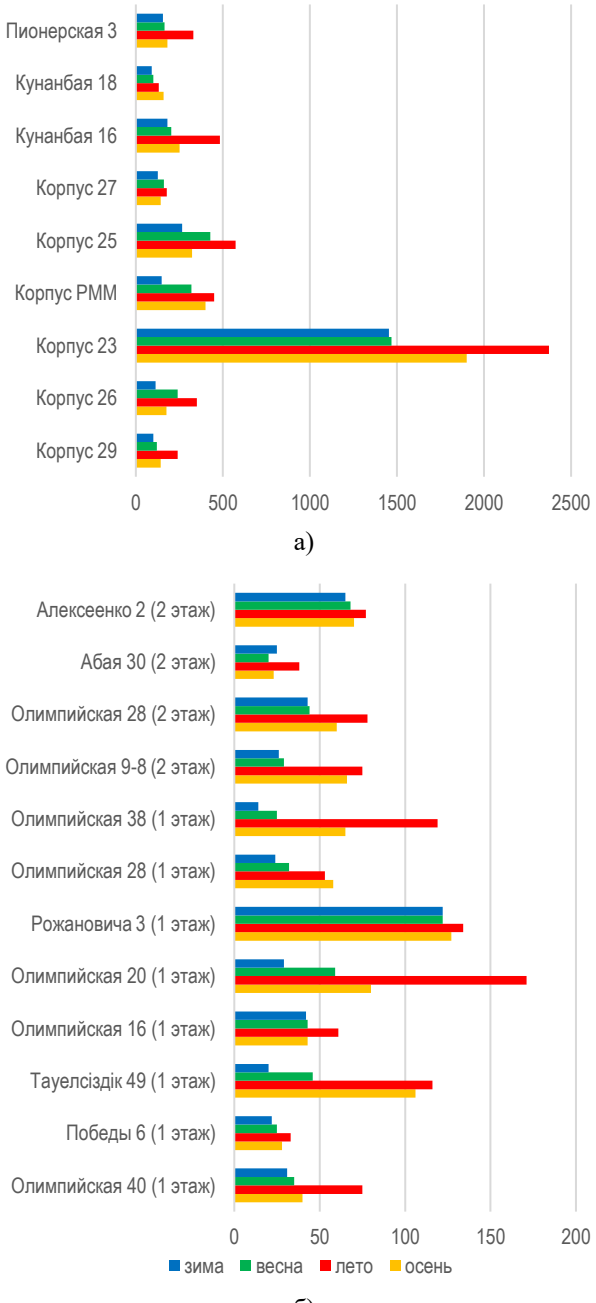


Рисунок 5. Сезонная изменчивость ОА радона (Бк/м^3) в воздухе помещений административных (а) и жилых (б) зданий г. Курчатова

Плотность радона составляет 9,73 кг/м^3, что, примерно, в 8 раз больше плотности воздуха. Кроме того, радон в отличие от воздуха меньше подвержен температурным инверсиям. Таким образом, исследования подтвердили, что, будучи тяжелым газом, радон, проникая в здание в основном из почвы, соответственно, накапливается в большей степени в подвальных помещениях и на нижних этажах.

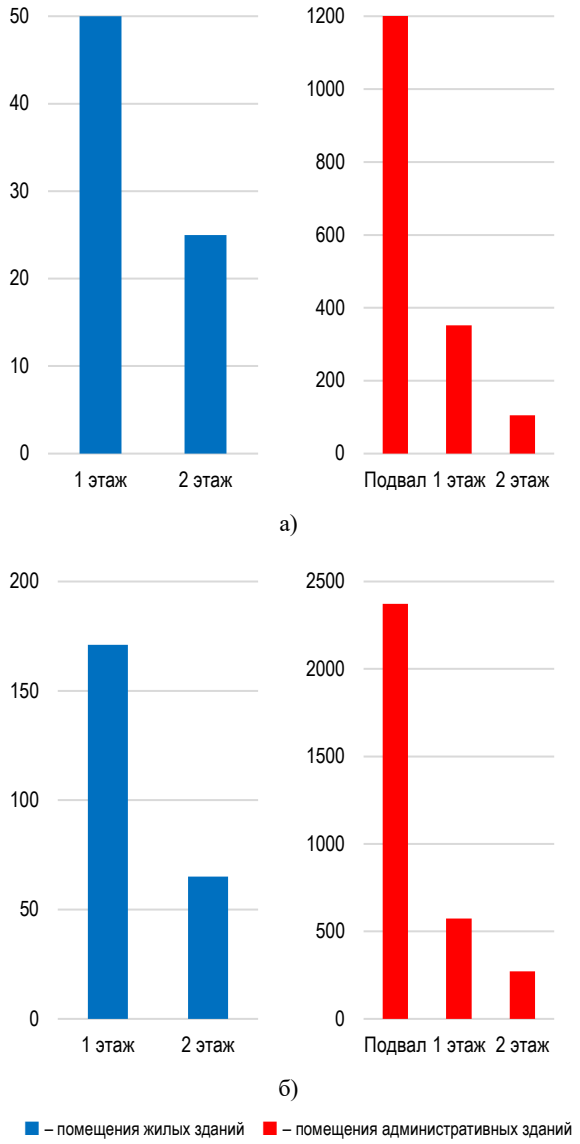


Рисунок 6. ЭРОА (а) и ОА (б) радона (Бк/м^3) в воздухе помещений жилых и административных зданий г. Курчатова в зависимости от этажности

Изучение зависимости концентрации радона в воздушной среде помещений от их типов и назначения

В процессе исследования собраны также данные о влиянии типа и назначения помещения на активность радона в нем. Распределение ЭРОА и ОА радона в зависимости от типа и назначения помещения представлено на рисунке 7.

Превышения допустимых уровней ЭРОА и ОА радона зафиксированы в технических административных помещениях подвала и первого этажа зданий ИРБЭ, предназначенных для обеспечения функционирования систем вентилирования, тепло- и электрообеспечения, а также помещений складирования, за исключением некоторых редко используемых и непроветриваемых кабинетов.

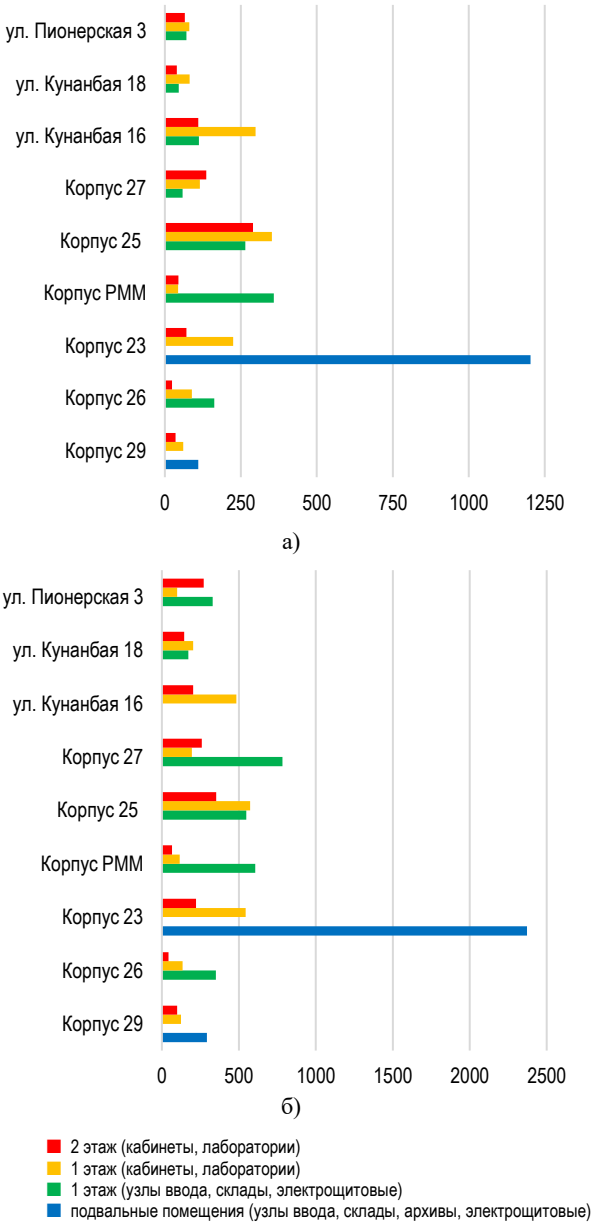


Рисунок 7. Распределение ЭРОА (а) и ОА (б) радона (Бк/м^3) в зависимости от типов административных помещений

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что:

– 92 % результатов измерений ЭРОА радона в помещениях административных и жилых зданий относится к диапазону 1-100 Бк/м^3, превышения предельно допустимого значения ЭРОА радона, установленного гигиеническими нормативами, зафиксированы в 8 % случаев. 97 % результатов измерений ОА радона в помещениях административных зданий распределены в диапазоне 1-150 Бк/м^3, превышения верхней границы референтного уровня, установленного в 115 публикации МКРЗ, наблюдаются в 3% случаев. Полученные результаты свидетельствуют о безопасности помещений жилых зданий и большин-

ства помещений административных зданий для постоянного или временного пребывания человека.

− В зимний период среднее значение ЭРОА радона в помещениях административных зданий составляет 83 Бк/м³, весной – 64 Бк/м³, осенью – 53 Бк/м³, летом – 119 Бк/м³. Данные распределения ЭРОА и ОА радона в зависимости от сезона года образовали следующий убывающий ряд: *лето > осень > весна > зима.* Предполагается, что это связано с промерзанием грунта и наличием снежного покрова в зимний период, а также с влиянием температурно-барических условий среды на скорость выхода радона на поверхность.

− В зависимости от этажности зданий ЭРОА и ОА радона распределены в следующем порядке: *подвальные помещения > 1 этаж > 2 этаж.* Превышения допустимых уровней ЭРОА и ОА радона зафиксированы в технических административных помещениях подвала и первого этажа, предназначенных для обеспечения функционирования систем вентилирования, тепло- и электро-обеспечения, а также помещений складирования, за исключением некоторых редкоиспользуемых и непроветриваемых кабинетов.

Значения ЭРОА и ОА радона, измеренные в помещениях жилых зданий, расположенных на территории г. Курчатова, не превышают предельно допустимых значений, указанных в гигиенических нормативах, что позволяет оценить постоянное или временное пребывание человека в обследованных помещениях безопасным для здоровья.

Для большинства обследованных помещений административных зданий характерно также непревышение предельно допустимых значений, указанных в гигиенических нормативах. Тем не менее, для подвальных помещений административных зданий и помещений первого этажа, расположенных в административных зданиях без наличия подвала, характерны превышения предельно допустимых значений, указанных в гигиенических нормативах.

Для помещений с повышенной концентрацией радона рекомендуется провести ряд противорадоновых мероприятий, таких как герметизация щелей и отверстий в полах помещений, улучшение качества приточно-вытяжной вентиляции. Данные мероприятия позволят снизить содержание радона в воздухе обследованных помещений.

Кроме того, эмиссия радона из стен уменьшается в 10 раз при облицовке стен пластиковыми материалами типа полиамида, поливинилхлорида, полиэтилена или после покрытия стен слоем краски на эпоксидной основе или тремя слоями масляной краски. Даже при оклейке стен обоями скорость эмиссии радона уменьшается примерно на 30% [4].

Данные исследования финансировались Министерством энергетики Республики Казахстан в рамках научно-технической программы «Развитие атомной энергетики в Республике Казахстан» (ИРН – BR09158470).

Литература

1. Яковлева, В.С. Методы определения объемной активности изотопов радона и продуктов распада в воздухе: учебное пособие / В. С. Яковлева; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 119 с.
2. Тихонов, М.Н. Газ – убийца. Радон: источники, дозы и нерешенные вопросы / М.Н. Тихонов // Атомная стратегия XXI. – 2006. – № 23 (июль). – С. 14–18. – Библиогр.: 24 назв.
3. Бекман, И.Н. Радон: враг, врач и помощник [Электронный ресурс] / И.Н.Бекман // Курс лекций, 2010. – 186 с. – Режим доступа: https://www.studmed.ru/bekman-in-radon-vrag-vrach-i-pomoschnik-kurs-lekciy_2909dd1c5aa.html.
4. Левин, М.Н. Радон: учебное пособие / М.Н. Левин, О.П. Негробов, В.Р. Гитлин [и др.]; Воронежский государственный университет. – Воронеж: Издательско-полиграфический центр ВГУ, 2008. – 21 с.
5. Приказ Министра здравоохранения Республики Казахстан от 15 декабря 2020 года № ҚР ДСМ-275/2020. Об утверждении Санитарных правил «Санитарно-эпидемиологические требования к обеспечению радиационной безопасности». Зарегистрирован в Министерстве юстиции Республики Казахстан 20 декабря 2020 года № 21822.
6. Методические указания Республики Казахстан «Проведение радиационно-гигиенического обследования территории и жилых и общественных зданий. Методика измерения концентрации радона» от 8 сентября 2011 года.
7. Tirmarche, M. Lung Cancer Risk from Radon and Progeny and Statement on Radon / M. Tirmarche, J.D. Harrison, D.; Editor C.H. Clement // The International Commission on Radiological Protection. – 2010. – Publication 115, Vol. 40 (1). – 64 p.
8. Гулабянц, Н.А. Сезонная вариация потока радона из грунта и оценка радоноопасности площади застройки/ Н.А. Гулабянц, Б.Ю. Заболотский // АНРИ. – 2004. – № 4. – С. 46–50.
9. Зуевич, Ф. И. Взаимная корреляция солнечной активности и потока радона с поверхности грунтов/ Ф.И. Зуевич, В.В. Довгуша, И.В. Шкрабо [и др.] // Экологические системы и приборы. – 2008. – № 10. – С. 55–58.
10. Tchorz-Trzeciakiewicz, D.E. Factors affecting atmospheric radon concentration, human health/ D.E. Tchorz-Trzeciakiewicz, M. Kłos // Science of The Total Environment. – 2017. – Vol. 584–585. – P. 911–920.
11. Schery, S.D. Measurements of the effect of cyclic atmospheric pressure variation on the flux of ^{222}Rn from the soil/ S.D. Schery, D.H. Gaeddert // Geophysical Research Letters. – 1982. – Vol. 9, Is. 8. – P. 835–838.
12. Kamra, L. Seasonal emanation of radon at Ghuttu, northwest Himalaya: Differentiation of atmospheric temperature and pressure influences/ L. Kamra // Applied Radiation and Isotopes. – 2015. Vol. 105. – P. 170–175.
13. Smetanová, I. The effect of meteorological parameters on radon concentration in borehole air and water/ I. Smetanová, K. Holý, M. Müllerová [et al.] // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2010. – Vol. 283. – P. 101–109.
14. Tchorz-Trzeciakiewicz, D. E. Variations of radon concentration in the atmosphere. Gamma dose rate/ D.E. Tchorz-

Trzeciakiewicz, A.T. Solecki // Atmospheric Environment. – 2018. – Vol. 174. - P. 54–65. – References: p. 64–65.
15. Климшин, А. В. Закономерности переноса радона в приповерхностном слое грунтов и в подземных горных выработках: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 25.00.10: защищена 10.05.2012 / Климшин Алексей Валерьевич. – Екатеринбург, 2012. – 19 с. – Библиогр.: с. 18–19. – 005046092.

REFERENCES

1. Yakovleva V.S. Methods for determining the volumetric activity of radon isotopes and decay products in the air: a training manual / V. S. Yakovleva; Tomsk Polytechnic University. – Tomsk: Publishing house of TPU, 2010. – 119 p.
2. Tikhonov, M.N. Gas is a killer. Radon: sources, doses and unresolved issues / M.N. Tikhonov // Atomic Strategy XXI. – 2006. – No. 23 (July). – P. 14–18. – Bibliography: 24 titles.
3. Beckman I.N. Radon: enemy, doctor and helper [Electronic resource] / I.N. Beckman // Lecture Course, 2010. – 186 p. – Access mode: https://www.studmed.ru/bekman-in-radon-vrag-vrach-i-pomoschnik-kurs-lekciy_2909dd1c5aa.html.
4. Levin M.N. Radon: textbook / M.N. Levin, O.P. Negrobov, V.R. Gitlin [et al]; Voronezh State University. – Voronezh State University: Publishing and Polygraphic Center of the Voronezh State University, 2008. – 21 p.
5. Order of the Minister of Health of the Republic of Kazakhstan dated December 15, 2020, No. ҚР ДСМ-275/2020. On Approval of Sanitary Rules “Sanitary and Epidemiological Requirements to Ensuring Radiation Safety”. Registered with the Ministry of Justice of the Republic of Kazakhstan on December 20, 2020 No. 21822.
6. Methodological Guidelines of the Republic of Kazakhstan “Conducting Radiation Hygienic Survey of Territories and Residential and Public Buildings. Methodology for Measuring Radon Concentration” dated September 8, 2011.
7. Tirmarche, M. Lung Cancer Risk from Radon and Progeny and Statement on Radon / M. Tirmarche, J.D. Harrison, D.; Editor C.H. Clement // The International Commission on Radiological Protection. – 2010. – Publication 115, Vol. 40 (1). – 64 p.
8. Gulabyants, N.A. Seasonal variation of radon flux from soil and assessment of radon hazard of building area / N.A. Gulabyants, B.Y. Zabolotsky // ANRI. – 2004. – No. 4. – P. 46–50.
9. Zuyevich, F.I. Mutual correlation of solar activity and radon flux from the surface of soils / F.I. Zuyevich, V.V. Dovgusha, I.V. Shkrabo [et al.] // Ecological systems and devices. – 2008. – No. 10. – P. 55–58.
10. Tchorz-Trzeciakiewicz, D.E.. Factors affecting atmospheric radon concentration, human health / D.E. Tchorz-Trzeciakiewicz, M. Kłos // Science of The Total Environment. – 2017. – Vol. 584–585. – P. 911–920.
11. Schery, S.D. Measurements of the effect of cyclic atmospheric pressure variation on the flux of ^{222}Rn from the soil / S.D. Schery, D.H. Gaeddert, // Geophysical Research Letters. – 1982. – Vol. 9, Is. 8. – P. 835–838.
12. Kamra, L. Seasonal emanation of radon at Ghuttu, northwest Himalaya: Differentiation of atmospheric temperature and pressure influences / L. Kamra // Applied Radiation and Isotopes. – 2015. – Vol. 105. – P. 170–175.
13. Smetanová, I. The effect of meteorological parameters on radon concentration in borehole air and water / I. Smetanová, K. Holý, M. Müllerová [et al.] // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2010. – Vol. 283. – P. 101–109.
14. Tchorz-Trzeciakiewicz, D. E. Variations of radon concentration in the atmosphere. Gamma dose rate / D.E. Tchorz-Trzeciakiewicz, A.T. Solecki // Atmospheric Environment. – 2018. – Vol. 174. – P. 54–65. – References: P. 64–65.
15. Klimshin A. V. Laws of radon transfer in the near-surface layer of soils and in underground mine workings: Ph. Cand. of Sci. of Technology: 25.00.10: secured 10.05. 2012 / Klimshin Aleksei Valerievich. – Yekaterinburg, 2012. – 19 p. – Bibliography: pp. 18–19. – 005046092.

КУРЧАТОВ ҚАЛАСЫНЫҢ АУМАҒЫНДА РАДОН ИЗОТОПТАРЫНЫҢ ШОҒЫРЛАНУЫНЫҢ МАУСЫМДЫҚ ӨЗГЕРІСТЕРІН АНЫҚТАУ

Ю.Е. Артамонов, Е.В. Мустафина, Ю.В. Бакланова

«Радиациялық қауіпсіздік және экология институты» ҚР ҰЯО РМК филиалы, Курчатов, Қазақстан

Мақалада Курчатов қ. пайдаланылатын ғимараттарының ауа ортасындағы радон изотоптарының құрамын зерттеу нәтижелері келтірілген, тұрғын және әкімшілік ғимараттардың үй-жайларындағы радон изотоптарының концентрациясының жыл мезгіліне, сондай-ақ үй-жайлардың түріне және олардың мақсатына тәуелділігі бағаланады. Ауа ортасындағы радон концентрациясының маусымдық өзгерістерін зерттеу радонның эквивалентті тепе-теңдік көлемдік белсенділігін (ЭТКБ) және көлемдік белсенділігін (КБ) өлшеу арқылы жүзеге асырылды. Алғаш рет Курчатов қ. тұрғын үйлер мен өндірістік ғимараттардың үй-жайларында радон изотоптарының көлемдік белсенділігі анықталды. Нәтижелер әкімшілік және тұрғын үй ғимараттарының үй-жайларының зерттелген ауасындағы ЭТКБ мен радон КБ мәндері қыстан жазға қарай артып, келесідей: *жаз > күз > көктем > қыс* төмендеу қатарын құрайтынын көрсетті, бұл топырақтың қатып қалуына және қыс мезгілінде қар жамылғысының болуына байланысты болуы мүмкін. Сондай ақ ғимарат қабатының ұлғаюымен үй жайлардың ауасындағы радон концентрациясының төмендеуі расталды.

Түйін сөздер: *радон, радон изотоптары, көлемдік белсенділік (КБ), эквивалентті тепе-теңдік көлемдік белсенділік (ЭТКБ), радон концентрациясының маусымдық өзгеруі, тұрғын және өндірістік ғимараттар.*

DETERMINATION OF SEASONAL CHANGES IN CONCENTRATIONS OF RADON ISOTOPES WITHIN KURCHATOV TOWN

Yu.E. Artamonov, Ye.V. Mustafina, Yu.V. Baklanova

RSE NNC RK Branch "Institute of Radiation Safety and Ecology", Kurchatov, Kazakhstan

The article presents findings on the content of radon isotopes in the air of buildings maintained in Kurchatov t., the dependence of concentrations of radon isotopes in residential and administrative buildings on a season assessed as well as on the type of premises and their purpose. Seasonal variations in radon concentrations in the air were studied by measuring the equivalent equilibrium volumetric activity (EEVA) and the volumetric activity (VA) of radon. For the first time, volumetric activities of radon isotopes in premises of residential and industrial buildings have been determined. Data showed that EEVA and VA values of radon in the air of residential and administrative premises surveyed increase from winter toward summer in the following descending series: *summer* > *autumn* > *spring* > *winter*, which, is perhaps related to soil freezing and the presence of the snow cover at the winter time. Radon concentration was also proved to decrease in the indoor air with a storey.

Keywords: *radon, radon isotopes, volumetric activity (VA), equivalent equilibrium volumetric activity (EEVA), seasonal variations in radon concentrations, residential and industrial buildings*.

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-4-51-55
УДК 502.05; 502.2

^{137}Cs IN THE ORGANISMS OF MOUSE-LIKE RODENTS INHABITED THE AREA OF NUCLEAR WEAPON TESTING

A.V. Panitskiy, N.Zh. Kadyrova, A.B. Bazarbaeva, T.N. Tuleubaeva

RSE NNC RK Branch "Institute of Radiation Safety and Ecology", Kurchatov, Kazakhstan

E-mail for contacts: panitskiy@nnc.kz

The paper presents the results of researching ^{137}Cs radionuclide concentration in the organisms of mouse-like rodents (organisms of jerboa (*Allactaga major* Kerr and *Allactaga saltator* Eversmann) and marmots (*Citellus erythrogenus* Brandt)) living in the field of nuclear-weapon testing at the Semipalatinsk test site and the parameters of ^{137}Cs radionuclide transition to organisms of studied animals. It is revealed that relatively elevated magnitudes of ^{137}Cs activity concentration in organisms of jerboa and marmots are observed on the assumption of their residence in local contamination sites. With venturing from contamination sites at the distance exceeding the radius of animal activity, high values of radionuclides' activity concentration are not reported. Despite the fact that animals live in the environment which components display high activity concentration of radionuclides, the extremely high concentration of radionuclide in these animals' organisms has not identified.

The midpoint measures (AM±SD) of CR_{muscl} of ^{137}Cs radionuclide for the muscle tissue of *Allactaga saltator* Eversmann amounted $(2.1\pm1.3)\times10^{-3}$ (n-11), for muscle tissue of *Allactaga major* Kerr – $(4.7\pm2.7)\times10^{-3}$ (n-9), for the muscle tissue of *Citellus Erythrogenus* Brandt – $(7.0\pm5.6)\times10^{-3}$ (n-6).

Keywords: *radioecology, radionuclides, ^{137}Cs, mouse-like rodents, STS.*

INTRODUCTION

Currently, researchers are focusing on the risk assessment of numerous factors affecting biota. Notably, there have been developed multiple models for evaluation of radiation exposure of wild animals [1]. Typically, the models are based on data obtained in areas that have been exposed to radionuclide contamination as a result of radiation accidents. The measures of radionuclide transition parameters (concentration ratio values (CR)) into organisms of wild animals obtained for areas of nuclear-weapon testing on the territory of Semipalatinsk test site (STS) are outnumbered [2]. The STS territory differs both in the nature of radionuclide contamination and in its natural and climatic characteristics. Furthermore, there have been passed more than 60 years since separate tests on the STS were completed. Therefore, data acquisition about radionuclide transition parameters in this area is essential for understanding peculiarities of radionuclide mobility in food chains in the remote period after contamination of natural ecosystems.

Previously, various authors detected high values of radionuclides activity concentrations in organisms of animals which had close contact with radioactive grounds: soil fauna, fossorial mammals (mice, rats, etc.), amphibians (toads, frogs, etc.), reptiles (lizards, snakes) [1, 3–6]. Accordingly, mouse-like rodents were chosen as the object of research in this work. These are the red-cheeked marmot (*Citellus erythrogenus* Brandt) and two species of the jerboa family (*Dipodidae*) – the jumping jerboa (*Allactaga saltator* Eversmann) and the large jerboa (*Allactaga major* Kerr). Previously, researches of radioecological state of mouse-like rodents on the STS territory have not been carried out.

This article aims to estimate the radioecological state of mouse-like rodents and obtain certain parameters of the transition of radionuclides into organisms of gophers and jerboa for continued use in risk assessment for biota.

1. MATERIALS AND TECHNIQUES

1.1. Objects of research

The mouse – like rodents – red-cheeked gopher (*Citellus erythrogenus* Brandt) and two species of the jerboa family (*Dipodidae*): the jumping jerboa (*Allactaga saltator* Eversmann) and the large jerboa (*Allactaga major* Kerr) widespread on the STS territory, was chosen as an object of research.

The systematic position of the species is given in the table below (Table 1).

Table 1 Systematic position of research objects the Mammalia class – the Rodentia order

Family	Genus	Species
Squirrels (*Sciuridae*)	Marmots (*Spermophilus*)	Red-cheeked marmot (*Spermophilus erythrogenus*)
Jerboa (*Dipodidae*)	Allactaga	Large jerboa (*Allactaga major* Kerr)
Jerboa (*Dipodidae*)	Allactaga	Jumping jerboa (*Allactaga saltator* Ewersmann)

Aspects of the biology of these species have been studied extensively.

The red-cheeked marmot. This is a medium-sized mouse-like rodent. The body length is 23.5–28 cm. The weight of the animal in the investigated regions can reach 230–250 g. The red-cheeked marmot leads a settled way of life. It is a herbivorous species. Marmots feed on succulent vegetative parts and seeds of various steppe plants. The size of the feeding area of red-cheeked marmot on average is about 1800 m^2.

The large jerboa. The large jerboa is the biggest one among jerboa. It has a relatively short body (18.7–26 cm long). The body weight is more than 300 g. The large jerboa leads a settled way of life. However, it is characterized by local movements related to food conditions. The radius of daily activity can be 4–5 km. There is a prevalence of bulbs, green parts of plants, seeds and insects in the diet of large jerboa. Its diet may equally include the corpses of birds (larks).

The jumping jerboa. The jumping jerboa is a medium-sized rodent. The body length is 13–15 cm. The body weight can reach 150 g. The jumping jerboa also leads a settled way of life. Its behavior barely differs from the large jerboa. However, the radius of daily activity (2–3 km) and body sizes are smaller.

1.2. Sampling

The capture of the animals was held from 2006 to 2010, in summer. Adults were used for the study.

The jerboas were caught by slow sneaking up and then quick covering the animals with a net. The marmots were poured out of their holes with water. The average weight of caught marmots was 170±60 g (AM±SD, n-28). The average weight of the large jerboa was 300±50 g (AM±SD, n-19). The average weight of the jumping jerboa was 103±15 g (AM±SD, n-55).

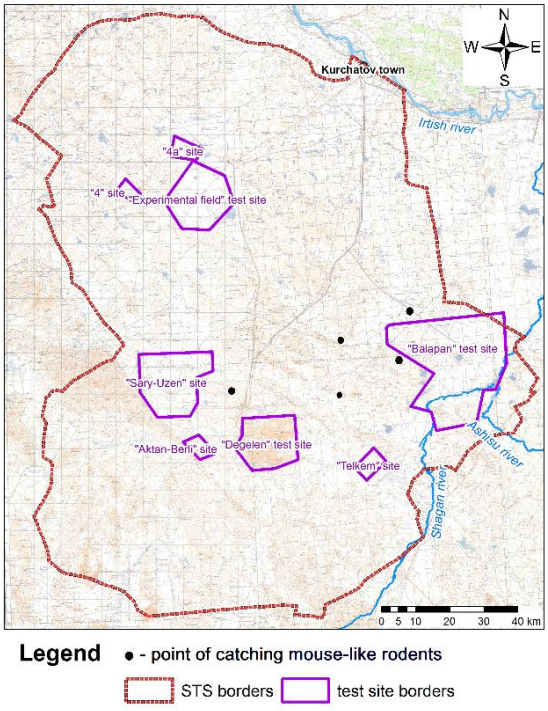
The catch of animals was carried out in the following areas:

– "background" parts of the STS beyond the testing grounds (Figure, a.);

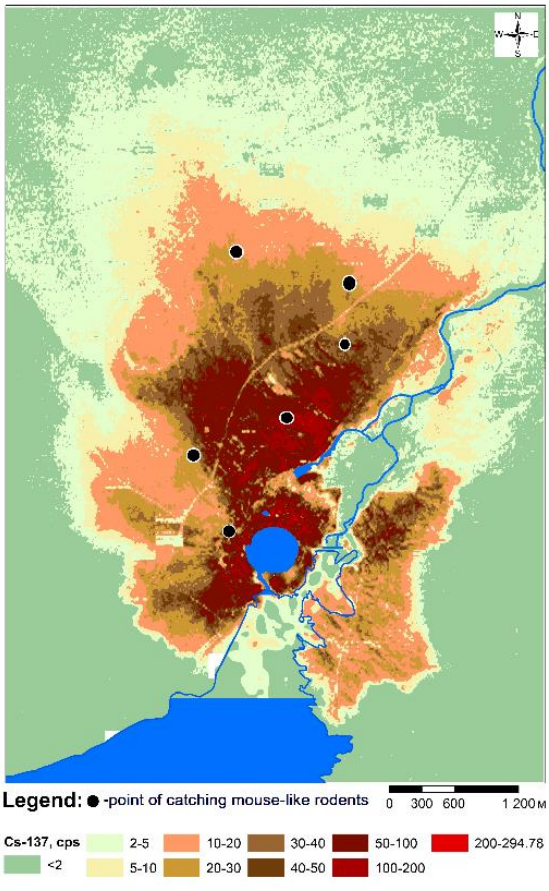
– the trace of an excavated nuclear explosion that runs in a northern direction from the "Atomic Lake". Jerboas were also caught within this trace. Marmots were caught in the area of the trail located 1000 m from the embankment of the "Atomic Lake" in the northwestern direction (Figure, b.) [7].

1.3. Assessment of radionuclide content in the soil of animal capture sites

For estimation of ^{137}Cs activity concentration in ground of caged animals' habitats on the track of excavating nuclear explosion the available data on radionuclides activity concentration in soil (0–5 cm layer) at points located around the sites of their capture was analysed. These points are accessible in the electronic database of the branch of the National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan, Institute of Radiation Safety and Ecology. As a result, it was found that the maximum magnitude of ^{137}Cs activity concentration in the ground of the mouse-like rodents' capturing area reaches 2.6×10^4 Bq·kg^{-1}. The distribution of values by frequency of occurrence does not follow the normal Gauss law. The coefficient of variation was 88 %, which indicates a spread in the general data set. The arithmetic average values of ^{137}Cs activity concentration (± standard error) in the soil on the trail of excavation explosion were $(6.6\pm1.1)\times10^3$ (n-29) Bq·kg^{-1}. In the "background" territories, the activity concentration does not exceed 15 Bq·kg^{-1}.



a)



b)

Figure. Territory for animals' capture: a) "background" parts of the STS beyond the testing grounds; b) trace of an excavated nuclear explosion – the "Atomic Lake"

1.4. Radionuclide analysis

After entrapment, the animals were delivered to the laboratory and euthanized. Determination of ^{137}Cs was pursued only in a well-homogenized wet mass of muscle tissue. Determination of radionuclides concentration in bone tissue, skin, hair, or internal organs was not carried out.

^{137}Cs activity concentration in the muscle tissue of mouse-like rodents was measured in accordance with standardized practices using calibrated equipment. Measurements of ^{137}Cs activity concentration were implemented using a Canberra GX-2020 gamma-spectrometer [8]. The statistical error of measurements (taking into account source error) did not exceed 10%.

2. RESULTS AND DISCUSSION

Results of ^{137}Cs activity concentration measurements in mouse – like rodents' muscle tissue are presented in Tables 1–3.

In the muscle tissue of the jumping jerboa (*Allactaga saltator Ewersm*), caught on the radioactive trail of excavated nuclear explosion, ^{137}Cs activity concentration evolves in the range of 5–30 Bq·kg^{-1}. Conversely, ^{137}Cs activity concentration in same tissue of the large jerboa (*Allactaga major Kerr*), caught at the same venue varies in the range of 6–59 Bq·kg^{-1}. At last, quantitative magnitudes of ^{137}Cs radionuclide activity concentration in the muscle tissue of both species of jerboas, caught in the "background" areas of STS, were not recognized. In the organisms of marmots caught on the trail of excavated nuclear explosion in the "Atomic Lake" region, ^{137}Cs activity concentration values varied within 1.5–92 Bq·kg^{-1}. There were no quantitative measures of ^{137}Cs radionuclide activity concentration in the muscular tissue of marmots, which were caught in the "background" areas of the STS, found. According to results, the levels of activity concentration of radionuclides in the animals' organisms depend on the levels of this activity concentration of radionuclides in the ground of their habitats.

For assessment of parameters of radionuclides transfer into mouse-like rodents' organisms there was used ratio values (CR) applied in the following works: [3, 9, 10].

In this paper, $CR_{muscl\text{-}soil}$ was defined as:

$$CR_{muscl\text{-}soil} = \frac{\textit{Activity concentration in biota (in the muscle tissue)(Bq·kg}^{-1}\textit{ FW)}}{\textit{Activity concentration in soil (Bq·kg}^{-1}\textit{ DW)}}$$

Table 4 shows the CR_{muscl} values for mouse-like rodents and the coefficients of variation of these values. Although, the average CR_{muscl} measures of ^{137}Cs radionuclide for all animals are within one order, there is a high variation of these values both within the samples of CR_{muscl} values for each animal species, and the entire sample for studied mouse-like rodents. The average values of CR_{muscl} of ^{137}Cs radionuclide for the muscle tissue of jumping jerboa were $(2.1\pm1.3)\times10^{-3}$ (n-11), for large jerboa – $(4.7\pm2.7)\times10^{-3}$ (n-9), and for red-cheeked marmot – $(7.0\pm5.6)\times10^{-3}$ (n-6).

Table 1. ^{137}Cs activity concentration of the muscle tissue of jumping jerboas (Bq·kg^{-1} FW)

"Background" parts of the STS (n-10)	Plume of excavation explosion (n-16)
< 0.6	19 ± 1
< 0.8	25 ± 1
< 1.3	8 ± 1
< 0.9	9 ± 2
< 2	1 ± 0.7
< 1	25 ± 1
< 0.6	14 ± 1
< 0.7	15 ± 2
< 0.4	6 ± 1
< 1.0	25 ± 1
	5 ± 1
	19 ± 1
	15 ± 2
	8 ± 1
	25 ± 2
	30 ± 2

Table 2. ^{137}Cs activity concentration of the muscle tissue of large jerboas (Bq·kg^{-1} FW)

"Background" parts of the STS (n-12)	Plume of excavation explosion (n-6)
< 0.5	59 ± 1
< 0.5	32 ± 1
< 0.5	14 ± 1
< 0.5	35 ± 1
< 0.5	19 ± 1
< 0.5	50 ± 1
< 0.5	
< 0.5	
< 1	
< 0.5	
< 0.5	
< 0.5	

Table 3. ^{137}Cs activity concentration of the muscle tissue of red-cheeked marmot (Bq·kg^{-1} FW)

"Background" parts of the STS (n-12)	Plume of excavation explosion (n-8)
< 0.5	63 ± 13
< 0.5	1.5 ± 0.3
< 0.5	20 ± 4
< 0.5	92 ± 18
< 0.5	79 ± 16
< 0.5	21 ± 4
< 0.5	
< 0.5	
< 1	
< 0.5	
< 0.5	
< 0.5	

Table 4. CR_{muscl} values for mouse-like rodents on the track of the excavation nuclear explosion

Area of capture	^{137}Cs (AM±SD)	N	CV%
Jumping jerboa	$(2.1\pm1.3)\times10^{-3}$	11	63
Large jerboa	$(4.7\pm2.7)\times10^{-3}$	9	57
Red-cheeked marmot	$(7.0\pm5.6)\times10^{-3}$	6	80
All mouse-like rodents	$(4.3\pm3.7)\times10^{-3}$	26	86

Thus, AM values of $CR_{muscl-soil}$ for all species of mouse-like rodents of interest were $n\times10^{-3}$. The paper [11] quotes $CR_{wo-soil}$ values (whole organism activity concentration, Bq·kg^{-1} fresh mass/soil activity concentration, Bq·kg^{-1} dry mass) of ^{137}Cs for the striped field mouse (*Apodemus agrarius*), bank vole (Myodes glareolous) and yellow-necked mouse (*Apodemus flavicollis*) inhabiting the Chernobyl exclusion zone. Unlike our results, AM values of $CR_{wo-soil}$ were 2 orders of magnitude higher being at the level of $n\times10^{-1}$. Lower CR values for mouse-like rodents within STS are attributable to less available species of ^{137}Cs (^{137}Cs was found in soil to be mainly in tightly bound form (up to 98 %)) at STS compared to the Chernobyl exclusion zone [12].

CONCLUSION

Research shows that the levels of radionuclides activity concentration of mouse-like rodents' organisms depend on the levels of this activity concentration of radionuclides in the ground of their habitats. Individuals live in areas with high values of radionuclides activity concentration in the soil, reaching 2.6×10^{4} Bq·kg^{-1}. Though, despite of previous fact, extremely high measures of activity concentration of these radionuclides in the animal organisms are not identified.

The average values (AM±SD) of CR_{muscl} of ^{137}Cs radionuclide for the muscle tissue of jumping jerboa were $(2.1\pm1.3)\times10^{-3}$ (n-11), for large jerboa – $(4.7\pm2.7)\times10^{-3}$ (n-9), and for red-cheeked marmot – $(7.0\pm5.6)\times10^{-3}$ (n-6).

Unfortunately, due to the lack of data on radionuclides concentration in organisms of rodents inhabited on the territory of the STS in the earlier date after radionuclide contamination, comparison of the obtained parameters of radionuclides' transition into organisms of mouse-like rodents in the long-term is not possible.

These studies were funded within the framework of the ISTC K-759 project and the scientific and technical program of the Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan "Development of Nuclear Energy in the Republic of Kazakhstan" (IRN – BR09158470.

REFERENCES

1. Beresford, N.A., M. Balonov, K. Beaugelin-Seiller, J. Brown, D. Copplestone, J.L. Hingston, J. Horyna, A. Hosseini, B.J. Howard, S. Kamboj, T. Nedveckaite, G. Olyslaegers, T. Sazykina, J. Vives i Batlle, T.L. Yankovich and C. Yu. An international comparison of models and approaches for the estimation of the radiological exposure of non-human biota // Appl. Radiat. Isot. – 2008. – Vol. 66(11). – P. 1745–1749.
2. Panitskiy A.V., Lukashenko S.N., Kadyrova N.Zh. ^{137}Cs and ^{90}Sr in lizards of Semipalatinsk test site // Journal of Environmental Radioactivity. – 2017. – Vol. 166 P1. – P. 91–96.
3. Barnett C.L., Gaschak S., Beresford N.A., Howard B.J., Maksimenko A., 2009. Radionuclide activity concentrations in two species of reptiles from the Chernobyl exclusion zone // Radioprotection. – 2009. – Vol. 44, P. 537–542. https://doi.org/10.1051/radiopro/20095099
4. National Report, 1998 Chernobyl accident: consequences and their overcoming. Edited by acad. Konoplya E. F., professor Rolevich I. V. – 2nd ed., revised and added – Minsk: Ministry of emergencies, national Academy of Sciences of Belarus, 121 pages.
5. Lukashevich V. N. Accumulation of ^{137}Cs by background species of amphibians and reptiles of Polessky State Radiation and Ecological Reserve. Modern problems of radiobiology: Proceedings of the international scientific conference, Gomel, 14–15 Oct. 2010, – P. 73–74. In Russian.
6. Lipskaya A. I., Zheltonozhskaya M. V., Nikolaev V. I., Burdo E. O., Kulich N. V. Concentration of technogenic radionuclides in the organisms of small rodents of the Chernobyl exclusion zone in the remote post-accident period // Nuclear Physics and Energy. – 2011. – Vol. 12, No. 2. – P. 180–185. In Russian.
7. Lukashenko S.N. Research Report for 2014 of the IRSE NNC RK under the State Program "Development of Nuclear Power Production in Kazakhstan". IRSE NNC RK, Kurchatov. –2014. – 43 pp.
8. M I 2143-91 RK "Activity of radionuclides in volumetric samples. Technique for measurement using beta-spectrometer".
9. Wood M.D., Leah R.T., Jones S.R., Copplestone D. Radionuclide transfer to invertebrates and small mammals in a coastal sand dune ecosystem // Sci Total Environ. – 2009. – Vol. 407(13). – P. 4062–4074.
10. Wood M.D., Beresford NA, Semenov D.V, Yankovich T.L, Copplestone D. Radionuclide transfer to reptiles // Radiat. Environ. Biophys. – 2010. – Vol. 49. – P. 509–530. https://doi.org/ 10.1007/s00411-010-0321-1
11. Beresford N.A., Barnett C.L., Gashchak S., Maksimenko A., Guliaichenko E., Wood M.D., Izquierdo M. Radionuclide transfer to wildlife at a "Reference site" in the Chernobyl Exclusion Zone and resultant radiation exposures // Journal of Environmental Radioactivity. – 2020. Vol. 211. P. 105661. https://doi.org/10.1016/ j.jenvrad.2018.02.007
12. Kunduzbayeva A.Ye., Lukashenko S.N., Kabdyrakova A.M., Larionova N.V., Magasheva R.Yu., Bakirova G.A. Speciation of ^{137}Cs, ^{90}Sr, ^{241}Am, and $^{239+240}$Pu artificial radionuclides in soils at the Semipalatinsk Test Site // J. Environ. Radioact. – 2022. – Vol. 249. – 9 p. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2022.106867

ЯДРОЛЫҚ ҚАРУ СЫНАЛҒАН ЖЕРЛЕРДЕ МЕКЕНДЕЙТІН ТЫШҚАН ТӘРІЗДЕС КЕМІРГІШТЕРДІҢ АҒЗАСЫНДАҒЫ ^{137}Cs

А.В. Паницкий, Н.Ж. Кадырова, Т.Н. Тулеубаева, А.Б. Базарбаева

«Радиациялық қауіпсіздік және экология институты» ҚР ҰЯО РМК филиалы, Курчатов, Қазақстан

Жұмыста Семей сынақ полигонының ядролық қару сыналған жерлерде мекендейтін тышқан тәріздес кеміргіштердің ағзасындағы (жербоалардың (*Allactaga major* Kerr және *Allactaga saltator* Eversmann) және жер тиіндерінің (*Citellus erythrogenus* Brandt) денесінде) ^{137}Cs радионуклидінің құрамын зерттеу нәтижелері және ^{137}Cs радионуклидінің зерттелетін жануарлардың ағзасына өту параметрлері келтірілген. Қосаяқтың мен сарышұнақтардың ағзасындағы ^{137}Cs радионуклидінің меншікті белсенділігінің салыстырмалы түрде жоғарылауы олардың ластанудың жергілікті учаскелерінде тікелей мекендеген жағдайда байқалады. Ластану учаскелерінен жануарлар белсенділігінің радиусынан асатын қашықтыққа алыстаған кезде жануарлардағы радионуклидтердің меншікті белсенділігінің жоғары мәндері тіркелмейді. Жануарлар табиғи ортаның құрамдас бөліктерінде радионуклидтердің меншікті белсенділігі жоғары жерлерде мекендейтініне қарамастан, бұл жануарлардың ағзасында радионуклидтердің өте жоғары мөлшері байқалмайды.

Орташа мәні (AM±SD) CR_{muscl} ^{137}Cs радионуклидінің *Allactaga saltator* Eversmann бұлшықет тіндері үшін $(2.1\pm1.3)\times10^{-3}$ (n-11) құрады, *Allactaga major* Kerr бұлшықет тіндері үшін – $(4.7\pm2.7)\times10^{-3}$ (n-9), *Citellus Erythrogenus* Brandt бұлшықет тіндері үшін – $(7.0\pm5.6)\times10^{-3}$ (n-6).

Түйін сөздер: *радиоэкология, радионуклиды, ^{137}Cs, тышқан тәріздес кеміргіштер, ССП.*

^{137}Cs В ОРГАНИЗМЕ МЫШЕВИДНЫХ ГРЫЗУНОВ, ОБИТАЮЩИХ В МЕСТАХ ИСПЫТАНИЯ ЯДЕРНОГО ОРУЖИЯ

А.В. Паницкий, Н.Ж. Кадырова, Т.Н. Тулеубаева, А.Б. Базарбаева

Филиал «Институт радиационной безопасности и экологии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

В работе приводятся результаты исследования содержания радионуклида ^{137}Cs в организме мышевидных грызунов (тушканчиков *Allactaga major* Kerr, *Allactaga saltator* Eversmann и сусликов *Citellus erythrogenus* Brandt), обитающих в местах испытания ядерного оружия Семипалатинского испытательного полигона и параметры перехода радионуклида ^{137}Cs в организм исследуемых животных. Показано, что относительно повышенные значения удельных активностей радионуклида ^{137}Cs в организме тушканчиков и сусликов отмечаются при условии их непосредственного проживания на локальных участках загрязнения. При удалении от участков загрязнения на расстояние, превышающее радиус активности животных, высоких значений удельной активности радионуклидов в животных не фиксируется. Несмотря на то, что животные обитают на участках с высокой удельной активностью радионуклидов в компонентах природной среды, экстремально высокого содержания радионуклидов в организме этих животных не отмечается.

Средние значения (AM±SD) CR_{muscl} радионуклида ^{137}Cs для мышечной ткани тушканчиков прыгунов (*Allactaga saltator* Eversmann) составили $(2.1\pm1.3)\times10^{-3}$ (n-11), для мышечной ткани большого тушканчика (*Allactaga major* Kerr) – $(4.7\pm2.7)\times10^{-3}$ (n-9), для мышечной ткани суслика краснощекого (*Citellus erythrogenus* Brandt) – $(7.0\pm5.6)\times10^{-3}$ (n-6).

Ключевые слова: *радиоэкология, радионуклиды, ^{137}Cs, мышевидные грызуны, СИП.*

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-4-56-62
УДК: 621.039.4:621.039.7:621.039.76

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБОСНОВАНИЕ ПРОЕКТА ВЫВОДА РЕАКТОРНОЙ УСТАНОВКИ ИГР ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИИ

В.К. Цхе, А.Н. Котляр, А.А. Миллер, В.А. Гайдайчук, С.М. Кажитаев, А.Д. Вурим, В.С. Гныря, И.В. Прозорова, А.К. Мухамедиев

Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

E-mail для контактов: valente07@mail.ru; mukhamediev@nnc.kz

В статье приведены результаты исследований в обоснование проекта вывода реакторной установки ИГР из эксплуатации. По результатам комплексного инженерно-радиационного обследования определены границы систем реактора ИГР, выводимых из эксплуатации, а также установлено соответствие состояния реакторной установки ИГР (РУ ИГР), ее систем и оборудования требованиям проектной, исполнительной и эксплуатационной документации. Нейтронно-физические расчеты активности продуктов деления и продуктов активации, а также мощности экспозиционной дозы ионизирующего излучения на разных расстояниях от основных элементов конструкции РУ ИГР были выполнены с помощью программного комплекса MCNP5. По результатам выполненных расчетов установлена группа радионуклидов, которая вносит основной вклад в радиоактивное излучение активной зоны РУ ИГР, а также определены основные элементы конструкции, существенно влияющие на радиационную обстановку РУ ИГР. По итогам инструментальных и расчетных исследований разработано и согласовано с КАЭНК МЭ РК Техническое задание на разработку технического проекта «Вывод РУ ИГР из эксплуатации».

Ключевые слова: *реактор ИГР, вывод из эксплуатации, комплексные инженерно-радиационные обследования (КИРО), MCNP5, продукты деления, мощность экспозиционной дозы.*

Введение

Безопасный вывод из эксплуатации ядерных установок с учетом их большого количества и длительного срока эксплуатации становится одной из серьезных проблем мировой ядерной отрасли. В настоящее время практически во всех развитых «ядерных» странах проводятся работы по выводу реакторов из эксплуатации; при этом качество решения экологических, технических и финансовых вопросов напрямую связано со степенью проработанности проекта вывода реакторной установки (РУ) из эксплуатации и соответствующего комплексного плана выполнения этой работы.

Вывод из эксплуатации – это один из основных этапов жизненного цикла любой РУ наряду с выбором площадки, проектированием, строительством, вводом в эксплуатацию и эксплуатацией, под которым понимается комплекс мероприятий, направленных на исключение возможности использования установки и обеспечивающих безопасность персонала, населения и окружающей природной среды. В соответствии с требованиями [1–3], эксплуатирующая организация до истечения проектного срока эксплуатации ИР должна обеспечить разработку раздела по снятию ИР с эксплуатации в случае его отсутствия в составе технического проекта РУ.

Комплекс исследовательского реактора ИГР (КИР ИГР) РГП НЯЦ РК представляет собой сложный инженерно-технический объект с уникальным оборудованием и сооружениями, разветвленными сетями и коммуникациями. Реактор ИГР находится в эксплуатации более 60 лет, что сравнимо с предельными сроками использования реакторов АЭС и большинства исследовательских реакторов мира. В этой связи задачи управления старением и вывода из эксплуатации РУ ИГР являются актуальными [4].

Целью настоящих исследований являлся анализ технического и радиационного состояния РУ в обоснование проекта вывода из эксплуатации исследовательского реактора ИГР на КИР ИГР.

Полученные результаты исследований позволили оценить текущее техническое и радиационное состояние строительных конструкций, систем и оборудования реактора для разработки проекта вывода РУ ИГР из эксплуатации, а также установить критерии освобождения снятого с эксплуатации исследовательского реактора из-под контроля КАЭНК МЭ РК и МАГАТЭ.

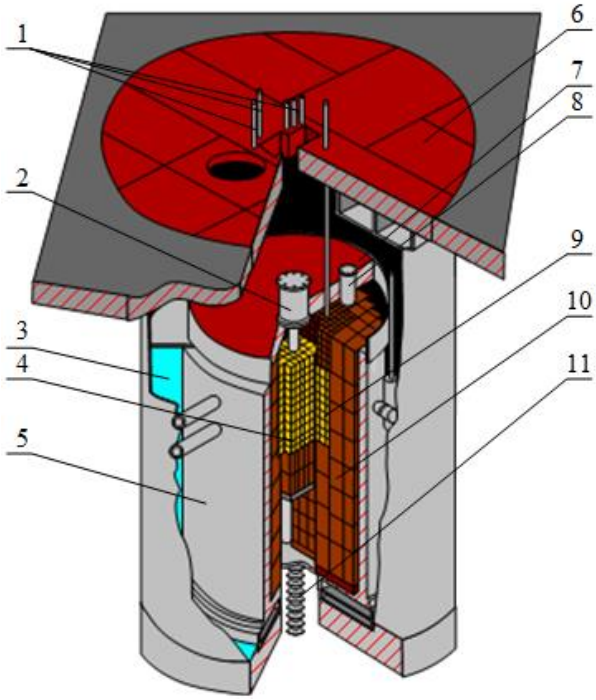
Методы оценки состояния РУ ИГР

Работы по оценке текущего состояния РУ ИГР включали в себя анализ проектно-конструкторской и эксплуатационной документации на РУ ИГР, инженерное и радиационное обследование состояния систем и оборудования реактора, разработку и согласование с КАЭНК МЭ РК Технического задания на разработку проекта «Вывод РУ ИГР из эксплуатации»

Для формирования базы данных, необходимых для обоснования технического проекта вывода из эксплуатации РУ ИГР, было выполнено комплексное инженерное и радиационное обследование (КИРО) состояния основных элементов конструкции РУ ИГР с учетом особенностей его прикладного использования [5].

Реактор ИГР [6] был создан в 1960 году и относится к классу импульсных исследовательских реакторов гомогенного типа на тепловых нейтронах, име-

ет твердую уран-графитовую активную зону. Реактор ИГР (рисунок 1) работает в режиме программируемых импульсов мощности на теплоемкости. По принципу гашения импульса реактор является самогасящимся, контура теплоносителя, охлаждающего активную зону, не имеет. Среди импульсных реакторов большой интегральной мощности реактор ИГР обладает самым высоким флюенсом тепловых нейтронов, составляющим $3{,}7\times10^{16}$ см$^{-2}$, и интегральной дозой гамма-излучения за пуск – $4{,}8\times10^{7}$ рад в значительной по объему экспериментальной полости в центре реактора.



1 – органы регулирования СУЗ; 2 – центральный экспериментальный канал (ЦЭК); 3 – бак с охлаждающей водой; 4 – подвижная часть кладки; 5 – кожух реактора; 6 – плита биологической защиты; 7 – крышка реактора; 8 – боковой экспериментальный канал (БЭК); 9– неподвижная часть кладки; 10 – графитовый отражатель; 11 – резинометаллический компенсатор (сильфон)

Рисунок 1. Реактор ИГР

Конструктивно реактор представляет собой кладку из графитовых блоков и стержней, из которых собраны вертикальные колонны, соединенные сверху графитовыми замками. Графитовая кладка реактора размещена в герметичном стальном цилиндрическом кожухе с гелиевой средой. Стальной кожух реактора расположен в баке с охлаждающей водой, но принудительной системы охлаждения реактор ИГР не имеет. Графитовые элементы активной зоны реактора пропитаны водно-солевым раствором урана. Активная зона реактора ИГР состоит из неподвижной и подвижной частей кладки, геометрическая форма которой в рабочем состоянии близка к кубической с длиной ребра 1400 мм. Активная зона окружена боковым и торцевым графитовыми отражателями. В графитовой кладке и корпусе реактора также имеются цилиндрические отверстия для размещения в них стационарных экспериментальных каналов – центрального и бокового. Экспериментальные каналы реактора оснащены петлевыми водоохлаждаемыми устройствами – неподвижными ампулами. Рабочими органами управления и защиты реактора являются 16 графитовых стержней регулирования с поглотителем из окиси гадолиния.

Также реактор включает в себя ряд технологических систем, которые обеспечивают вакуумирование и наполнение корпуса гелиевой рабочей средой, отвод тепла от корпуса реактора и ампул экспериментальных каналов, управление и аварийную защиту реактора, технологический и радиационный контроль эксплуатационных пределов и условий безопасной работы реактора.

В связи с тем, что РУ ИГР находится в эксплуатации, оценка технического состояния и радиационное обследование основных систем и оборудования РУ ИГР проводились, по существу, на работающем оборудовании, при этом принимались во внимание результаты:

- комплексной проверки работоспособности систем и элементов реактора ИГР, выполненной в 2020 году [7];
- текущего обслуживания и планового предупредительного ремонта оборудования реактора ИГР и его систем.

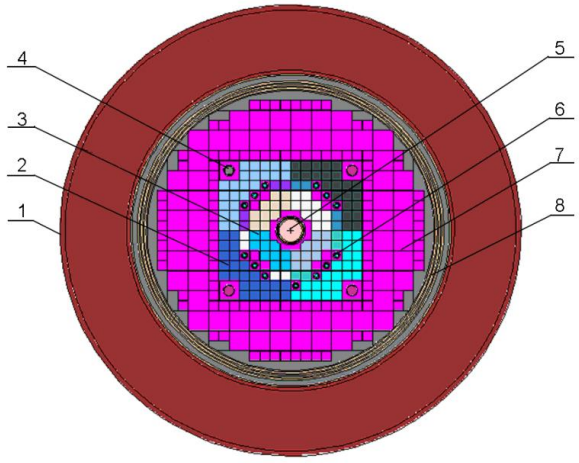
Инструментальное радиационное обследование было проведено путем прямых измерений мощности эквивалентной доза гамма-излучения с использованием универсального радиометра–дозиметра РКС-01СОЛО и путем расчетных оценок в тех случаях, когда доступ к оборудованию и объектам обследования для прямых измерений был невозможен.

Нейтронно-физические расчеты активности продуктов деления и продуктов активации, а также мощности экспозиционной дозы (МЭД) были выполнены с использованием расчетного кода MCNP5 [8–10], относящегося к числу универсальных программ для решения задач переноса излучения в произвольной трехмерной геометрии с библиотеками констант ENDF/B-5,6.

Расчеты выполнялись в несколько этапов, на первом этапе была использована программа MCNP для расчета продуктов активации. На следующих этапах полученные результаты были использованы при проведении инженерных расчетов по соответствующим формулам, которые приведены ниже. Расчеты МЭД были проведены с помощью программы MCNP для каждого радионуклида с учетом снижения его активности со временем, используя справочные данные по радионуклидам (ПД и ПА), такие как выход и энергия гамма-квантов.

Расчетная модель реактора ИГР для программы MCNP5 максимально приближена к существующей конструкции реактора: задана реальная трехмерная

геометрия расположения конструкционных материалов, графитовых блоков и стержней. Графическое изображение расчетной модели представлено на рисунке 2.



1 – бак с водой; 2 – неподвижная часть кладки; 3 – подвижная часть кладки; 4 – боковой экспериментальный канал (БЭК); 5 – центральный экспериментальный канал (ЦЭК); 6 – стержень регулирования; 7 – отражатель; 8 – тепловые экраны

Рисунок 2. Расчетная модель реактора ИГР

Активная зона РУ ИГР, описанная в расчетной модели, состоит из 1440 уран-графитовых блоков. В ней учтено неравномерное распределение концентрации урана по активной зоне в аксиальном и радиальном направлениях. Основные физические параметры активной зоны приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физические параметры активной зоны РУ ИГР

Параметр	Значение
Количество блоков	1440
Материал активной зоны	графит с содержанием урана
Плотность	1,71 г/см^3
Габариты [максимальные]: – длина – ширина – высота	 98 мм 98 мм 133 мм

Расчеты активности продуктов деления были выполнены с учетом величины интегрального энерговыделения за все время эксплуатации РУ ИГР (с 1968 по 2022 год). Вклад продуктов деления в формирование радиационной обстановки был оценен по расчетной интегральной активности [11].

Удельная активность продуктов активации, накопленных в конструкционных материалах в течение отдельного пуска реактора, определялась с учетом времени, прошедшего после пуска, по формуле (1) [12]:

$$q = p \cdot \frac{\sigma_{акт} \Phi(T) \cdot N_A}{A} \cdot \left(1 - \exp\left(-\lambda \cdot T\right)\right) \cdot \exp\left(-\lambda \cdot t\right), \quad (1)$$

где q – удельная активность i-го радиоактивного изотопа в материалах конструкционных элементов, Бк/г; $p = \frac{f_i}{100} \cdot \frac{f_i^m}{100}$ – относительное содержание ядер-мишеней в материалах конструкционных элементов; f_i – содержание i-го активируемого элемента в материале конструкционного элемента, %; f_i^m – распространенность изотопа ядра-мишени в естественной смеси i-го активизируемого элемента, % (таблица 1); $\sigma_{акт}$ – микроскопическое сечение активации тепловыми нейтронами для i-ой реакции, 10^{-24} см^2 (таблица 1); A_i – молярная масса ядер-мишеней для i-ой реакции, моль$^{-1}$; N_A – число Авогадро, моль$^{-1}$, $N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}$; $\Phi(T)$ – усредненная плотность потока тепловых нейтронов в материале конструкционного элемента, нейтрон/см^2·с; T – время облучения потоком тепловых нейтронов, до 600 секунд; t – время выдержки после облучения, до ~55 лет.

В связи с тем, что время облучения уран-графитовых блоков во время единичного пуска несравнимо мало по сравнению с временем выдержки, формула (1) для отдельного радиоизотопа принимает следующий вид (2):

$$q = p \cdot \frac{\sigma_{акт} N_A}{A} \cdot \sum_i^k \Phi_i \left(1 - \exp\left(-\lambda \cdot t_i\right)\right), \quad (2)$$

где k – количество пусков за все время кампании реактора; $\Phi_i = \Phi(T)_i$ – флюенс нейтронов за i-ый пуск; t_i – время, прошедшее после i-го пуска.

Были выполнены расчеты активности продуктов активации для основных элементов конструкции РУ ИГР. Расчет МЭД для одиночного уран-графитового блока активной зоны РУ ИГР и основных элементов конструкции реактора проводился для следующих случаев [12]:

- на расстоянии 0,02 м;
- на расстоянии 1 м.
- на расстоянии 10 м.

МЭД от каждого значимого радионуклида определялась по формуле (3) [13, 14]:

$$P = 2 \cdot P_\gamma \cdot q \cdot r \cdot G\left(\mu_0 r\right), \quad (3)$$

где P – МЭД от радионуклида в точке определения, Р/час; P_γ – гамма-постоянная радионуклида, Р·см^2/ч·мКи (таблица 1); $q = C/V$ – удельная объемная активность радионуклида, мКи/см^3; C – активность радионуклида в конструкционном элементе ИР ИГР, мКи; V – объем конструкционного элемента РУ ИГР, см^3; r – радиус цилиндра, которым представляется конструкционный элемент РУ ИГР, см; $G(\mu_0 r)$ – функция, учитывающая размеры, материал элемента конструкции РУ ИГР, взаимное расположение источника излучения и точки определения МЭД и эффективную энергию излучения [10]; μ_0 – линейный коэффициент поглощения гамма-излучения в материале элементов конструкции РУ ИГР в зависимости от эффективной энергии гамма-излучения, см$^{-1}$ [12].

Результаты исследований и их обсуждение

По результатам инженерного обследования РУ ИГР составлен перечень имеющейся проектно-конструкторской и эксплуатационной документации на РУ ИГР и ее основные системы для разработки технического проекта вывода из эксплуатации РУ ИГР.

В результате комплексной проверки работоспособности систем и элементов РУ ИГР установлено, что РУ ИГР, ее системы и оборудование находятся в работоспособном состоянии и соответствуют проектно-конструкторской и эксплуатационной документации.

Инструментальное радиационное обследование проведено для основного оборудования технологических систем реактора, первичных преобразователей систем управления и защиты, технологического контроля и контроля радиационной обстановки, размещенных в границах реакторного здания и пристройки «Теплообменники экспериментального контура».

Результаты радиационного обследования систем и оборудования РУ ИГР, помещений реакторного здания и пристройки «Теплообменники экспериментального контура» приведены в таблице 2.

По результатам расчетов определено, что основной вклад в радиоактивное излучение уран-графитовых блоков активной зоны РУ ИГР вносят такие радионуклиды как цезий (^{137}Cs), церий (^{141}Ce, ^{144}Ce) и празеодим (^{144}Pr). Результаты расчетов активности продуктов деления уран-графитовых блоков активной зоны РУ ИГР, на которые приходится 90% от суммарной активности, представлены в таблице 3 [13].

На рисунке 3 представлена диаграмма активности радионуклидов, вносящих основной вклад в радиационную обстановку на РУ ИГР, при этом, в соответствии с хронологией пусков РУ ИГР, учтено и снижение их общей активности со временем (рисунок 4).

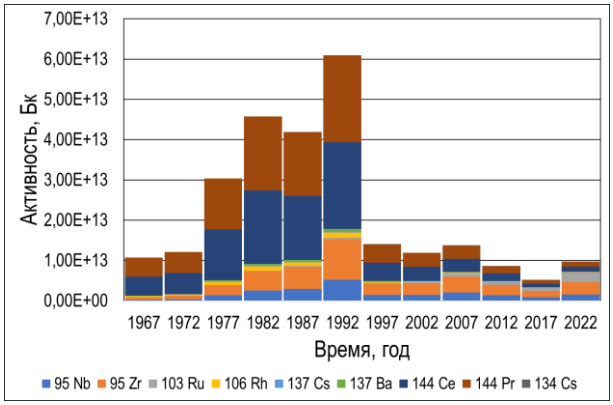


Рисунок 3. Активность радионуклидов, образованных в процессе деления ^{235}U в блоках активной зоны

Значение интегрального энерговыделения в активной зоне за время эксплуатации РУ ИГР и интегральной (накопленной) активности составило $2{,}74 \cdot 10^{12}$ Дж и $3{,}32 \cdot 10^{14}$ Бк соответственно. На рисунке 4 представлена диаграмма изменения остаточной и интегральной активности активной зоны реактора в соответствии с хронологией пусков РУ ИГР.

Таблица 2. Результаты радиационного обследования систем и оборудования РУ ИГР и помещений

Место проведения измерений, помещение	Мощность дозы, мЗв/ч	Уровень радиационного загрязнения α-активными радионуклидами, α-част./(мин·см²)	Уровень радиационного загрязнения β-активными радионуклидами, β-част./(мин·см²)	Эквивалентная равновесная объемная активность радона и торона (ЭРОА), Бк/м³
Перекрытие верхнее (отметка «+3»)	0,00057	—	2, фикс. (не снимаемое)	—
Перекрытие верхнее (под биоплитой; отметка «+1»)	0,47000	—	25, не фикс. (снимаемое)	4
Крышка хранилища ЯМ (отметка «+0»)	0,00027	—	150, фикс. (не снимаемое)	—
Венткамера (вентагрегаты)	0,00014	4	44, фикс. (не снимаемое)	172
Операторская	0,00150	—	53, фикс. (не снимаемое)	43
Санпропускник («грязная» зона)	0,00015	—	2, фикс. (не снимаемое)	—
Участок дезактивации	0,00580	—	246, фикс. (не снимаемое)	23
Насосная	0,01750	—	75, фикс. (не снимаемое)	75
Надбункерное	0,00940	—	750, фикс. (не снимаемое)	45
Теплообменники экспериментального контура	0,00032	—	5, фикс. (не снимаемое)	308

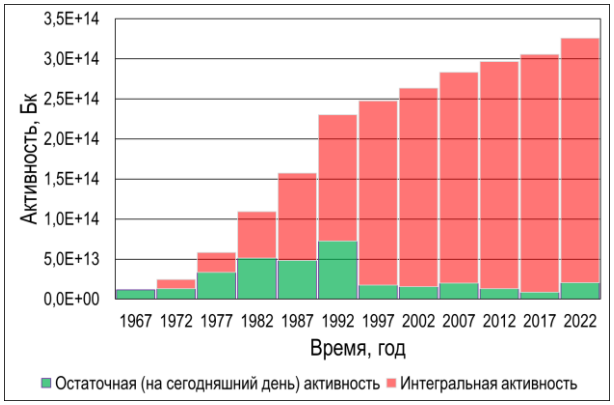


Рисунок 4. Изменение интегральной активности продуктов деления активной зоны РУ ИГР

Таблица 3. Активность продуктов деления уран-графитовых блоков активной зоны РУ ИГР

Радиационные характеристики радионуклидов		
изотоп	**количество ядер, шт.**	**активность, Бк**
^{90}Sr	$2{,}01\cdot10^{21}$	$1{,}63\cdot10^{12}$
^{90}Y	$2{,}01\cdot10^{21}$	$1{,}63\cdot10^{12}$
^{91}Y	$1{,}11\cdot10^{22}$	$2{,}69\cdot10^{13}$
^{95}Zr	$2{,}21\cdot10^{22}$	$4{,}31\cdot10^{13}$
^{95}Nb	$3{,}26\cdot10^{21}$	$2{,}23\cdot10^{13}$
^{103}Ru	$1{,}13\cdot10^{21}$	$5{,}88\cdot10^{12}$
^{106}Rh	$9{,}96\cdot10^{22}$	$5{,}75\cdot10^{12}$
^{127}Te	$1{,}36\cdot10^{21}$	$1{,}54\cdot10^{12}$
^{129}Te	$5{,}39\cdot10^{21}$	$3{,}68\cdot10^{11}$
^{134}Cs	$1{,}20\cdot10^{17}$	$1{,}29\cdot10^{9}$
^{137}Cs	$2{,}45\cdot10^{21}$	$1{,}83\cdot10^{12}$
^{137m}Ba	$3{,}72\cdot10^{14}$	$1{,}72\cdot10^{12}$
^{141}Ce	$4{,}08\cdot10^{20}$	$2{,}97\cdot10^{12}$
^{144}Ce	$9{,}40\cdot10^{23}$	$9{,}38\cdot10^{13}$
^{144}Pr	$9{,}40\cdot10^{23}$	$9{,}38\cdot10^{13}$
Общие радиационные характеристики топлива		
Интегральная активность активной зоны, Бк		$3{,}32\cdot10^{14}$
Активность одного блока, Бк		$2{,}81\cdot10^{11}$
Удельная объемная активность, Бк/см^3		$1{,}71\cdot10^{8}$
Удельная массовая активность, Бк/г		$1{,}00\cdot10^{8}$

По результатам выполненных расчетов продуктов активации для основных элементов конструкции РУ ИГР установлено, что наибольший вклад в радиационную обстановку вносят такие элементы как кожух реактора, основной бак и резинометаллический компенсатор (сильфон). Результаты расчетов представлены в таблице 4.

Таблица 4. Расчетные характеристики активности элементов конструкции РУ ИГР

Элемент конструкции	**Активность**		
	интегральная, Бк	**удельная объемная, Бк/см^3**	**удельная массовая, Бк/г**
Кожух реактора	$3{,}17\cdot10^{9}$	$1{,}95\cdot10^{6}$	$2{,}49\cdot10^{5}$
Основной бак	$1{,}18\cdot10^{4}$	11,2	1,43
Резинометаллический компенсатор (сильфон)	$9{,}56\cdot10^{8}$	$8{,}77\cdot10^{4}$	$1{,}12\cdot10^{4}$

Таблица 5. Результаты расчета МЭД от основных элементов конструкции РУ ИГР

№	**Расстояние, м**	**МЭД, мЗв/ч**			
		от кожуха	**от основного бака**	**от сильфона**	**от одного блока**
1	0,02	$20{,}3\cdot10^{-2}$	$7{,}28\cdot10^{-7}$	8,61	560
2	1	$3{,}54\cdot10^{-2}$	$1{,}91\cdot10^{-7}$	3,94	1,06
3	10	$0{,}18\cdot10^{-2}$	$0{,}02\cdot10^{-7}$	0,15	0,002

Результаты расчета по определению МЭД ионизирующего излучения от основных конструктивных элементов РУ ИГР: кожуха реактора, основного бака, резинометаллического компенсатора (сильфона) и одного уран-графитового блока РУ ИГР приведены в таблице 5.

Заключение

Обобщая результаты выполненных документальных, инструментальных и расчетных исследований технического и радиационного состояния РУ ИГР, можно с уверенностью утверждать, что данные, полученные с учетом особенностей технологии применения реактора ИГР в экспериментальных целях, а также с учетом уникальных конструктивных решений, реализованных при его создании, обеспечивают возможность разработки и обоснования проектных материалов по выводу исследовательского реактора ИГР из эксплуатации. При этом следует подчеркнуть, что результаты всесторонней оценки технического и радиационного состояния реактора ИГР и его систем являются достаточной основой для выбора и обоснования порядка выполнения демонтажных работ и определения графика их выполнения с учетом установленных в ходе исследований границ систем РУ ИГР и входящих в их состав отдельных элементов, а также с учетом их измеренных и рассчитанных радиационных характеристик.

Ожидаемым результатом выполненных исследований стало то, что наибольшую радиационную опасность в процессе вывода РУ ИГР из эксплуатации будут представлять уран-графитовые блоки и другие элементы конструкции активной зоны (например, резинометаллический сильфон), при этом планирование работ по их демонтажу необходимо осуществлять с учетом требований размещения ядерных материалов в хранилищах, которые отвечают не только условию обеспечения радиационной защиты, но условиям обеспечения сохранности ядерных материалов и их нераспространения, а также условиям обеспечения ядерной и ядерной физической безопасности.

Работа выполнена в рамках научно-технической программы ИРН BR09158470 «Развитие атомной энергетики в Республике Казахстан», источник финансирования – Министерство энергетики Республики Казахстан.

Литература

1. Закон Республики Казахстан. Об использовании атомной энергии: [от 12 января 2016 года № 442-V ЗРК]. – 28 с.
2. Технический регламент «Ядерная и радиационная безопасность исследовательских ядерных установок», утв. приказом Министра энергетики Республики Казахстан № 59 от 20 февраля 2017 года.
3. НП-033-11 – Общие положения обеспечения безопасности исследовательских ядерных установок. – Москва: ФБУ «НТЦ ЯРБ», 2011. – 54 с.
4. «Кодекс поведения по безопасности исследовательских реакторов», утв. резолюцией GC(48)/RES/10.A.8 Генеральной конференции МАГАТЭ 8 марта 2004 года.
5. Комплексное инженерное и радиационное обследование состояния систем и оборудования РУ ИГР: Отчет от 13.09.2021 / Филиал ИАЭ РГП НЯЦ РК; утв. В.С. Гныря. – Курчатов, 2021. – Рег. №36-100-05/451.
6. Tskhe V.K., Mukhamedov N.Ye., Gaydaychuk V.A., Kozlovskiy Ye.V., Gradoboev A.V. The method of the reactivity margin calculation required for the IGR reactor start-up in the “Pulse” mode // Annals of Nuclear Energy. – 2022. –Vol.168. https://doi.org/10.1016/j.anucene.2021.108875
7. По итогам рассмотрения результатов комплексной проверки работоспособности систем и элементов реактора ИГР: Акт от 27.08.2020 / Филиал ИАЭ РГП НЯЦ РК; утв. С.А. Березин. – Курчатов, 2020. – Рег. № 36-100-02/1608вн.
8. MCNP — A General Monte Carlo N-Particle Transport Code, Version 5. Volume I, II, III. X-5 Monte Carlo Team. Los Alamos, New Mexico 2003.
9. Briesmeister, J. F. MCNP − a general Monte-Carlo Code for neutron and photon Transport / J.F. Briesmeister [et al.]. – Los Alamos, 1997. – LA-7396M.
10. MacFarlane, R.E. New Thermal Neutron Scattering Files for ENDF/B-VI Release 2. – Los Alamos, 1994. – LA-12639-MS.
11. Журнал пусковой смены: Журнал от 26.10.2021 / Филиал ИАЭ РГП НЯЦ РК – Курчатов, 2021. – Рег. № 36-100-07, 51 с.
12. Машкович, В.П. Защита от ионизирующих излучений: справочник / В.П. Машкович, А.В. Кудрявцева. – М.: Энергоатомиздат, 1995, 496 с.
13. Голубев, Б.П. Дозиметрия и защита от ионизирующих излучений / Б.П. Голубев. – М.: Атомиздат, 1976, 504 с.
14. Веселкин, А.П. Инженерный расчет защиты атомных электростанций / А.П. Веселкин; под ред. Ю.А. Егорова. – М.: Атомиздат, 1976, 296 с.

References

1. Zakon Respubliki Kazakhstan. Ob ispol'zovanii atomnoy energii: [ot 12 yanvarya 2016 goda No. 442-V ZRK]. – 28 p.
2. Tekhnicheskiy reglament «Yadernaya i radiatsionnaya bezopasnost' issledovatel'skikh yadernykh ustanovok», utv. prikazom Ministra energetiki Respubliki Kazakhstan No. 59 ot 20 fevralya 2017 goda.
3. NP-033-11 – Obshchie polozheniya obespecheniya bezopasnosti issledovatel'skikh yadernykh ustanovok. – Moskva: FBU «NTTs YaRB», 2011. – 54 p.
4. «Kodeks povedeniya po bezopasnosti issledovatel'skikh reaktorov», utv. rezolyutsiey GC(48)/RES/10.A.8 General'noy konferentsii MAGATE 8 marta 2004 goda.
5. Kompleksnoe inzhenernoe i radiatsionnoe obsledovaniy sostoyaniya sistem i oborudovaniya RU IGR: Otchet ot 13.09.2021 / Filial IAE RGP NYaTs RK; utv. V.S. Gnyrya. – Kurchatov, 2021. – Reg. No. 36-100-05/451.
6. Tskhe V.K., Mukhamedov N.Ye., Gaydaychuk V.A., Kozlovskiy Ye.V., Gradoboev A.V. The method of the reactivity margin calculation required for the IGR reactor start-up in the “Pulse” mode // Annals of Nuclear Energy. – 2022. –Vol.168. https://doi.org/10.1016/j.anucene.2021.108875
7. Po itogam rassmotreniya rezul'tatov kompleksnoy proverki rabotosposobnosti sistem i elementov reaktora IGR: Akt ot 27.08.2020 / Filial IAE RGP NYaTs RK; utv. S.A. Berezin. – Kurchatov, 2020. – Reg. No. 36-100-02/1608vn.
8. MCNP — A General Monte Carlo N-Particle Transport Code, Version 5. Volume I, II, III. X-5 Monte Carlo Team. Los Alamos, New Mexico 2003.
9. Briesmeister, J. F. MCNP − a general Monte-Carlo Code for neutron and photon Transport / J.F. Briesmeister [et al.]. – Los Alamos, 1997. – LA-7396M.
10. MacFarlane, R.E. New Thermal Neutron Scattering Files for ENDF/B-VI Release 2. – Los Alamos, 1994. – LA-12639-MS.
11. Zhurnal puskovoy smeny: Zhurnal ot 26.10.2021 / Filial IAE RGP NYaTs RK – Kurchatov, 2021. – Reg. No. 36-100-07, 51 p.
12. Mashkovich, V.P. Zashchita ot ioniziruyushchikh izlucheniy: spravochnik / V.P. Mashkovich, A.V. Kudryavtseva. – Moscow: Energoatomizdat, 1995, 496 p.
13. Golubev, B.P. Dozimetriya i zashchita ot ioniziruyushchikh izlucheniy / B.P. Golubev. – Moscow: Atomizdat, 1976, 504 p.
14. Veselkin, A.P. Inzhenernyy raschet zashchity atomnykh elektrostantsiy / A.P. Veselkin; pod red. Yu.A. Egorova. – Moscow: Atomizdat, 1976, 296 p.

ИГР РЕАКТОРЛЫҚ ҚОНДЫРҒЫСЫН ПАЙДАЛАНУДАН ШЫҒАРУ ЖОБАСЫН НЕГІЗДЕУДЕГІ ЗЕРТТЕУЛЕР

В.К. Цхе, А.Н. Котляр, А.А. Миллер, В.А. Гайдайчук, С.М. Кажитаев, А.Д. Вурим, В.С. Гныря, И.В. Прозорова, А.К. Мухамедиев

ҚР ҰЯО РМК «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатов, Қазахстан

Мақалада ИГР реакторлық қондырғысын пайдаланудан шығару жобасын негіздеу үшін зерттеудің нәтижелері келтірілген. Кешенді инженерлік-радиациялық зерттеу нәтижелері бойынша пайдаланудан шығарылатын ИГР реакторы жүйелерінің шекаралары айқындалды, сондай-ақ ИГР реакторлық қондырғысының (ИГР РҚ), оның жүйелері мен жабдықтарының жай-күйінің жобалау, атқару және пайдалану құжаттамасының талаптарына сәйкестігі анықталды. Бөлу өнімдері мен активтендіру өнімдерінің белсенділігінің нейтрондық-физикалық есептеулері, сондай-ақ ИГР РҚ негізгі құрылымдық элементтерінен әртүрлі қашықтықтағы иондаушы сәулеленудің экспозициялық дозасының қуаты MCNP5 бағдарламалық кешенінің көмегімен орындалды. Орындалған есептеулердің нәтижелері бойынша радионуклидтер тобы анықталды, ол ИГР РҚ белсенді аймағының радиоактивті сәулеленуіне негізгі үлес қосады, сондай-ақ ИГР РҚ радиациялық жағдайына айтарлықтай әсер ететін құрылымның негізгі элементтері анықталды. Аспаптық және есептік зерттеулердің қорытындысы бойынша ҚР ЭМ АЭҚБК-мен «ИГР РҚ пайдаланудан шығару» техникалық жобасын әзірлеуге арналған техникалық тапсырма әзірленді және келісілді.

Түйін сөздер: *ИГР реакторы, пайдаланудан шығару, кешенді инженерлік-радиациялық зерттеу (КИРЗ), MCNP5, бөлу өнімдері, экспозициялық дозаның қуаты.*

THE STUDIES IN SUPPORT OF THE IGR REACTOR FACILITY DECOMMISSIONING PROJECT

V.K. Tskhe, A.N. Kotlyar, A.A. Miller, V.A. Gaydaychuk, S.M. Kazhitaev, A.D. Vurim, V.S. Gnyrya, I.V. Prozorova, A.K. Mukhamediyev

Branch "Institute of Atomic Energy" RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan

The article presents the results of studies to justify the project for decommissioning the IGR reactor facility. Based on the results of a comprehensive engineering and radiation survey, the IGR reactor system boundaries to be decommissioned were determined, and the compliance of the IGR reactor facility (IGR RF) state, its systems and equipment with the design requirements, executive and operational documentation was established. The neutronic calculations of the fission products' activity and activation products, as well as the exposure dose rate of ionizing radiation at different distances from the main construction elements of the IGR RF, were performed using the MCNP5 software package. Based on the calculation results, a group of radionuclides was established, which makes the main contribution to the radioactive emission of the IGR reactor core, and the main construction elements that significantly affect the radiation environment of the IGR RF were determined. Based on the instrumental and computational studies results, the Terms of Reference for the development of the technical project "The IGR Reactor Facility Decommissioning" were developed and approved with the Committee of Atomic and Energy Supervision and Control of the Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan.

Keywords: *IGR reactor, decommissioning, comprehensive engineering radiation surveys, MCNP5, fission products, exposure dose rate.*

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-4-63-73
УДК 534.222.2

SYNTHESIS OF DIFFERENT METAL DOPED ZnAl-LDH/PVA NANOCOMPOSITES FOR ADSORPTION AND PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS

O.O. Balayeva

Baku State University, Baku, Azerbaijan

E-mail for contacts: oobalayeva@gmail.com; ofeliyabalayeva@bsu.edu.az

Due to their high surface area, electronic properties, energy storage performance and catalytic activity, two-dimensional (2D) nanostructures have attracted significant interest and great attention in developing science. Layered double hydroxides (LDHs) belong to 2D nanostructures and have a high surface area, very important physicochemical properties, and biological activity. However, there has always been great interest in their doping to enhance and improve these unique properties, especially photocatalytic activity. In this work, ZnAl-based LDHs were synthesized and their doping with active- (Ca, Sr), transition- (Co, Cu, Cd, Ni, Pb, Fe), noble- (Ag) and rare earth- (La) metals were carried out by impregnation method. The removal of cationic and anionic dyes from aqueous solutions by adsorption and photodegradation on as-synthesized and doped ZnAl-LDH/PVA nanocomposite was also studied. The obtained results were correlated with the structure and physicochemical properties of the nanocomposites.

***Keywords**: Layered Double Hydroxides (LDH); metal-doped, sorption; photodegradation; Rhodamine 6G; Ponceau 4R.*

1. INTRODUCTION

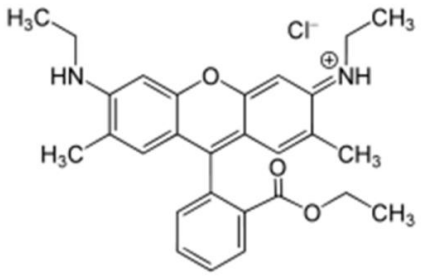
2D nanomaterials are generally layered materials can be classified according to their chemical composition, properties, and application. They are classified based on different criteria like sheets layered nanostructures, films, nano-patterned surfaces, and coatings [1]. Graphene [2, 3], graphene oxide (GO) [4], Mxenes [5], silicate clays [6], hydroxides, and layered double hydroxides (LDHs) [7], [8], some of transition metal chalcogenides [9–11], some of transition metal oxides (TMOs) or mixed metal oxide (MMO) [12, 13], black phosphorus nanosheets (BPN), Boron and boron nitride nanosheet, antimonene (AM) and antimonene oxide nanosheet [14] are sheet-like layered nanostructures possess excellent physical, mechanical, chemical and biochemical properties due to structures, high surface area and surface charge. In order to obtain new physicochemical properties in nanomaterials, new 2D nanomaterials are currently being synthesized in science, or modification of known nanostructures is being carried out. In layered nanostructures, atoms on the layer chemically bonded each other and there are physical interactions between the layers to form bulk crystals [1], [15, 16].

This research article will focus on layered double hydroxides (LDHs) which are very important representatives of 2D nanostructures containing positively charged layers and their compositional properties will be discussed in detail. LDHs are layered crystalline hydroxides with excellent conductivity, surface active, optical, electrical, mechanical, thermal, magnetic, catalytically properties which have broad application in photocatalysis [17–19] supercapacitors [20, 21], fire retardant [22, 23], energy storage [24, 25], anion exchange materials [26, 27], biomedicine [28, 29], electrochemical sensors [30], and other field. As known, to enhance or change the electrical, optical and structural properties of semiconductor nanoparticles, it is very important to include or dope small or large amounts of other elements on their surface or inside. Many experiments on metal doping to TiO_2 have been carried out in the literature [31]. Depending on the nature and amount of the dopant and method, various but excellent results have been obtained [32]. However, since LDHs themselves are formed from atoms of various elements, their doping has not been widely studied. It is for this reason that by taking LDH with a uniform composition (ZnAl), it was doped by the method of impregnation with metals of different activity. The photocatalytic activity of doped materials was studied by decomposition of dye compounds under sun light and explained in detail.

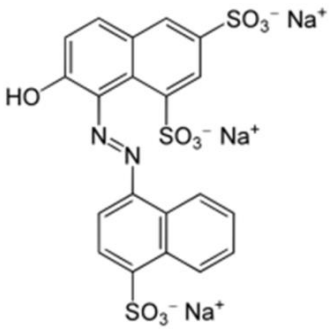
2. EXPERIMENT

2.1. Synthesis of Zn Al LDH in PVA matrix

Zinc-aluminum layered double hydroxide (ZnAl LDH) nanoparticles in polyvinyl alcohol (PVA) matrix was synthesized via co-formation method [33]. 40 mL of 10% PVA solution was added into the mixed metal salt solution before the co-precipitation with Zn/Al = 3/1 molar ratio and mixed for 30 min. 25 mL of 5 M sodium hydroxide (NaOH) solution was drop wise added to the mixed salt solution. The pH of the sample was adjusted to ~10 by adding some additional drops of NaOH solution. The obtained slurry was aged for 2 weeks and heated at 90 ^{o}C for four days, washed with hot distilled water (~98^{o}C), dried at room condition (at 25 ^{o}C), cuted into pieces and used for the adsorption and sunlight photodegradation of anionic and cationic dyes like Ponceau 4R (P4R) and Rhodamin 6G (R6G). The chemical structures of ponceau 4R and Rhodamin 6G are shown at Scheme 1:



a)



b)

Scheme 1. The molecular structure of Rhodamine 6G (a) and Ponceau 4R (b)

2.2. Doping of Zn Al LDH by impregnation method

The metal doping [cobalt (Co), copper (Cu), cadmium (Cd), nickel (Ni), lead (Pb), iron (Fe), silver (Ag), lanthanum (La), calcium (Ca) and strontium (Sr)] of the obtained nanocomposite was carried out for enhancing the photodegradation. The pathway of nanocomposite synthesis can be shown as follow: zinc sulfate heptahydrate ($ZnSO_4 \times 7H_2O$) and aluminium sulfate octadecahydrate [$Al_2(SO_4)_3 \times 18H_2O$] water solutions were prepared → mixed together (Zn/Al = 3:1) → added into PVA solution → titrated with 5 M NaOH → adjusted to pH 10 → strongly shaked → heated at 90 °C → washed → dried.

The pathway of metal doping can be shown as follow: Well dried and cutted nanocomposite obtained as above was added into 1mM metal salt solutions of iron (II) sulfate heptahydrate ($FeSO_4 \times 7H_2O$), nickel(II) nitrate hexahydrate [$Ni(NO_3)_2 \times 6H_2O$], cobalt (II) nitrate hexahydrate [$Co(NO_3)_2 \times 6H_2O$], lead (II) nitrate ($PbNO_3$), cadmium nitrate tetrahydrate [$Cd(NO_3)_2 \times 4H_2O$], copper sulfate pentahydrate ($CuSO_4 \times 5H_2O$), calcium nitrate ($CaNO_3$), strontium nitrate hexahydrate [$Sr(NO_3)_2 \times 6H_2O$] and silver nitrate ($AgNO_3$) → aged for 4 h in a dark → heated for 3h at 90°C → cooled down till room temperature → washed → dried at room condition → heated at 150°C for 7h → used for the sorption and photodegradation.

Lanthanum (La) doped ZnAl-LDH was synthesized by mechanically mixing of as-precipitated LDH solution with lanthanum oxide 1% La_2O_3.

2.3. An overview of the synthesis pathway of metal doped LDH

The choice of method for the synthesis of LDHs directly affects their crystallization. Sometimes, even if the method is the same, the crystallization may not go well if the reaction conditions and parameters are not chosen properly. For this, some scientists apply an aging for the synthesis.

Fe-doped LDH was synthesized as an effective photocatalyst for the Cr(VI) reduction of [34]. In the process, 1.19 g of $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$ and 0.11 mL of $TiCl_4$ were added into 50 mL of deionized water → added 1.5 g of urea → mixed → heated at 130 °C for 12 h → followed by ultrasonication by adding montmorillonite in10, 20 and 30 wt% for 3 h → refluxed for 12 h → filtrated → washed with the DI water. For the Fe doping, the obtained precipitate (0.2 g) was dispersed in $Fe(NO)_3 \times 9H_2O$ solution (200 mL 0.015 mM) → stirred for 10 min at pH 3 → filtrated → washed with deionized water → dried at 75 °C for 24 h in an oven [34]. In another work, the synthesis of Fe-doped ZnAl-LDH, $Zn(NO_3)_2$ (6 mM) and a variable mixture of $Al(NO_3)_3$ and $Fe(NO_3)_3$ (2 mM) was added (1 mL/min) to the carbonate solution (pH 10) → stirred at 50 °C for one hour → pH adjusting to 10 with 1M KOH → filtered → dried at 100 °C for one hour [35]. In the synthesis of Ni-doped ZnAl-LDH, the composition of the precursor consisted of 2 mM $Al(NO_3)_3$ and 2 mM of a variable mixture of $Zn(NO_3)_2$ and $Ni(NO_3)_2$ solutions [35]. In the synthesis of Mn-doped Zn-Al LDHs with 0.5; 1, and 3.0% of Mn, the nitrate salts of Zn, Mn and Al in adequate proportion were dissolved in distilled water → heated at 90 °C by hydrolysis with urea (NH_2CONH_2) → pH was adjusted to 10 with $NaHCO_3$/NaOH solution → vigorously stirred at 90 °C → refluxed during 36 h → filtered → washed with hot water (90 °C) → dried at 100 °C for 12 h [36]. In the Cerium (Ce) doped LDH experiment, $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$ (0.05 M), $Al(NO_3)_3 \times 9H_2O$ and $Ce(NO_3)_3 \times 6H_2O$ (together with 0.025 M) were dissolved boiled-distilled water (100 mL) → added to 200 mL of $NaNO_3$ solution (0.1 M) under stirring at room temperature approximately 1.5 h → adjusted pH = 10.0 by the addition of 2 M NaOH solution → aged at 65 °C for 18 h → filtered → washed with boiled distilled water by three times → dried at 60 ℃ [37]. In Terbium (Tb) doped ZnCr-LDH synthesis, two aqueous solutions (0.2 M Zn nitrate, 0.1 M Cr+Tb nitrates precursor and bases like 1M NaOH and 0.5 M Na_2CO_3) were prepared → simultaneously added to deionized 100 mL of water → the pH maintained at 9 → transferred into an autoclave → hydrothermally treated at 120 °C for 24 h → filtered → washed with deionized water → dried at 60 °C for 24 h. 0.5% Tb^{3+} doped LDH shows high performance in oxygen evolution (1022 $\mu mol \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$) among other ratios [38]. In the experiment of synthesis of Dy doped LDH with a 30 : 9 : 1 ratio 4.4709 g of $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 2.6671 g of $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, and

0.2741 g of $Dy(NO_3)_3$ dissolved in 250mL distilled water in nitrogen atmosphere → titrated with 4% ammonia solution → pH adjusted to 9 → recovered the white powder → washed with distilled water → dried at 60 °C. In the experiment of Lanthanum (La) dopped LDHs, $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$ solution was mixed with $Al(NO_3)_3 \times 9H_2O$ and $La(NO_3)_3 \times 6H_2O$ mixed solution and dropwise added with together base solution containing NaOH and Na_2CO_3 → stirred for 4 h at 85 °C at 10 pH → aged for 20 h at 65 °C → filtered → washed → dried and ground [39].

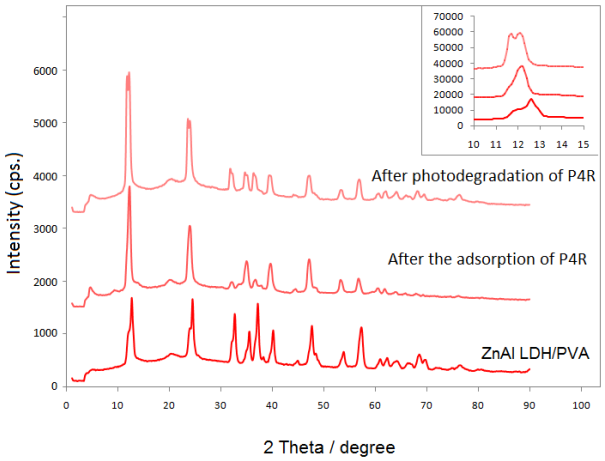
In another work, a mixed solution containing $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$ (1.0 g), $Cr(NO_3)_3 \times 9H_2O$ (0.27 g) and $La(NO_3)_3 \times 6H_2O$ (0.2 g) and a mixed base solution containing 2 M NaOH and 0.5 M Na_2CO_3 were added to a 3-necked flask simultaneously → pH was adjusted to 9–10 by adding 1 M NaOH → stirring for 12 h → transferred to Teflon-lined stainless steel autoclaves → heated at 160 °C for 24 h → centrifugated → washed with deionized water → dried at 80 °C in an oven for 6 h [40].

3. Results and Discussion

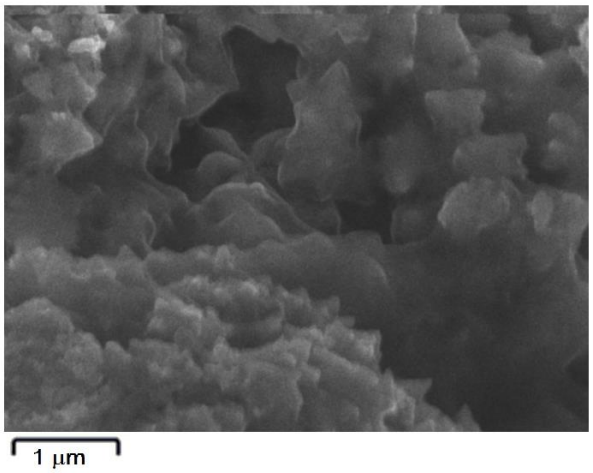
3.1. Physical-chemical characterization of as-obtained ZnAl-LDH/PVA nanocomposite

XRD results of as-obtained and P4R adsorbed, photodegradated ZnAl-LDH/PVA nanocomposite are given in Figure 1. It is seen that the expected diffraction peaks of ZnAl-LDH with 003; 006; 101; 015; 018; 110 and 113 Miller index are observed which is confirm the formation of hydrotalcite-like (JCPDS No. 48–1023) structure. Because the P4R is an anionic dye, it is intercalated the layered structure. The basal spacing increased from 0.7 nm to 0.724 nm and 0.762 nm after the adsorption and photodegradation of P4R, respectively. The diffraction peak corresponding 003 Miller index doubles after the photodegradation which is explained by the formation of two phases (relaxed and strained) under the light [41]. The average particle size increased subsequently from 17 nm to 12 nm and 4 nm by the sorption and photodegradation, respectively. It is explained by the fact that, with the increase in the distance between the layers, the stability of the crystal lattice is weakened and the layers are expanded and separated. Since the R6G is a cationic dye, it could not intercalate the positive LDH layers and did not expand the interlayer distance. Therefore, there was no essential change in the XRD diffractogram after the sorption.

The FTIR spectra of as-obtained and P4R dye adsorbed ZnAl-LDH/PVA nanocomposite are shown in Figure 2. The transmittance bands fitting –OH (3600–3100 cm^{-1}) of water, alcohol and carboxylic acid molecules were observed more clearly after the adsorption of anionic dye (P4R). It is related to the fact that some of the water molecules also entered between the layers during the intercalation via dye adsorption. The band fitting to asymmetrical R-SO_3^- is observed after the sorption of P4R molecules. The plenty amount (3) of aryl sulfonate group on the dye molecule made the band significantly intensive. The bands observed at frequency 1651 cm^{-1}, 1558 cm^{-1}, 1492 cm^{-1} match up with H_2O, –N=N–, –C=C–, respectively [42]. Symmetrical –SO_3^- falls at 1200 cm^{-1} and 1141 cm^{-1} frequency. The bands corresponding metal hydroxides (739 cm^{-1} for Al-O-H and 690 cm^{-1} for Zn-O-H (Figure 2, a) are shifted to high wavenumber (776 cm^{-1} for Al-O-H and 717 cm^{-1} for Zn-O-H (Figure 2, b) after the adsorption of P4R. It is explained by the fact that the interlayer physical interaction has weakened because of the intercalation. Therefore, the free energy of the hydroxide layer increased [43].



a)



b)

Figure 1. XRD pattern (A) and SEM image of ZnAl-LDH/PVA nanocomposite

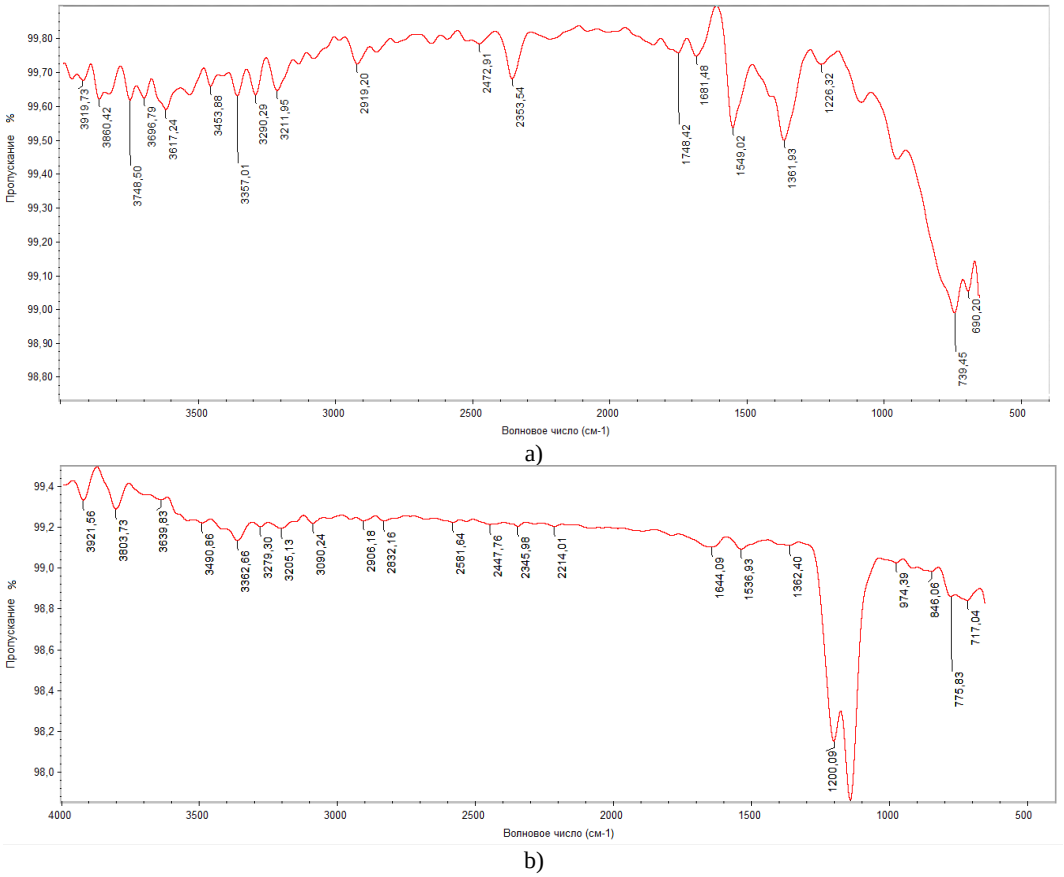


Figure 2. FTIR spectra of as-obtained (a) and P4R adsorbed (b) ZnAl-LDH/PVA nanocomposite

3.2. Adsorption and photodegradation of anionic (P4R) and cationic (R6G) dyes onto ZnAl-LDH/ PVA nanocomposite

Sorption and photodegradation processes were taken place at a neutral pH of 5 ppm (R6G) and 20 ppm (P4R) of dye concentrations. 10 mg of sorbent in 10 mL of dye solution was taken, and the maximal absorbance was detected as 517 and 527 nm for P4R and R6G by Ultra-violet-visible (UV-Vis) spectrometer, respectively. As can be seen from table 1, the P4R sorption degree of undoped pure nanocomposite is low than metal doped ones. It is increased by Cd, Cu, Fe, Co, Ni and Ca dopants and decreased by Ag and Sr dopants. The increase of sorption degree by doped nanocomposites can be explained by the increase of positive charges of metals which enhaced the adsorption of anionic P4R dye by electrostatic effect onto positively charged nanocomposite. The decreasing of the sorption degree with Ag and Sr can be explained by the tendency of silver to sulphidation and strontium to oxididation in open air. Because silver shows +1 and +2 oxidation states it creates many defects in the LDH structure and it must increase the photocatalytic activity. But here the activity of Ag-doped LDH photocatalyst increased for the degradation of cationic dye (R6G), but not for anionic dye (P4R). It can be explained by the fact that the doping of metals was carried out by the impregnation method but not by co-formation. With this method, the distribution of the dopant element in LDH takes place on the surface. Unlike anionic dye, the cationic dye cannot intercalate into LDH, so its sorption happened on the surface and photo-degradation increased due to surface defects. Defects that were more formed during Ag doping and had a high distribution on the surface. The maximal adsorption degree is observed by Cu and Cd doping metals (Table 1) for anionic dye because of the increasing of positive charges. In contrast to adsorption, the photodegradation degree of as-obtained undoped ZnAl-LDH/PVA nano-composite is high for anionic dye (P4R) (Figure 3), but it is enhanced by Cd, Fe, Ag, Co, Sr and Ca dopants. The maximal photodegradation degree is observed by Sr and Fe doping metals. In spite of the fact that Cu-doped LDH shows high adsorption, the photodegradation degree is happened very low (~60%). In the literature, the increase of photocatalytic activity with doping is mainly explai-ned by the decrease of the band gap energy and thus the increase of the electron transition [44]. The results of the research work are consistent with this concept. So the band gap energy decreased from 3.12 eV to 3.1 eV by Sr and Ag, 3.09 eV by Pb, 3.08 eV by Cd, 3.06 eV by Co, 3 eV by Cu and Ni, 2.6 eV by Fe and 2.2 eV by La dopants (Figure 4). However, the nature of the dopants, whether they are s, d or f elements, and thus the formation of n- or p-type conductivity directly affects the recombi-nation of h+ and e- pairs, as well as the decomposition of dyes by the resulting radicals.

Table 1. Adsorption and photocatalytic degradation degrees of P4R anionic dye onto as-obtained and metal doped ZnAl-LDH/PVA nanocomposites

Doping metals	—	Cd	Cu	Fe	Ag	Co	Ni	Sr	Ca	Pb
Sorption degree,%	50.98	64.40	66.54	54.92	43.47	54.74	55.99	45.97	51.87	41.68
Photodegradation degree,%	92.07	94.09	60.08	94.90	93.10	93.48	89.00	95.32	92.26	91.04

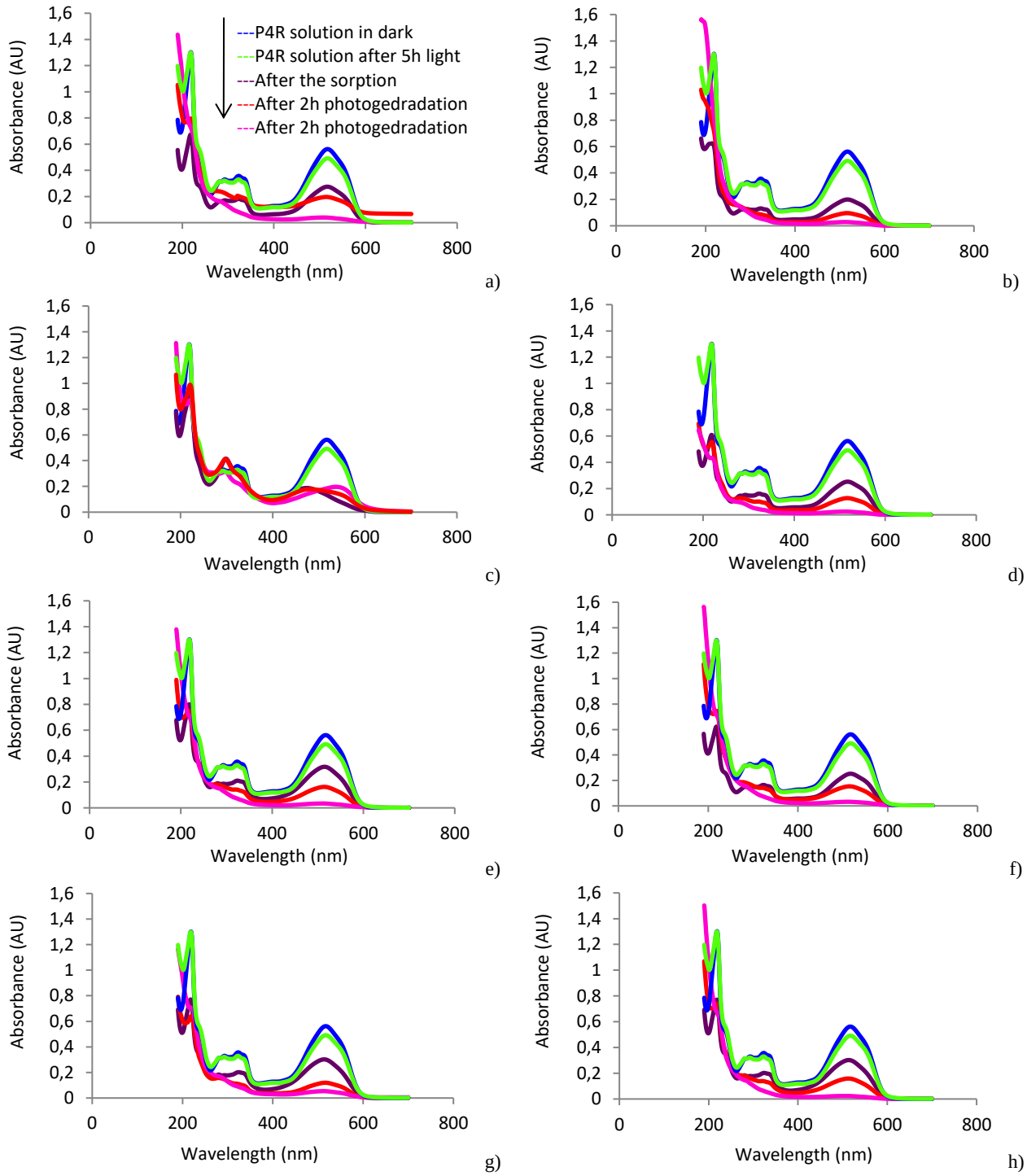


Figure 3. Adsorption and photocatalytic degradation of P4R anionic dye onto as-obtained (a) and Cd (b), Cu (c), Fe (d), Ag (e), Co (f), Ni (g), Sr (h), Ca (i) and Pb (j) – doped ZnAl-LDH/PVA nanocomposites

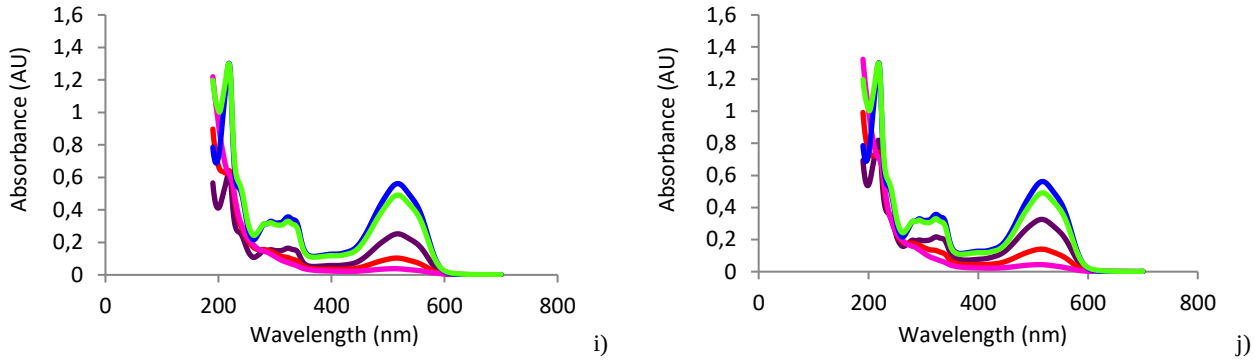


Figure 3 (continued). Adsorption and photocatalytic degradation of P4R anionic dye onto as-obtained (a) and Cd (b), Cu (c), Fe (d), Ag (e), Co (f), Ni (g), Sr (h), Ca (i) and Pb (j) – doped ZnAl-LDH/PVA nanocomposites

Table 2. Adsorption and photocatalytic degradation degrees of R6G anionic dye onto as-obtained and metal doped ZnAl-LDH/PVA nanocomposites.

Doping metals	As obtained	—	Cd	Cu	Fe	Ag	La	Ni	Sr	Ca	Pb
Sorption degree,%	19.59	31.05	23.51	16.45	10.68	19.00	5.78	10.97	17.43	16.93	10.58
Photodegradation degree,%	88.54	87.56	79.43	66.01	57.98	81.78	67.87	66.11	81.39	75.51	65.13

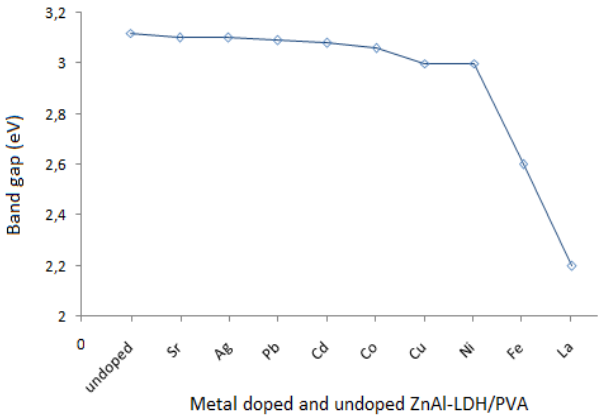


Figure 4. Band gap values of metal doped and undoped ZnAl-LDH/PVA nanocomposite

As can be seen from Table 2, pure ZnAl-LDH/PVA nanocomposites without any doping are an excellent photocatalyst for cationic dye (R6G). The effectivity increased from adsorption to photodegradation (Figure 5). Here La did not affect the adsorption, in contrast the sorption degree occurred very low. The potential effectivnes of using rare-earth elements-LDHs and their related oxides as photocatalysts are being investigated by numerous authors [45]. The authors confirm that, the coexistence of La^{3+} species leads to an improvement in the photocatalytic properties of LDH materials [40, 46]. Here the photocatalytic degradation activity of R6G increased despite very low adsorption and reached to 67.87% which is also not a good result beside undoped- and Sr, Ag, Cd and Ca doped LDH. It can be released the electrostatic repulsion interaction between these elements and cationic dye. As a result, we can say that, both adsorption and photocatalytic degradation of cationic dye like R6G is better with undoped ZnAl-LDH/PVA nanocomposite than the metal doped ones. As can be seen from the Figure 5, b, h and i, the intensity of absorbance bands at low wavelength decreased significantly which are correspond to organic and aromatic species. As can be seen from the spectra, if the photocatalyst is not used, the photodegradation of dyes also takes place with low degree (Figures 1, 2). The decomposition of R6G without catalyst is faster than that of P4R. In Cd-doped LDH, the light decomposition curve without catalyst almost overlaps the sorption curve.

The photocatalytic degradation mechanism can be described as follow [47-53]:

Adsorption of P4R:

$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3 + Zn_3Al[(OH)_6]^{+3} \cdot 3(NO_3^-) \cdot 9H_2O_{chemisorp.} \rightarrow Zn_3Al[(OH)_6]^{+3} \cdot x\ C_{20}H_{11}N_2O_{10}S_3^{3-} \cdot 9H_2O$

Adsorption of R6G:

$C_{28}H_{31}ClN_2O_3 + Zn_3Al[(OH)_6]^{+3}(NO_3^-) \cdot 9H_2O_{physicosorp.} \rightarrow Zn_3Al[(OH)_6]^{+3} \cdot (Cl^-) \cdot 2(NO_3^-) \cdot 9H_2O + C_{28}H_{31}ClN_2O_3$

Photodegradation:

ZnAl-LDH (with and without dopants) + hν → ZnAl-LDH ($e_{CB}^- + h_{VB}^+$)

$H_2O + h^+ \rightarrow OH + H^+$

$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$

$P4R_{ads} + h\nu \rightarrow P4R^*_{ads}$

$P4R^* + e^- \rightarrow P4R^-$

$P4R^* + h^+ \rightarrow P4R^+$

$R6G_{ads} + h\nu \rightarrow R6G^*_{ads}$

$R6G^* + e^- \rightarrow R6G^-$

$R6G^* + h^+ \rightarrow R6G^+$

ZnAl-LDH ($e_{CB}^- + h_{VB}^+$) (with and without dopants) + $R6G^+$(or $R6G^-$, $P4R^-$, and $P4R^+$) → Degradation products + $Zn_3Al[(OH)_6]^{+3}(NO^{3-}) \cdot 9H_2O$ (regenerated catalyst)

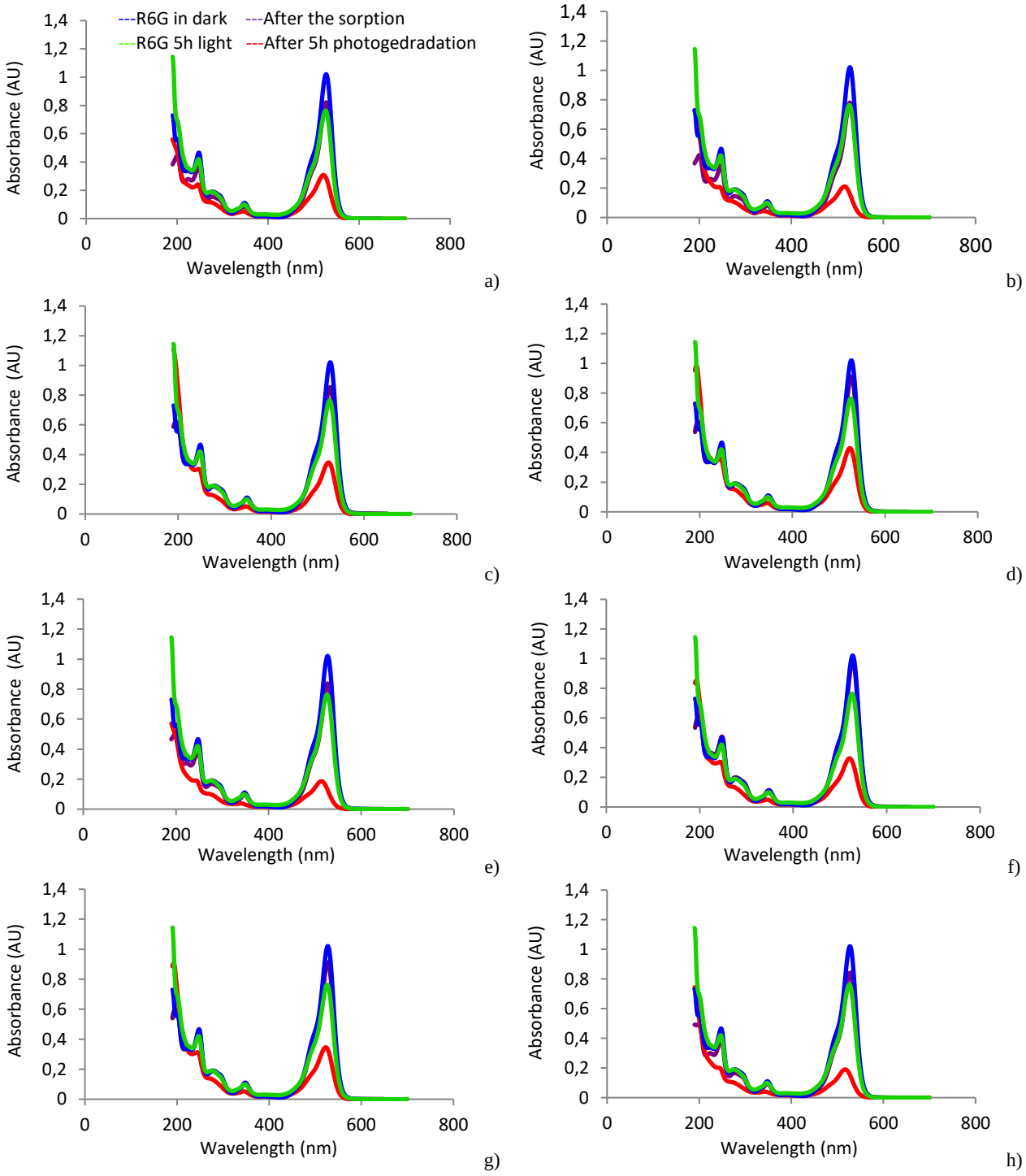


Figure 5. Adsorption and photocatalytic degradation of R6G cationic dye onto as-obtained (a) and Cd (b), Cu (c), Fe (d), Ag (e), La (f), Ni (g), Sr (h), Ca (i) and Pb (j) – doped ZnAl-LDH/PVA nanocomposites.

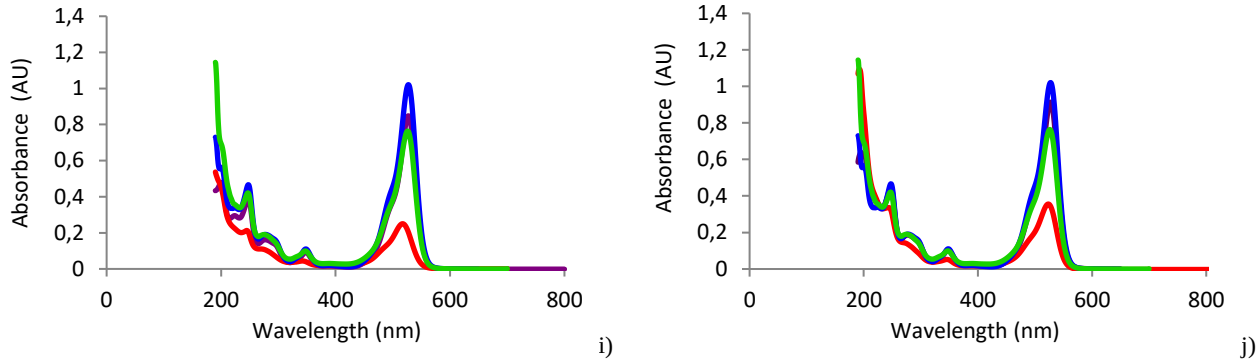


Figure 5 (continued). Adsorption and photocatalytic degradation of R6G cationic dye onto as-obtained (a) and Cd (b), Cu (c), Fe (d), Ag (e), La (f), Ni (g), Sr (h), Ca (i) and Pb (j) – doped ZnAl-LDH/PVA nanocomposites

4. CONCLUSIONS

The synthesis of ZnAl-LDH/PVA nanocomposite and its doping with various metals by impregnation method were discussed in this research article. The influence of dopant element to the sorption and photodegradation is also studied. Because the P4R is an anionic dye, it intercalated the layered structure by expanding the basal distance from 0.7 nm to 0.762 nm, but the cationic dye (R6G) could not. The doubling of diffraction peaks corresponding 003 Miller index is explained by the formation of two phases (relaxed and strained) under the light. It turned out that the photodegradation improved by the metal doping of LDH for anionic dye and weakened for cationic dye because of the electrostatic interaction between the dyes molecules and layered structure.

REFERENCES

1. Saleh T.A. Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities // Environmental Technology & Innovation. – 2020. – Vol 20:101067. https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101067
2. Liu Z., Navik R., Tan H., et al. Graphene-based materials prepared by supercritical fluid technology and its application in energy storage // The Journal of Supercritical Fluids. – 2022. – Vol. 188:105672. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2022.105672
3. Mirzaei A., Oum W., Ham H., et al. Catalyst and substrate-free synthesis of graphene nanosheets by unzipping C_{60} fullerene clusters using a pulse current method // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2022. – Vol. 149:106831. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106831
4. Isseroff R., Blackburn L., Chen A., et al. (2016) Synthesis and Characterization of Partially Reduced Graphene Oxide and Platinum and Gold Partially Reduced Graphene Oxide // MRS Advances. – 2016. – Vol. 1. – PP. 1345–1351. https://doi.org/10.1557/adv.2016.89
5. Zhou H., Jiresse N.K.L., Zhang W., et al. MXene-derived TiO_2/MXene-loaded Ag for the degradation of the methyl orange // Journal of Materials Research. – 2021. – Vol. 36. – PP. 5002–5012. https://doi.org/10.1557/s43578-021-00428-7
6. Preschilla N., Rasheed A.S.A., Sahadevan S., et al. (2010) Study of layered silicate clays as synergistic nucleating agent for polypropylene // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2010. – Vol. 48. – PP. 1786–1794. https://doi.org/10.1002/polb.22044
7. Jaiswal A., Gautam R.K., Chattopadhyaya M.C. Layered Double Hydroxides and the Environment: An Overview // Advanced Materials for Agriculture, Food, and Environmental Safety. – 2014. – Vol. 9781118773437. – PP. 1–26. https://doi.org/10.1002/9781118773857.ch1
8. Jiang J.Q., Ashekuzaman S.M. Preparation and evaluation of layered double hydroxides (LDHs) for phosphate removal // Desalination and Water Treatment. – 2015. – Vol. 55. – PP. 836–843. https://doi.org/10.1080/19443994.2014.934734
9. Zhang H., Balaji Y., Nalin Mehta A., et al. (2018) Formation mechanism of 2D SnS_2 and SnS by chemical vapor deposition using $SnCl_4$ and H_2S // Journal of Materials Chemistry C. – 2018. Vol. 6. – PP. 6172–6178. https://doi.org/10.1039/c8tc01821a
10. Li X., Zhu H. Two-dimensional MoS2: Properties, preparation, and applications // Journal of Materiomics. – 2015. – Vol. 1. – PP. 33–44. https://doi.org/10.1016/j.jmat.2015.03.003
11. Lashgari H., Boochani A., Shekaari A., et al. (2016) Electronic and optical properties of 2D graphene-like ZnS: DFT calculations // Applied Surface Science. – 2016. – Vol. 369. – PP. 76–81. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.042
12. Zhao Y., Liu N., Zhou S., Zhao J. (2019) Two-dimensional ZnO for the selective photoreduction of CO_2 // Journal of Materials Chemistry A. – 2019. – Vol. 7. – PP. 16294–16303. https://doi.org/10.1039/c9ta04477a
13. Wang G., Zhi Y., Xia L., et al. 2D CdO-Based Heterostructure as a Promising Visible Light Water-Splitting Photocatalyst // Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science. – 2020. – Vol. 217:1900859. https://doi.org/10.1002/pssa.201900859
14. Ji J., Song X., Liu J., et al. Two-dimensional antimonene single crystals grown by van der Waals epitaxy // Nature Communications. – 2016. – Vol. 7:13352. https://doi.org/10.1038/ncomms13352
15. Nicolosi V., Chhowalla M., Kanatzidis M.G., et al. Liquid exfoliation of layered materials // Science. – 2013. –Vol. 340, Issue. 6139. – P. 1226419. https://doi.org/10.1126/science.1226419

16. Hu T., Mei X., Wang Y., et al. Two-dimensional nanomaterials: fascinating materials in biomedical field // Science Bulletin. – 2019. – Vol. 64. – PP. 1707–1727. https://doi.org/10.1016/j.scib.2019.09.021
17. Yang B., Cai J., Wei S., et al. Preparation of Chitosan/NiFe-layered double hydroxides composites and its fenton-like catalytic oxidation of phenolic compounds // Journal of Polymers and the Environment. – 2020. – Vol. 28. – PP. 343–353. https://doi.org/10.1007/s10924-019-01614-9
18. Mohapatra L., Parida K., Satpathy M. Molybdate/tungstate intercalated oxo-bridged Zn/Y LDH for solar light induced photodegradation of organic pollutants // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Vol. 116. – PP. 13063–13070. https://doi.org/10.1021/jp300066g
19. Xia S., Qian M., Zhou X., et al. Theoretical and experimental investigation into the photocatalytic degradation of hexachlorobenzene by ZnCr layered double hydroxides with different anions // Molecular Catalysis. – 2017. – Vol. 435. – PP. 118–127. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.03.024
20. Chen Y., Ouyang Y., Yang J., et al. Facile Preparation and Performances of Ni, Co, and Al Layered Double Hydroxides for Application in High-Performance Asymmetric Supercapacitors // ACS Applied Energy Materials. – 2021. – Vol. 4, Issue. 9. – PP. 9384–9392. https://doi.org/10.1021/acsaem.1c01575
21. Li X., Du D., Zhang Y., et al. Layered double hydroxides toward high-performance supercapacitors // Journal of Materials Chemistry A. – 2017. Vol. 5. – PP. 15460–15485. https://doi.org/10.1039/c7ta04001f
22. Babu H.V., Coluccini C., Wang D-Y. Functional layered double hydroxides and their use in fire-retardant polymeric materials // Novel Fire Retardant Polymers and Composite Materials. – 2017. PP. 201–238. https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100136-3.00008-x
23. Zhu K., Wang Y., Tang D., et al. Flame-retardant mechanism of layered double hydroxides in asphalt binder / Materials (Basel). – 2019. – Vol. 12(5):801. https://doi.org/10.3390/MA12050801
24. Dou Y., Pan T., Zhou A., et al. (2013) Reversible thermally-responsive electrochemical energy storage based on smart LDH@P(NIPAM-co-SPMA) films / Chemical Communications. – 2013. – Vol. 49. – PP. 8462–8464. https://doi.org/10.1039/c3cc43039a
25. Das A.K., Pan U.N., Sharma V., et al. Nanostructured CeO2/NiV–LDH composite for energy storage in asymmetric supercapacitor and as methanol oxidation electrocatalyst / Chemical Engineering Journal. – 2021. – Vol. 417:128019. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128019
26. Costantino U., Vivani R., Bastianini M., et al. Ion exchange and intercalation properties of layered double hydroxides towards halide anions / Dalton Transactions. – 2014. – Vol. 43. – P. 11587–11596. https://doi.org/10.1039/c4dt00620h
27. Zou W., Guo W., Liu X., et al. Anion Exchange of Ni–Co Layered Double Hydroxide (LDH) Nanoarrays for a High-Capacitance Supercapacitor Electrode: A Comparison of Alkali Anion Exchange and Sulfuration // Chemistry – A European Journal. – 2018. – Vol. 24. – P. 19309–19316. https://doi.org/10.1002/chem.201804218
28. Jin W., Park D.H. Functional layered double hydroxide nanohybrids for biomedical imaging // Nanomaterials. – 2019. – Vol. 9(10):1404. https://doi.org/10.3390/nano9101404
29. Yan L., Gonca S., Zhu G., et al. Layered double hydroxide nanostructures and nanocomposites for biomedical applications // Journal of Materials Chemistry B. – 2019. – Vol. 7. – PP. 5583–5601. https://doi.org/10.1039/c9tb01312a
30. Baig N., Sajid M. Applications of layered double hydroxides based electrochemical sensors for determination of environmental pollutants: A review // Trends in Environmental Analytical Chemistry. – 2017. Vol. 16. – PP. 1–15. https://doi.org/10.1016/j.teac.2017.10.003
31. Zhao Q., Wang M., Yang H., Shi D., Wang Y. Preparation, characterization and the antimicrobial properties of metal ion-doped TiO_2 nano-powders // Ceramics International. – 2018. Vol. 44(5). PP. 5145-5154.
32. Guayaquil-Sosa J.F., Serrano-Rosales B., Valadés-Pelayo P.J., de Lasa H. Photocatalytic hydrogen production using mesoporous TiO_2 doped with Pt // Applied Catalysis B: Environmental. – 2017. – Vol. 211. – PP. 337–348.
33. Balayeva O.O. Synthesis and characterization of zinc-aluminum based layered double hydroxide and oxide nanomaterials by performing different experimental parameters // Journal of Dispersion Science and Technology. – 2022. – Vol. 43. – PP. 1187–1196. https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1848580
34. Chuaicham C, Xiong Y, Sekar K, et al. A promising Zn-Ti layered double hydroxide/Fe-bearing montmorillonite composite as an efficient photocatalyst for Cr(VI) reduction: Insight into the role of Fe impurity in montmorillonite // Applied Surface Science. – 2021. – Vol. 546: 148835. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148835
35. Sayler RI, Hunter BM, Fu W, et al. EPR Spectroscopy of Iron- and Nickel-Doped [ZnAl]-Layered Double Hydroxides: Modeling Active Sites in Heterogeneous Water Oxidation Catalysts // Journal of the American Chemical Society. – 2020. – Vol. 142. PP. 1838–1845. https://doi.org/10.1021/jacs.9b10273
36. Morales-Mendoza G, Tzompantzi F, García-Mendoza C, et al. (2015) Mn-doped Zn/Al layered double hydroxides as photocatalysts for the 4-chlorophenol photodegradation // Applied Clay Science. – 2015. – Vol. 118. – PP. 38–47. https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.08.030
37. Zhang Y., Liu J., Li Y., et al. Enhancement of active anticorrosion via Ce-doped Zn-Al layered double hydroxides embedded in sol-gel coatings on aluminum alloy // The Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. – 2017. – Vol. 32. – PP. 1199–1204. https://doi.org/10.1007/s11595-017-1731-6
38. Fu Y., Ning F., Xu S., et al. Terbium doped ZnCr-layered double hydroxides with largely enhanced visible light photocatalytic performance // Journal of Materials Chemistry A. – 2016. – Vol. 4. – PP. 3907–3913. https://doi.org/10.1039/c5ta10093c
39. Wen R., Yang Z., Chen H., et al. Zn-Al-La hydrotalcite-like compounds as heating stabilizer in PVC resin // Journal of Rare Earths. – 2012. – Vol. 30. – PP. 895–902. https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60151-3
40. Dinari M., Momeni M.M., Ghayeb Y. Photodegradation of organic dye by ZnCrLa-layered double hydroxide as visible-light photocatalysts // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2016. – Vol. 27. – PP. 9861–9869. https://doi.org/10.1007/s10854-016-5054-8

41. Kappertz O., Drese R., Wuttig M. Correlation between Structure, Stress and Deposition Parameters in Direct Current Sputtered Zinc Oxide Films // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 2002. – Vol. 20:2084. https://doi.org/10.1116/1.1517997
42. Banerjee, S.; Chattopadhyaya, M. C. Adsorption Characteristics for the Removal of a Toxic Dye.; Tartrazine from Aqueous Solutions by a Low Cost Agricultural by-Product // Arabian Journal of Chemistry. – 2017. – Vol. 10(2). – PP. S1629–S1638. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.005
43. Balayeva O.O., Azizov A.A., Muradov M.B., Alosmanov R.M. Removal of tartrazine, ponceau 4R and patent blue V hazardous food dyes from aqueous solutions with ZnAl-LDH/PVA nanocomposite // Journal of Dispersion Science and Technology. – 2021. – PP. 1–14. https://doi.org/10.1080/01932691.2021.2006688
44. Liu Sh., Min Z., Hu D., Liu Y. Synthesis of calcium doped TiO_2 nanomaterials and their visible light degradation property. International Conference on Material and Environmental Engineering (ICMAEE 2014). https://doi.org/10.2991/icmaee-14.2014.12
45. Seliverstov E.S., Golovin S.N., Lebedeva O.E. (2022) Layered Double Hydroxides Containing Rare Earth Cations: Synthesis and Applications // Frontiers in Chemical Engineering. – 2022. – Vol. 4. https://doi.org/10.3389/fceng.2022.867615
46. Gao L.G., Li H.X., Song X.L., et al. Degradation of benzothiophene in diesel oil by LaZnAl layered double hydroxide: photocatalytic performance and mechanism // Petroleum Science. – 2019. Vol. 16. – PP. 173–179. https://doi.org/10.1007/s12182-018-0285-3
47. Balayeva O.O. Photocatalytic degradation of Ponceau 4R by ZnAl-layered double hydroxide nanostructures obtained with and without polyvinyl alcohol // Journal of the Chinese Chemical Society. – 2022. – Vol. 69, Issue 9. – PP. 1594–1607. https://doi.org/10.1002/jccs.202200121
48. Bouarroudj T., Aoudjit L., Djahida L., Zaidi B., Ouraghi M., Zioui D., Mahidine S., Shekhar C. and Bachari K. Photodegradation of tartrazine dye favored by natural sunlight on pure and (Ce, Ag) co-doped ZnO catalysts // Water Science & Technology. – 2021. – Vol. 83, Issue 9. – PP. 2118–2134. https://doi.org/10.2166/wst.2021.106
49. Chen Y., Yang S., Wang K., Lou L. Role of primary active species and TiO_2 surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7 // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2005. – Vol. 172. PP. 47–54. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.11.006.
50. Fujishima A., Zhang X., Tryk D., TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena // Surface Science Reports. – 2008. – Vol. 63. – PP. 515–582. https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001
51. Kumaran N.N., Muraleedharan K. Photocatalytic activity of ZnO and Sr^{2+} doped ZnO nanoparticles // Journal of Water Process Engineering. – 2017. – Vol. 17. – PP. 264–270. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.04.014.
52. Ani I.J., Akpan U.G., Olutoye M.A., Hameed B.H. Photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater by TiO_2- and ZnO-based photocatalysts: Recent development // Journal of Cleaner Production. – 2018. – Vol. 205. – PP. 930–954. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.189
53. Lin Y.Y., Chi H.T., Lin J.H., Chen F.H., Chen C.C., Lu C.S. Eight crystalline phases of bismuth vanadate by controllable hydrothermal synthesis exhibiting visible-light-driven photocatalytic activity // Molecular Catalysis. –2021. – Vol. 506:111547. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111547

МЕТАЛЛ ЛЕГИРЛЕНГЕН ZnAl- ҚҚГ / ПВС НАНОКОМПОЗИТТЕРІ: СИНТЕЗ ЖӘНЕ СОРБЦИЯЛЫҚ-ФОТОКАТАЛИТИКАЛЫҚ ҚОЛДАНУ

О.О. Балаева

Баку мемлекеттік университеті, Баку, Әзірбайжан

Екі өлшемді наноқұрылымдар (2D) жоғары бетінің ауданына, электронды қасиеттеріне, энергия сақтау өнімділігіне және каталитикалық белсенділігіне байланысты ғылымды дамытуда үлкен қызығушылық пен үлкен назар аударды. Қабатты қосарланған гидроксидтер (ҚҚГ) 2D наноқұрылымдарына жатады және жоғары беттік ауданы, өте маңызды физика-химиялық қасиеттері және биологиялық белсенділігі бар. Дегенмен, осы бірегей қасиеттерді, әсіресе фотокаталитикалық белсенділікті жақсарту және жақсарту үшін олардың допингіне әрқашан үлкен қызығушылық болды. Бұл жұмыста ZnAl негізіндегі LDH синтезделді және олардың белсенді- (Ca, Sr), ауысу- (Co, Cu, Cd, Ni, Pb, Fe), асыл- (Ag) және сирек жер- (La) металдар сіңдіру әдісімен жүргізілді. Синтезделген және легирленген ZnAl-ҚҚГ/поливинил спирті нанокомпозитінде адсорбция және фотодеградация арқылы сулы ерітінділерден катиондық және аниондық бояғыштарды жою да зерттелді. Алынған нәтижелер нанокомпозиттердің құрылымымен және физика-химиялық қасиеттерімен корреляцияланды.

Түйін сөздер: *Қабатты қос гидроксидтер (ҚҚГ), металл қоспасы, сорбция, фотодеградация, Родамин 6G, Понсо 4R.*

СИНТЕЗ И СОРБЦИОННО-ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЛЕГИРОВАНЫХ МЕТАЛЛАМИ НАНОКОМПОЗИТОВ ZnAl- СДГ/ПВС

О.О. Балаева

Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

Двумерные наноструктуры (2D) привлекли значительный интерес и большое внимание в современной науке, благодаря своей большой площади поверхности, электронным свойствам, характеристикам накопления энергии и каталитической активности. Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) относятся к двумерным наноструктурам и обладают большой площадью поверхности, очень важными физико-химическими свойствами и биологической активностью. Однако всегда существовал большой интерес к их легированию для усиления и улучшения этих свойств, особенно фотокаталитической активностью. В данной работе были синтезированы СДГ на основе ZnAl и проведено их легирование активными (Ca, Sr), переходными (Co, Cu, Cd, Ni, Pb, Fe), благородными (Ag) и редкоземельными элементами (La) осуществлялись методом пропитки. Также было изучено удаление катионных и анионных красителей из водных растворов путем адсорбции и фотодеградации на свежесинтезированном и легированном нанокомпозите ZnAl-СДГ/ПВС. Полученные результаты сопоставлены со структурой и физико-химическими свойствами нанокомпозитов.

Ключевые слова: *Слоистые двойные гидроксиды (СДГ), легированные металлами, сорбция, фотодеградация, Родамин 6G, Понсо 4R.*

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-4-74-81
УДК 550.34:621.039.9

ГОДОГРАФЫ ТРАСС ПЛОЩАДКА YUCCA (НЕВАДСКИЙ ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ПОЛИГОН) – СИСТЕМЫ ГРУПИРОВАНИЯ «ОЖЕРЕЛЬЕ» (ОБСЕРВАТОРИЯ «БОРОВОЕ»)

К.С. Непеина[1)], В.А. Ан[2)]

[1)] Научная станция РАН в г. Бишкеке, Бишкек, Кыргызстан
[2)] Институт динамики геосфер РАН имени М.А. Садовского, Москва, Россия

E-mail для контактов: nepeina.k@mail.ru

В статье рассматриваются времена пробега продольных волн для 8 взрывов Yucca Flat (Невадский Испытательный Полигон NTS) с 1979 по 1984 гг. с магнитудами m_b = 4,9–5,9. Времена пробега получены при пересмотре сейсмограмм из архивов Института динамики геосфер им. М.А. Садовского для подсистемы «Ожерелье» периферийных пунктов Зеренда, Восточное, Чкалово большебазовой системы сейсмического группирования (БСГ) геофизической обсерватории (ГО) «Боровое». Данная система работала с 1979 г. на территории Казахстана. На примере регистрации подземных ядерных взрывов на площадке Yucca Невадского испытательного полигона (NTS) исследуются локальные годографы и линейные тренды времени пробега продольной волны в диапазоне эпицентральных расстояний 89,3110°–90,3701°. Сделаны оценки скоростей продольных волн для трасс Yucca-Ожерелье и периферийных пунктов.

Ключевые слова: *P-волна, скорость, время пробега, Невадский испытательный полигон, Центральная Азия.*

Введение

Изучение строения Земли по результатам времен пробега продольных сейсмических волн актуально в настоящее время, поскольку данные наблюдений до сих пор пополняются и уточняются (например, координаты источников, параметры заряда, магнитуды). Особенный интерес представляет изучение таких данных для телесейсмических трасс с расстояниями между источником-приемником ~10 000 км (эпицентральные расстояния Δ~90°). В архиве Института динамики геосфер сохранились сейсмограммы исторических ядерных взрывов, зарегистрированными на территории бывшего Советского Союза. Результаты обработки данных экспериментальных систем наблюдения представлены в данной работе. В исследовании приведены характеристики системы наблюдения – «Ожерелье» большебазовой системы группирования (БСГ) геофизической обсерватории «Боровое» (далее Ожерелье) с тремя периферийными пунктами – Зеренда (ZRN), Восточное (VOS) и Чкалово (CHK), расположенной на территории Казахстана. В полном объёме система группирования «Ожерелье» начала работать в июне 1979 г.

В результате проекта МНТЦ К-063 создана современная система сейсмологических наблюдений, оснащенная средствами телекоммуникаций и обработки данных, включающая в себя сейсмические станции большой апертурной группы Боровое (станции BRVK и системы группирования CHK, ZRN, VOS). Большинство записей не анализировались, и параметры связанных с ними событий до сих пор не были определены. цифровые архивные данные ПЯВ были переформатированы в современный формат, и хранятся в формате CSS 3.0. Такая база данных существует для большебазовой системы Боровое за период 1980–2000 гг. Скоростная неоднородность и анизотропия под массивом ГО Боровое практически неизвестны. В этом случае обрабатываемые данные имеют неодинаковую точность, и аналитик не может контролировать эту изменчивость. В связи с этим возникает необходимость разработки альтернативного подхода, не исключающего приближенные измерения.

В проекте МНТЦ К-063-97 участвовали три научные организации: Институт геофизических исследований (ИГИ) Национального ядерного центра Республики Казахстан, Институт динамики геосфер Российской академии наук (ИДГ РАН) и Институт физики Земли Российской академия наук (ИФЗ РАН).

В настоящее время станции модернизируются. С 1999 г. данная система переименована и преобразована в сейсмическую группу Боровое в рамках проекта МНТЦ К-063-97 с помощью зарубежных коллаборатов проекта – сотрудников LDEO, установлены станции Quanterra Q680 для сбора данных с локальных сейсмических подгрупп «Ожерелье» в центры подгрупп. Из Национального Центра Данных (г. Алматы) по каналам Internet данные доставляются в LDEO, IRIS-DMC [1].

Многие исследователи до сих пор изучают наследие ядерных взрывов на территории самых крупных испытательных полигонов – Семипалатинском и Невадском. Разными исследователями для Невадского полигона США построены годографы распространения продольных и поперечных волн, например, для расстояний 0–200 км, а также сделаны оценки затухания [3]. Yucca Flat – равнинная область в северо-восточной части испытательного полигона в Неваде, где в период с 1951 по 1992 гг. было проведено 827 задокументированных атмосферных и подземных ядерных испытаний, что составляет почти восемьдесят процентов всех ядерных испытаний США. В гео-

логическом отношении эта область сложена в основном четвертичными осадочными породами мощностью до 600 м. Подробное описание геологических и тектонических особенностей приведено в работах [4–7].

Методы и данные

В 1976 г. была запущена система апертурная система «Треугольник», в состав которой входили периферийные станции «Чкалово» (72 км от станции «Боровое»), «Зеренда» (86 км) и «Восточный» (60 км). Подсистемы типа «Ожерелье» были организованы вблизи населённых пунктов Зеренда (ZRN), Восточное (VOS) и Чкалово (CHK) Кокчетавской области (Северный Казахстан) в 1980 г. [8]. В каждом пункте подсистема «Ожерелье» состояла из 6-ти НУПов регистрации (НУП – неуправляемый пункт), расположенных равномерно по окружности с радиусом порядка трёх километров от центра периферийного пункта (ПП). План расположения «Ожерелий» большебазовой системы группирования (БСГ) геофизической обсерватории «Боровое» представлен на рисунке 1, а координаты всех НУПов, ПП и Центрального пункта (ЦП) в таблице 1.

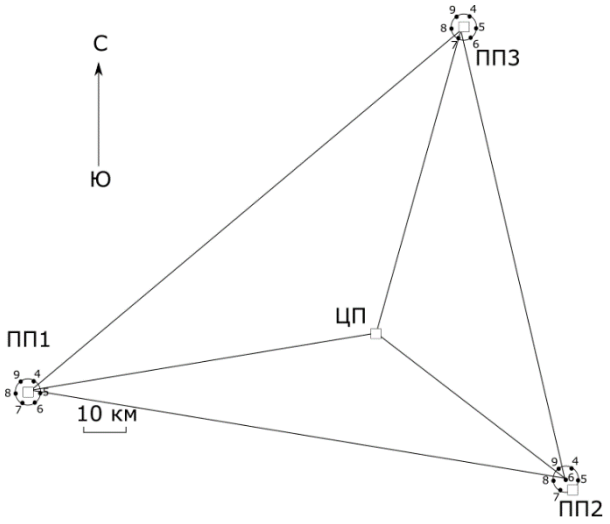


Рисунок 1. План-схема «Ожерелье» большебазовой системы сейсмического группирования геофизической обсерватории (БСГ ГО) «Боровое»

План размещения, геодезические и основные параметры подсистем «Ожерелье» большебазовой системы сейсмического группирования геофизической обсерватории (БСГ ГО) «Боровое» представлены в нашей предыдущей работе [9]. Основные периферийные пункты – Зеренда (ZRN), Восточное (VOS) и Чкалово (CHK). Центральный пункт – Боровое (BRVK). Вокруг каждого из периферийных пунктов расположено по шесть пунктов НУПов с однокомпонентными сейсмометрами (так называемые «Ожерелья»). Диаметр подгрупп «Ожерелий» равен 6 км. Общий апертурный размер системы «большого треугольника» – 135 км. Конфигурация «Ожерелья» VOS отличалась от ZRN и CHK в связи со сложными местными геологическими условиями: НУП6 перемещён в центр «Ожерелья», а периферийный пункт ПП2 на планируемое место НУП6. В каждом «Ожерелье» номера НУПов от 4 до 9 (рисунок 1). План БСГ геофизической обсерватории «Боровое» (bsgbrv) [8]. В скважине НУПа был установлен вертикальный сейсмоприёмник типа СБУ-В, информация которого передавалась по кабелю в ПП. Далее по радиорелейным линиям связи в виде частотно-модулированного сигнала – в центральный пункт (ЦП – геофизическая обсерватория «Боровое»), где информация всей подсистемы регистрировалась в цифровом формате на 24-хканальной станции цифровой трехкомпонентной регистрации СЦР-О: 24 измерительных канала с частотой опросов 2 мс и периодом основного цикла коммутации каналов 48 мс [2]. Каналы СЦР-О с 1-го по 6-ой соответственно для НУПов 4–9 станции Зеренда, каналы с 7-го по 12-ый для НУПов 4–9 станции Восточное и каналы с 13-ого по 18-ый для НУПов 4–9 станции Чкалово. Каналы СЦР-О с номерами 19–24 были свободными. Пороговая чувствительность измерительных каналов СБУ-В составляла 0,3 нм в полосе частот 0,73÷3,5 Гц. Привязка сейсмической информации к эталонным сигналам точного времени (ЭСВ [2]) осуществлялась в центральном пункте на СЦР-О.

Таблица 1. Географические координаты пунктов «Ожерелье».

Пункт	№ НУПа	Широта (N) градус	Долгота (E) градус	Высота (м)
Зеренда ZRN	ПП1	52,9506	69,0056	384
	4	52,9704	69,0323	358
	5	52,9461	69,0485	380
	6	52,9271	69,0338	386
	7	52,9294	68,9772	306
	8	52,9546	68,9633	292
	9	52,9771	69,0027	300
Восточное VOS	ПП2	52,7231	70,9805	297
	4	52,7686	70,9906	266
	5	52,7435	71,0042	261
	6	52,7478	70,9649	272
	7	52,7276	70,9370	282
	8	52,7524	70,9211	285
	9	52,7696	70,9511	293
Чкалово CHK	ПП3	53,6756	70,6162	124
	4	53,6952	70,6431	96
	5	53,6716	70,6592	120
	6	53,6509	70,6324	133
	7	53,6539	70,5869	113
	8	53,6796	70,5731	59
	9	53,6975	70,6002	90
Боровое BRVK	ЦП	53,0581	70,2828	315

Таблица 2. Основные параметры подземных ядерных взрывов площадки Yucca данного исследования [12–14]. m_b – магнитуда. h – глубина бурения; H – высота поверхности над уровнем моря; m_b – по данным ИДГ РАН

№ п/п	Название испытания	Дата гггг-мм-дд	Время (UTC) час:мин:сек	Широта, N°	Долгота, E°	h, м	H, м	Тип пород	m_b
1	Fajy	1979-06-28	14:44:00.17	37,143	−116,088	536	1303	аллювий	5,0
3	Hearts	1979-09-06	15:00:00.09	37,088	−116,054	640	1232	туф	5,8
4	Baseball	1981-01-15	20:25:00.09	37,087	−116,046	564	1232	туф	5,7
5	Bouschet	1982-05-07	18:17:00.11	37,069	−116,046	564	1217	туф	5,7
6	Frisco	1982-09-23	17:00:00.09	37,175	−116,089	451	1347	туф	4,9
7	Tortugas	1984-03-01	17:45:00.09	37,066	−116,047	639	1216	туф	5,9
8	Mundo	1984-05-01	19:05:00.09	37,106	−116,023	566	1292	туф	5,4

В предыдущей работе [10], связанной с системой группирования «Ожерелье» БСГ ГО «Боровое», авторами рассматривались значения времен пробега продольной волны на испытательных площадках Pahute Невадского испытательного полигона (NTS) в период с 1967 по 1992 гг. В настоящей работе обсуждаются результаты регистрации на системах «Ожерелье» продольной волны от подземных ядерных испытаний на площадке Yucca NTS.

В данной работе для анализа времен пробега продольной волны P выбраны восемь испытаний на площадке Yucca Невадского испытательного полигона (NTS) [11, 12] с 1979 по 1984 гг. с магнитудами m_b = 4,.9–5,9, основные параметры которых представлены в таблице 1. Значения магнитуд поверхностных волн для ПЯВ NTS можно найти в [13, 14]. Результаты оценки ГИС-поверхностных эффектов подземных ядерных взрывов, проведенных в Yucca Flat и Pahute Messa (рисунок 2), приведены в работе [15]. Тем не менее, один совместный взрыв США и Великобритании (Mundo) был представлен с пометкой «невозможно классифицировать».

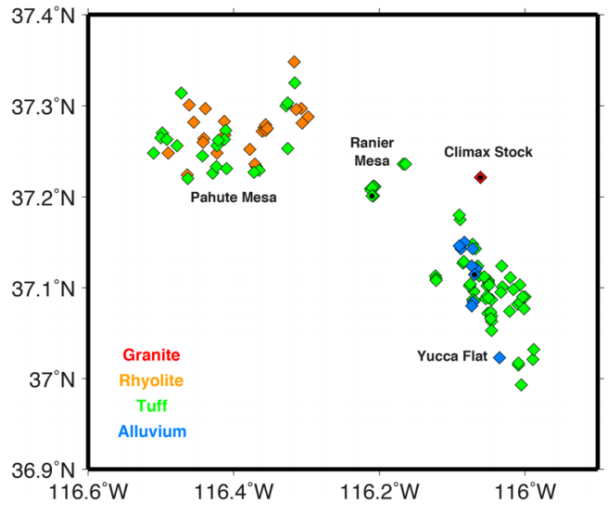


Рисунок 2. Географическое положение взрывов на Невадском полигоне [15]

По выбранным подземным ядерным взрывам (ПЯВ) на работавших каналах подсистем «Ожерелье» были определены времена пробега (t_{p1}) продольной волны P. После обработки и анализа всех сейсмограмм результаты были сведены в таблицы значений. Для соотношения с одной из наиболее известных станций в СССР – Боровое (таблица 2). В таблице 3 указаны даты проведения испытаний ПЯВ, номера НУПов, значения эпицентральных расстояний (Δ°) и времена вступлений продольной волны P (t_{p1}) на всех НУПах БСГ ГО «Боровое».

Таблица 3. Параметры взрывов площадки Yucca (из таблицы 2) для станции «Боровое» BRVK

№№ п/п	Наименование испытания	Дата гггг-мм-дд	Δ°	Az° от эпицентра	t_{p1} сек
1	Faji	1979-06-28	89,9983	356,16	782,106
2	Hearts	1979-09-06	90,0549	356,18	782,409
3	Baseball	1981-01-15	90,0563	356,18	782,359
4	Bouschet	1982-05-07	90,0742	356,18	782,530
5	Atrisco	1982-08-05	90,0614	356,21	782,388
6	Frisco	1982-09-23	89.9664	356.16	781.807
7	Tortugas	1984-03-01	90.0772	356.18	782.568
8	Mundo	1984-05-01	90.0386	356.20	782.259

При обработке обнаружились сбои информации в базе данных Института динамики геосфер (ИДГ РАН), возникшие при переформатировании цифровых магнитных лент геофизической обсерватории «Боровое» для ПЯВ Yucca NTS. На всех периферийных пунктах записался только один ПЯВ Tortugas 1984-03-01. Для других ПЯВ отсутствуют сейсмограммы:

- ПЯВ Faji 1979-06-28 пункта Чкалово «Ожерелья» для НУПов 5–9;
- ПЯВ Hearts 1979-09-06 для всех 6-ти НУПов пунктов «Зеренда», «Восточное»;
- ПЯВ Baseball 1981-01-15 НУП 6 «Чкалово»;
- ПЯВ Bouschet 1982-05-07 НУП 4, 8, 9 «Восточное»;
- ПЯВ Atrisco 1982-08-05 НУП 4, 5, 8 «Зеренда», НУП 4, 5, 9 «Чкалово»; все НУПы «Восточное»;
- ПЯВ Frisco 1982-09-23 НУП 5 «Зеренда»; НУП 4 «Восточное»;
- ПЯВ Mundo 1984-05-01 НУП 5, 8 «Зеренда».

Таким образом, всего значений для 8 ПЯВ по пунктам: Зеренда 24, Восточное 16, Чкалово 30.

Таблица 3. Время пробега волны P по времени первого положительного экстремума периферийных пунктов для площадки Yucca NTS. Если сейсмограмма отсутствует, то обозначение (–)

Дата гггг-мм-дд	№ НУ-Па	Зеренда		Восточное		Чкалово	
		Δ°	t_{p1} сек	Δ°	t_{p1} сек	Δ°	t_{p1} сек
1979-06-28	4	90,1463	782,792	90,2469	782,900	89,3429	778,424
	5	90,1699	782,936	90,2711	783,023	–	–
	6	90,1895	782,986	90,2692	782,999	–	–
	7	90,1896	782,990	90,2910	783,051	–	–
	8	90,1650	782,826	90,2672	782,909	–	–
	9	90,1409	782,797	90,2473	782,956	–	–
1979-09-06	4	–	–	–	–	89,3996	778,768
	5	–	–	–	–	89,4222	778,871
	6	–	–	–	–	89,4444	778,990
	7	–	–	–	–	89,4439	779,020
	8	–	–	–	–	89,4190	778,878
	9	–	–	–	–	89,3997	778,782
1981-01-15	4	90,2039	783,110	90,3052	783,221	89,4010	778,671
	5	90,2275	783,254	90,3294	783,319	89,4237	778,814
	6	90,2471	783,306	90,3274	783,322	–	–
	7	90,2472	783,310	90,3492	783,375	89,4453	778,920
	8	90,2226	783,166	90,3254	783,369	89,4204	778,826
	9	90,1985	783,075	90,3065	783,275	89,4011	778,730
1982-05-07	4	90,2218	783,308	–	–	89,4189	778,870
	5	90,2454	783,408	90,3473	783,515	89,4416	778,967
	6	90,2651	783,458	90,3453	783,515	89,4637	779,113
	7	90,2652	783,463	90,3671	783,615	89,4632	779,114
	8	90,2406	783,368	–	–	89,4384	778,974
	9	90,2164	783,227	–	–	89,4190	778,925
1982-08-05	4	–	–	–	–	–	–
	5	–	–	–	–	–	–
	6	90,2518	783,341	–	–	89,4510	778,997
	7	90,2519	783,344	–	–	89,4505	778,999
	8	–	–	–	–	89,4256	778,858
	9	90,2031	783,108	–	–	–	–
1982-09-23	4	90,1143	782,663	–	–	89,3110	778,222
	5	–	–	90,2392	782,816	89,3337	778,297
	6	90,1575	782,830	90,2373	782,729	89,3558	778,441
	7	90,1577	782,359	90,2591	782,772	89,3553	778,467
	8	90,1331	782,692	90,2353	782,723	89,3305	778,276
	9	90,1089	782,600	90,2164	782,130	89,3111	778,278
1984-03-01	4	90,2248	783,016	90,3260	783,607	89,4219	778,698
	5	90,2484	783,739	90,3502	783,704	89,4445	778,133
	6	90,2680	783,265	90,3483	783,274	89,4667	779,012
	7	90,2681	783,695	90,3701	783,851	89,4662	779,015
	8	90,2435	783,602	90,3463	783,712	89,4413	778,490
	9	90,2194	783,124	90,3273	783,617	89,4220	777,825
1984-05-01	4	90,1859	783,242	90,2876	783,732	89,3834	779,182
	5	–	–	90,3118	783,830	89,4060	779,283
	6	90,2292	783,606	90,3095	783,449	89,4282	779,405
	7	90,2293	783,822	90,3317	783,977	89,4277	779,383
	8	–	–	90,3079	783,836	89,4028	779,289
	9	90,1805	783,202	90,2889	783,742	89,3834	779,218

Для построения годографов и оценки линейных трендов времени пробега продольной волны на трассах Yucca – ZRN, Yucca – VOS и Yucca – CHK использовалась методика и результаты исследований, опубликованные авторами в предыдущих работах [16–18]. При построении локального годографа использовались параметры времени пробега волны P для каждого из НУПов «Ожерелья» и эпицентральное расстояние Δ° для построения графика зависимости $t_{p1} = F(\Delta°) = k{\cdot}\Delta°+b$, полученные методом линейной регрессии, где k и b – произвольные константы. При оценке тренда δt в миллисекундах за год вместо эпицентрального расстояния использовалось время взрыва в календарном времени [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ

По приведенным в таблицах значениям t_{p1} БСГ ГО «Боровое» построены сводные графики.

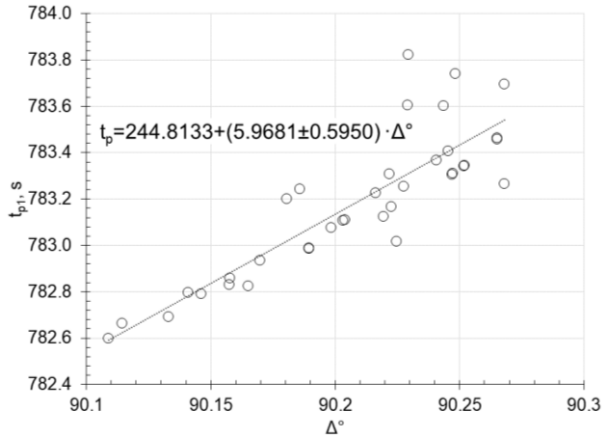


Рисунок 3. Локальный годограф для ПЯВ Yucca – периферийный пункт Зеренда подсистемы «Ожерелье» геофизической обсерватории «Боровое»

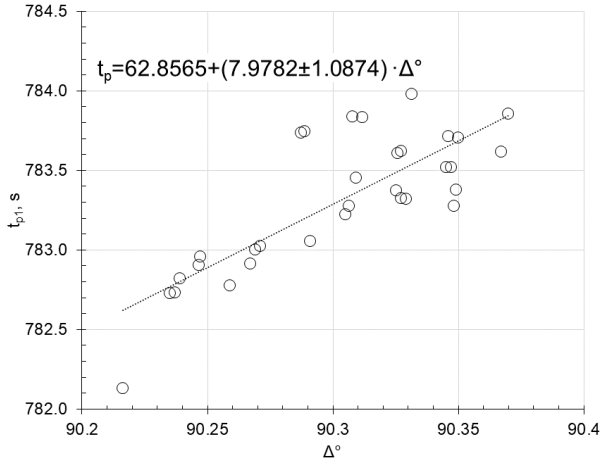


Рисунок 4. Локальный годограф для ПЯВ Yucca – периферийный пункт Восточное подсистемы «Ожерелье» геофизической обсерватории «Боровое»

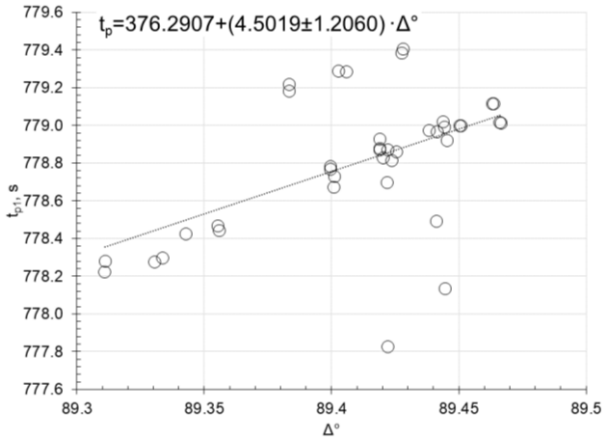


Рисунок 5. Локальный годограф для ПЯВ Yucca – периферийный пункт Чкалово подсистемы «Ожерелье» геофизической обсерватории «Боровое»

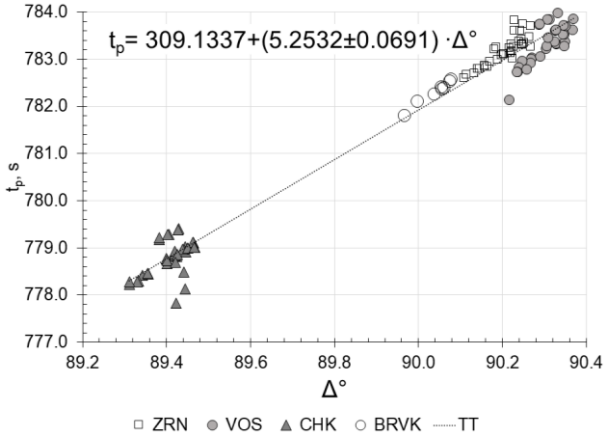


Рисунок 6. Локальный годограф для ПЯВ Yucca – геофизическая обсерватория «Боровое»

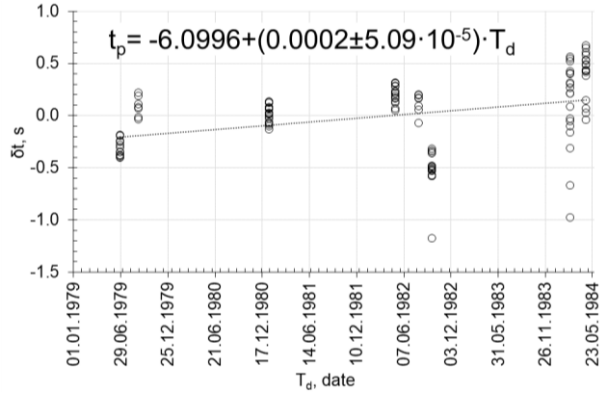


Рисунок 7. Линейный тренд во времени для всех значений времен пробега продольных волн для ПЯВ Yucca – геофизическая обсерватория «Боровое»

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подготовлены таблицы времен пробега волны P для трассы площадка Yucca – периферийные пункты подсистемы «Ожерелье» геофизической обсерватории «Боровое» (по пунктам Зеренда, Восточное и Чкалово). Построен локальный годограф, который удовлетворяет уравнению:

t_p (сек) = 309.8116+(5.2455±0.0709)·Δ°,
где Δ° – расстояние в градусах.

Yucca – Зеренда (ZRN)

t_p (сек) = 376,2907 + (4,5019±1,2060) ·Δ°,
эффективная скорость V_p=4,50 км/с.

Yucca – Восточное (VOS)

t_p (сек) = 62,8565 + (7,9782±1,0874) ·Δ°,
эффективная скорость V_p=7,98 км/с.

Yucca – Чкалово (CHK)

t_p (сек) = 244,8133 + (5,9681±0,5950) ·Δ°,
эффективная скорость V_p=5,97 км/с.

Yucca – ГО Боровое

t_p= 309,1337+(5,2532±0,0691) ·Δ°,
эффективная скорость V_p=5,25 км/с.

При оценке линейного тренда времени пробега продольной волны мы получили относительные флуктуации времени пробега (δt), где T_d – время в календарном времени (ДД.ММ.ГГГГ):

Yucca – ГО Боровое

δt (сек) = −6,0996+(0,0002±5,09·10^{-5}) ·T_d.

Наличие слабого тренда во времени свидетельствует о возможной анизотропии скоростей, связанной с ротацией внутриземных оболочек, таких как ядро, и эволюции Земли. Этот вывод подтверждает существующую мозаичность строения мантии и ядра Земли, доказанной в работах наших коллег [19–21].

Значения постоянной в уравнении тренда для трассы Yucca – ZRN от Yucca – VOS отличается в основном из-за того, что запись взрывов на некоторых НУПах отсутствует. Поскольку наибольшее число записей сейсмограмм на периферийном пункте Чкалово 30, а наименьшее у пункта Восточное 16. Поэтому наиболее близкие значения скорости продольных волн к средней для трассы Yucca-Боровое получилась у пункта Чкалово.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят сотрудника Института динамики геосфер РАН Л.Д. Годунову и Т.В. Челюбееву за постоянное внимание и помощь при выполнении данного исследования. Работа выполнена в рамках государственного задания Научной станции РАН в г. Бишкеке 1021052806454-2-1.5.1.

ЛИТЕРАТУРА

1. ISTC Site. Kazakhstan Seismic Monitoring System #K-1049 30.06.2003 (2021). Avaliable at https://www.istc.int/en/project/40F48AFADCECF322C3256D550041404E#
2. Михайлова Н.Н., Комаров И.И., Синева З.И., Соколова И.Н. Казахстанский центр сбора и обработки специальной сейсмической информации: функции, задачи, система телекоммуникаций, базы данных // Вестник НЯЦ РК. – 2001. – Вып. 2. – С. 21– 26.
3. Kopnichev Y.F., Sokolova I.N., Sokolov K.N. Spatio-temporal variations in the structure of the attenuation field of the S-wave in the region of Nevada nuclear test site // Izv. Phys. Solid Earth. – 2013. – Vol. 49. – pp. 786–795. https://doi.org/10.1134/S1069351313060086

4. Pyle M.L., Myers S.C., Walter W.R., Smith K.D. Accurate Local Event Locations in Rock Valley, Nevada, Using a Bayesian Multiple-Event Method // Bull. Seismol. Soc. Am. – 2015. – Vol. 105. – pp. 706–718. https://doi.org/10.1785/0120140251
5. Liverman J.L. Nevada Test Site. Nye County, Nevada. Final Environmental Impact Statement. – 1977. https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/09/362/9362842.pdf
6. Sinnock S. Geology of the Nevada test site and nearby areas, southern Nevada. Sandia Report. SAND82-2207. – 1982. – 59 p.
7. Asch T. H., Sweetkind D., Burton B. L., Wallin E. L. Detailed geophysical fault characterization in Yucca Flat, Nevada Test Site, Nevada, U.S. Geol. Surv. Open-File Rept. 2008-1346. – 2009. – 64 pp.
8. Bekbulatova D., Mikhailova N., Sokolova I. An V. 70-years contribution of "Borovoye" Geophysical Observatory into nuclear // Science and Technology Conference. – 2021. – P2.5-181. Avaliable at https://conferences.ctbto.org/event/7/contributions/1010/
9. Ан В.А., Каазик П.Б., Непеина К.С., Челюбеева Т.В. Системы группирования «Ожерелье» геофизической обсерватории «Боровое» // Вестник НЯЦ РК. – 2018. – Вып. 2. – С. 27–31
10. An V., Nepeina K. Pahute Test Site Travel-times from Seismic Arrays "Ozherelye" of Geophysical Observatory "Borovoye" / Open source Dataset. ISC Seismological Dataset Repository. – 2019. https://doi.org/10.31905/QURKZNN1
11. Pasyanos M.E., Chiang A. Report for Department of State (DoS) V-Fund Project Tying Moment Tensor Solutions to Explosive Yield. United States: N. p. – 2020. https://doi.org/10.2172/1638008
12. An V.A., Ovtchinnikov V.M., Kaazik P.B., Adushkin V. V., Sokolova I.N., Aleschenko I.B., Mikhailova N.N., Kim W.-Y., Richards P.G., Patton H.J., Scott Phillips W., Randall G., Baker D. A digital seismogram archive of nuclear explosion signals, recorded at the Borovoye Geophysical Observatory, Kazakhstan, from 1966 to 1996 // GeoResJ. – 2015. – No. 6. – pp. 141–163. https://doi.org/10.1016/j.grj.2015.02.014
13. Woods B.B., Harkrider D.G. Determining surface-wave magnitudes from regional Nevada Test Site data // Geophys. J. Int. – 1995. – Vol. 120. – pp. 474–498. https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.1995.tb01833.x
14. Springer D.I. Seismic source summary for all U. S. below-surface nuclear explosions / D.I. Springer, G.F. Pawloski, J.L. Ricca, R.F. Rohrer, D.K. Smith // Bull. Seism. Soc. Am., 2002. – Vol. 92, No. 5. – P. 1808–1840. https://doi.org/10.1785/0120010194
15. Grasso D.N. GIS surface effects archive of underground nuclear detonations conducted at Yucca Flat and Pahute Mesa, Nevada Test Site, Nevada / Las Vegas, NV. – 2001. – 34 pp. https://doi.org/10.2172/788834
16. Ан В.А., Каазик П.Б., Челюбеева Т.В. Годографы геофизической обсерватории «Боровое» по подземным ядерным испытаниям // Вестник НЯЦ РК. – 2016. – Вып. 2. – С. 90–95.
17. Ан В.А., Михайлова Н.Н., Годунова Л.Д., Каазик П.Б., Овчинников В.М. Изменения времени пробега продольной сейсмической волны в календарном времени // Вестник НЯЦ РК. – 2005. – Вып. 2. – С. 41–45.
18. Nepeina K.S., An V. Travel time curves and isochron maps from the Borovoye digital archive for the Nevada and Semipalatinsk Nuclear Test Sites // Results Geophys. Sci. – 2021. – No. 6. – 100014. https://doi.org/10.1016/j.ringps.2021.100014
19. Krasnoshchekov D.N., Kaazik P.B., Ovtchinnikov V.M. Seismological evidence for mosaic structure of the surface of the Earth's inner core // Nature. – 2005. – Vol. 435. – pp. 483–487. https://doi.org/10.1038/nature03613
20. Krasnoshchekov D., Kaazik P., Kozlovskaya E., Ovtchinnikov V. Seismic Structures in the Earth's Inner Core Below Southeastern Asia // Pure Appl. Geophys. – 2016. – Vol. 173. – pp. 1575–1591. https://doi.org/10.1007/s00024-015-1207-6
21. Ovtchinnikov V.M., Kaazik P.B., Krasnoshchekov D.N. Weak velocity anomaly in the Earth's outer core from seismic data // Izv. Phys. Solid Earth. – 2012. – Vol. 48. – pp. 211–221. https://doi.org/10.1134/S1069351312020036

REFERENCES

1. ISTC Site. Kazakhstan Seismic Monitoring System #K-1049 30.06.2003 (2021). Avaliable at https://www.istc.int/en/project/40F48AFADCECF322C3256D550041404E#
2. Mikhaylova N.N., Komarov I.I., Sineva Z.I., Sokolova I.N. Kazakhstanskiy tsentr sbora i obrabotki spetsial'noy seysmicheskoy informatsii: funktsii, zadachi, sistema telekommunikatsiy, bazy dannykh // Vestnik NYaTs RK. – 2001. – Issue. 2. – P. 21– 26.
3. Kopnichev Y.F., Sokolova I.N., Sokolov K.N. Spatio-temporal variations in the structure of the attenuation field of the S-wave in the region of Nevada nuclear test site // Izv. Phys. Solid Earth. – 2013. – Vol. 49. – pp. 786–795. https://doi.org/10.1134/S1069351313060086
4. Pyle M.L., Myers S.C., Walter W.R., Smith K.D. Accurate Local Event Locations in Rock Valley, Nevada, Using a Bayesian Multiple-Event Method // Bull. Seismol. Soc. Am. – 2015. – Vol. 105. – pp. 706–718. https://doi.org/10.1785/0120140251
5. Liverman J.L. Nevada Test Site. Nye County, Nevada. Final Environmental Impact Statement. – 1977. https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/09/362/9362842.pdf
6. Sinnock S. Geology of the Nevada test site and nearby areas, southern Nevada. Sandia Report. SAND82-2207. – 1982. – 59 p.
7. Asch T. H., Sweetkind D., Burton B. L., Wallin E. L. Detailed geophysical fault characterization in Yucca Flat, Nevada Test Site, Nevada, U.S. Geol. Surv. Open-File Rept. 2008-1346. – 2009. – 64 pp.
8. Bekbulatova D., Mikhailova N., Sokolova I. An V. 70-years contribution of "Borovoye" Geophysical Observatory into nuclear // Science and Technology Conference. – 2021. – P2.5-181. Avaliable at https://conferences.ctbto.org/event/7/contributions/1010/
9. An V.A., Kaazik P.B., Nepeina K.S., Chelyubeeva T.V. Sistemy gruppirovaniya «Ozherel'e» geofizicheskoy observatorii «Borovoe» // Vestnik NYaTs RK. – 2018. – Issue 2. – P. 27–31
10. An V., Nepeina K. Pahute Test Site Travel-times from Seismic Arrays "Ozherelye" of Geophysical Observatory "Borovoye" / Open source Dataset. ISC Seismological Dataset Repository. – 2019. https://doi.org/10.31905/QURKZNN1

11. Pasyanos M.E., Chiang A. Report for Department of State (DoS) V-Fund Project Tying Moment Tensor Solutions to Explosive Yield. United States: N. p. – 2020. https://doi.org/10.2172/1638008
12. An V.A., Ovtchinnikov V.M., Kaazik P.B., Adushkin V. V., Sokolova I.N., Aleschenko I.B., Mikhailova N.N., Kim W.-Y., Richards P.G., Patton H.J., Scott Phillips W., Randall G., Baker D. A digital seismogram archive of nuclear explosion signals, recorded at the Borovoye Geophysical Observatory, Kazakhstan, from 1966 to 1996 // GeoResJ. – 2015. – No. 6. – pp. 141–163. https://doi.org/10.1016/j.grj.2015.02.014
13. Woods B.B., Harkrider D.G. Determining surface-wave magnitudes from regional Nevada Test Site data // Geophys. J. Int. – 1995. – Vol. 120. – pp. 474–498. https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.1995.tb01833.x
14. Springer D.I. Seismic source summary for all U. S. below-surface nuclear explosions / D.I. Springer, G.F. Pawloski, J.L. Ricca, R.F. Rohrer, D.K. Smith // Bull. Seism. Soc. Am., 2002. – Vol. 92, No. 5. – P. 1808–1840. https://doi.org/10.1785/0120010194
15. Grasso D.N. GIS surface effects archive of underground nuclear detonations conducted at Yucca Flat and Pahute Mesa, Nevada Test Site, Nevada / Las Vegas, NV. – 2001. – 34 pp. https://doi.org/10.2172/788834
16. An V.A., Kaazik P.B., Chelyubeeva T.V. Godografy geofizicheskoy observatorii «Borovoe» po podzemnym yadernym ispytaniyam // Vestnik NYaTs RK. – 2016. – Issue 2. – P. 90–95.
17. An V.A., Mikhaylova N.N., Godunova L.D., Kaazik P.B., Ovchinnikov V.M. Izmeneniya vremeni probega prodol'noy seysmicheskoy volny v kalendarnom vremeni // Vestnik NYaTs RK. – 2005. – Issue 2. – P. 41–45.
18. Nepeina K.S., An V. Travel time curves and isochron maps from the Borovoye digital archive for the Nevada and Semipalatinsk Nuclear Test Sites // Results Geophys. Sci. – 2021. – No. 6. – 100014. https://doi.org/10.1016/j.ringps.2021.100014
19. Krasnoshchekov D.N., Kaazik P.B., Ovtchinnikov V.M. Seismological evidence for mosaic structure of the surface of the Earth's inner core // Nature. – 2005. – Vol. 435. – pp. 483–487. https://doi.org/10.1038/nature03613
20. Krasnoshchekov D., Kaazik P., Kozlovskaya E., Ovtchinnikov V. Seismic Structures in the Earth's Inner Core Below Southeastern Asia // Pure Appl. Geophys. – 2016. – Vol. 173. – pp. 1575–1591. https://doi.org/ 10.1007/s00024-015-1207-6
21. Ovtchinnikov V.M., Kaazik P.B., Krasnoshchekov D.N. Weak velocity anomaly in the Earth's outer core from seismic data // Izv. Phys. Solid Earth. – 2012. – Vol. 48. – pp. 211–221. https://doi.org/10.1134/S1069351312020036

ЮККА (НЕВАДА СЫНАУ АЛАҢЫ) ҮШІН ЖҮРГІЗУ УАҚЫТЫНЫҢ ҚИССІКТЕРІ – «АЛҚА» СЕЙСМИКАЛЫҚ МАССИВТЕРІ («БОРОВОЕ» ГЕОФИЗИКАЛЫҚ ОБСЕРВАТОРИЯСЫ)

К.С. Непеина[1)], В.А. Ан[2)]

[1)] Бішкек қаласындағы РҒА ғылыми станциясы, Бішкек, Қырғызстан
[2)] Садовский РҒА Геосфералар динамикасы институты, Мәскеу, Ресей

Мақалада 1979–1984 жылдар аралығындағы Юкка Флат (Невада сынақ алаңы НТС) 8 жарылыс үшін бойлық толқындардың жүру уақыттары қарастырылады. магнитудасы mb = 4,9–5,9. Жол жүру уақыты Геосфералар динамикасы институтының мұрағатындағы сейсмограммаларды қайта қарау нәтижесінде алынды. М.А. Садовский «Бурабай» геофизикалық обсерваториясының (ГО) сейсмикалық топтастырудың ірі базалық жүйесінің (БСГ) Зеренді, Восточное, Чкалово шеткі нүктелерінің «Ожерель» ішкі жүйесі үшін. Бұл жүйе Қазақстан аумағында 1979 жылдан бері жұмыс істеп келеді. Невада полигонының (НТС) Юкка алаңындағы жер асты ядролық жарылыстарын тіркеу мысалын пайдалана отырып, 89,3110°–90,3701° эпицентрлік қашықтық диапазонында бойлық толқынның жүру уақытының жергілікті годографтары мен сызықтық тенденциялары зерттеледі. P-толқынының жылдамдықтары Юкка-Ожерелье жолдары мен шеткі нүктелер үшін бағаланады.

Түйін сөздер: *P толқыны, жылдамдық, саяхат уақыты, НТС, Орталық Азия.*

TRAVEL TIME CURVES FOR YUCCA TEST SITE (NEVADA TEST SITE) – SEISMIC ARRAYS «OZHEREL'E» (GEOPHYSICAL OBSERVATORY «BOROVOYE»)

K.S. Nepeina[1)], V.A. An[2)]

[1)] Бішкек қаласындағы РҒА ғылыми станциясы, Бішкек, Қырғызстан
[2)] Садовский РҒА Геосфералар динамикасы институты, Мәскеу, Ресей

This paper presents the travel times of P waves for 8 Yucca Flat (Nevada Test Site NTS) explosions from 1979 to 1984, with magnitudes m_b = 4.9–5.9. Travel times were obtained by revising seismograms from the archives Sadovsky Institute of Geosphere Dynamics for the subsystem "Ozherel'e" (Necklace) of peripheral points Zerenda, Vostochniy, Chkalovo of the large-base seismic array system (SAS) of the geophysical observatory Borovoye. This system has been operating since 1979 on the territory of Kazakhstan. By the example of registration of underground nuclear explosions at the Yucca site of the Nevada Test Site (NTS), local travel time curves and linear trends in the P wave travel time in the range of epicentral distances 89.3110°–90.3701° are investigated. We estimate of the velocities of effective P waves for the Yucca-"Ozherel'e" and peripheral points.

Keywords: *P-wave, velocity, travel-time, NTS, Central Asia*.

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-4-82-93
УДК 550.342.001

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕЙСМИЧЕСКИХ И ИНФРАЗВУКОВЫХ ШУМОВ ПО ДАННЫМ СТАНЦИЙ СЕТИ МОНИТОРИНГА НАЦИОНАЛЬНОГО ЯДЕРНОГО ЦЕНТРА РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Ю.А. Смирнов, А.А. Смирнов, Н.Н. Михайлова

Филиал «Институт геофизических исследований» РГП Н ЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

E-mail для контактов: yu.smirnov@kndc.kz

По волновым формам станций сети НЯЦ РК с помощью программного обеспечения PQLX рассчитаны спектральные характеристики сейсмического и инфразвукового шума. Результаты расчетов сопоставлены с моделями сейсмического шума Петерсона и инфразвукового шума Брауна. Проведен анализ суточных и сезонных вариаций шума. Особое внимание уделено закономерностям изменения уровня в области микросейсмического максимума. Наблюденные особенности хорошо объясняются положением и динамикой источников микросейсм и микробаром, расположенных в Северной Атлантике.

Ключевые слова: *сейсмический и инфразвуковой шум, спектральная плотность, микросейсмы, микробаромы, уровень, вариации.*

ВВЕДЕНИЕ

Сеть станций мониторинга Национального ядерного центра Республики Казахстан (НЯЦ РК) является сравнительно новой сетью, созданной Институтом геофизических исследований НЯЦ РК в сотрудничестве с рядом международных и зарубежных организаций за последние менее чем три десятилетия. Ее основу составили станции, расположенные на территории Казахстана и входящие ранее в Службу спецконтроля Министерства обороны СССР, а также в спецсектор ИФЗ АН СССР, занимавшиеся задачами мониторинга ядерных испытаний. Толчком к созданию сети в Национальном ядерном центре РК явились подписание в 1996 г. и ратификация в 2001г. Договора о всеобъемлющим запрещением ядерных испытаний (ДВЗЯИ) и заключение ряда международных соглашений. В соответствии с этими документами в Казахстане должны были быть созданы объекты, входящие в состав Международных систем мониторинга для контроля выполнения ДВЗЯИ. За достаточно небольшой период 1999–2016 гг. в Казахстане построены и введены в эксплуатацию современные цифровые сейсмические и инфразвуковые станции, с 1999 г. начал функционировать Центр сбора и обработки специальной сейсмической информации, выполняющий функции Казахстанского национального центра данных в Международной системе мониторинга ДВЗЯИ.

Сеть НЯЦ РК имеет ряд особенностей.

− Станции сети НЯЦ РК создавались в местах независимо от уровня сейсмичности площадки, но главным требованием являлось то, чтобы место расположения площадки было тихим с точки зрения сейсмических шумов. Большая часть станций расположена в считавшихся ранее асейсмичными районах по периметру всего Казахстана.

− Станции сети НЯЦ РК в основном представлены сейсмическими группами, включающими от 10 до 21 элементов в каждой. В составе сейсмических групп, как правило, имеется одна широкополосная трехкомпонентная станция и 9–20 однокомпонентных станций (вертикальные каналы).

− Спецификой сети мониторинга НЯЦ РК является и то, что в состав этой сети входят не только сейсмические, но и инфразвуковые станции, что позволяет расширить круг регистрируемых событий, повысить достоверность распознавания их природы, улучшить точность локации источников.

Сеть станций НЯЦ РК является казахстанским сегментом глобальной системы контроля за ядерными испытаниями. Ее данные передаются в ряд международных центров данных, таких, как IDC, ISC, EMSC, IRIS/DMC. Практика показала, что сейсмические станции Казахстана достаточно высокочувствительны как в региональном, так и глобальном мониторинге.

Одним из важнейших критериев чувствительности сейсмических станций мониторинга является уровень сейсмического шума. Его исследования проводятся на разных этапах создания и работы станций. Так для выбора площадок под строительство новых станций, обоснования апертуры сейсмических групп обязательно изучаются сейсмические шумы. Примером такой работы может быть изучение шумов для станции AS057-Боровое [1]. Во время эксплуатации станций для повышения эффективности обработки сейсмических данных также проводятся исследования модели шума и его вариаций. Мониторинг характеристик шума позволяет отслеживать изменяющуюся обстановку в районе станций, что может помочь в выявлении новых источников шумов вблизи станций, например, связанных с работой каких-либо промышленных производств и т.д. Можно также отметить такой важный аспект изучения шума, как контроль работы регистрирующих каналов. Систематическая оценка параметров шума является инструмен-

том выявления любых существенных изменений в параметрах аппаратуры.

Низкий уровень сейсмического шума прямо связан с эффективной чувствительностью станции, с её способностью обнаружения слабых сейсмических сигналов, а также точностью определения параметров источников. Для инфразвуковых станций в факторах, определяющих их эффективность, есть существенное отличие от сейсмических станций. Большое влияние на два основных аспекта эффективности инфразвуковой сети оказывает изменение атмосферных параметров. Первый связан с наличием волноводов для инфразвуковых фаз, который влияет на чувствительность станции. Он определяется, в основном, высотными профилями горизонтальных компонент скорости ветра и температуры в тропосфере и стратосфере. Карты чувствительности инфразвуковых сетей доступны в литературных источниках, например, [2]. Вторым аспектом эффективности является точность локализации эпицентров событий. Точность локализации существенно зависит от точности определения двух параметров – фазовых скоростей и баказимутов сигналов, точность оценки которых также зависит от параметров атмосферы. Для учета влияния изменения параметров атмосферы на точность локализации предложено использовать Байесовский подход, основанный на учете при локализации априорных данных о распределении ошибок определения баказимутов и фазовых скоростей – приоров. На практике рассчитываются предварительные карты значений приоров в зависимости от эпицентрального расстояния и баказимута.

Ранее для сейсмических станций НЯЦ РК уже проводились исследования динамических характеристик шумов [3, 4]. В данной работе проведено исследование спектральных моделей шума для более широкого круга сейсмических станций и с применением другой методики. Изучение инфразвуковых шумов по станциям НЯЦ РК проведено впервые.

1. Характеристика сети сейсмических и инфразвуковых станций НЯЦ РК.

Сеть сейсмических станций НЯЦ РК представлена станциями, часть которых входит в различные глобальные сети, а часть относится только к НЯЦ РК. Независимо от принадлежности станций разным сетям все данные в непрерывном режиме поступают в Центр данных в г. Алматы (KNDC), где архивируются и обрабатываются. Всего в настоящее время в составе сейсмической сети функционируют 5 сейсмических групп и 8 трехкомпонентных станций.

На рисунке 1 показана схема расположения станций на территории Казахстана.

В Международную сеть мониторинга (МСМ) ОДВЗЯИ входят сейсмические группы Маканчи (MKAR) – первичная станция МСМ, Боровое (BVAR) – вспомогательная станция МСМ, Курчатов-Крест (KURK) – вспомогательная станция МСМ; трехкомпонентная сейсмическая станция Актюбинск (АКТО) – вспомогательная станция МСМ. В международную сеть станций AFTAC (Агентство прикладных технологий воздушных сил США) входят сейсмические группы Акбулак (ABKAR) и Каратау (KKAR). Сейсмические группы имеют различную конфигурацию и апертуру [5]. Так, конфигурация четырех групп (Маканчи, Боровое, Каратау, Акбулак) представляет собой условно две концентрические окружности с размещенными вдоль них девятью элементами (вертикальные сейсмометры) и центральный элемент (трехкомпонентный сейсмометр). Апертура их составляет 3–4 км. Это, так называемые, малоапертурные сейсмические группы (рисунок 2, а). Сейсмическая группа Курчатов-Крест [5] имеет конфигурацию в виде двух взаимно ортогональных профилей с 21 размещенными элементами (20 вертикальных сейсмометров, 1 центральный – трехкомпонентный сейсмометр) (рисунок 2, б). Апертура группы составляет 22,5 км.

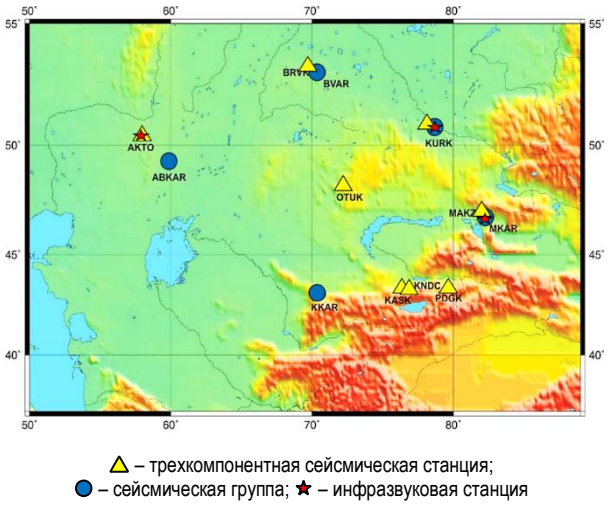
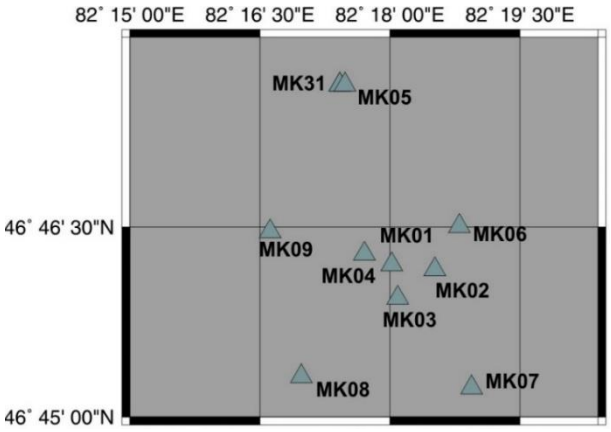


Рисунок 1. Схема расположения сейсмических и инфразвуковых станций РГП ИГИ

В глобальную сеть наблюдений IRIS (международный консорциум сейсмологических институтов) входят три трехкомпонентные станции – Боровое (BORK), Курчатов (KURK), Маканчи (MAKZ). К сети НЯЦ РК относятся трехкомпонентные станции KNDC, Подгорное (PDGK), Ортау (OTUK), Каскелен (KASK). В таблице 1 приведены некоторые характеристики установленного на станциях оборудования.

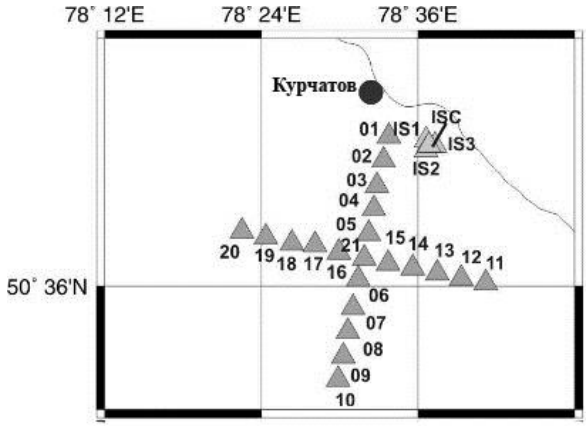
Сеть инфразвуковых станций НЯЦ РК представлена тремя инфразвуковыми группами.

В соответствии с ДВЗЯИ в Казахстане было предусмотрено строительство одной инфразвуковой станции МСМ (IS31-Актюбинск). Станция построена и начала передавать данные в 2001 г. Она расположена в районе поселка Тассай Хромтауского района Актюбинской области. В архиве Казахстанского национального центра данных (KNDC) хранятся данные станции, начиная с декабря 2003 г.



МК01–МК09 – элементы с однокомпонентными вертикальными сейсмометрами, МК31 – трехкомпонентный сейсмометр

а)



01–20 – элементы с однокомпонентными вертикальными сейсмометрами; 21 – трехкомпонентный сейсмометр

б)

Рисунок 2. Конфигурация сейсмических групп Маканчи (а) и Курчатов-Крест (б)

Таблица 1. Сейсмические станции сети НЯЦ РК и типы установленного на них оборудования

Станция и принадлежность к сети	Код	Тип станции	Тип сейсмометра	Условия установки
Маканчи (IMS)	MKAR (PS23) MK 31 MK01-MK09	сейсмическая группа трехкомпонентная однокомпонентные вертикальные	CMG-3TB GS21	скважина 61 м скважины 31 м
Маканчи (IRIS/GSN)	MAKZ	трехкомпонентная	STS-2	штольня
Курчатов (IMS)	KUR (ASO 58) KURBB KUR01-KUR20	сейсмическая группа трехкомпонентная однокомпонентные вертикальные	CMG-3TB CMG-3V	скважина 52 м скважины 26–52 м
Курчатов (IRIS/IDA)	KURK	трехкомпонентная	STS-1, STS-2 STS-5A, STS-6	до 1.09.2019 г. шахта 25 м с 1.09.2019 г. скважина 41 м
Акбулак (AFTAC)	ABKAR AB31 AB01-09	сейсмическая группа трехкомпонентная однокомпонентные вертикальные	KS 54000 GS 21	скважины 80 м
Боровое (IMS)	BVAR BVA0 BVA1-9	сейсмическая группа трехкомпонентная однокомпонентные вертикальные	CMG-3TB GS 21	скважина 62 м скважины 30–53 м
Каратау (AFTAC)	KKAR KK31 KK01-09	сейсмическая группа трехкомпонентная однокомпонентные вертикальные	CMG-3TB GS 21	скважина 60 м скважины 50 м
Актюбинск (IMS)	AKTO	трехкомпонентная	CMG-3TB	скважина 65 м
Боровое (IRIS/IDA)	BORK	трехкомпонентная	STS-5A STS-6	с 22/08 2019 г. скважина 65 м
KNDC	KNDC	трехкомпонентная	CMG-3ESPC, CMG-5T	бункер, глубина 2 м
Ортау	OTUK	трехкомпонентная.	CMG-3ESPC, CMG-5T	бункер, глубина 2 м
Подгорное	PDGK	трехкомпонентная	Trillium Compact Titan 4G	бункер, глубина 0 м
Каскелен	KASK	трехкомпонентная.	CMG-5TC	бункер, глубина 1 м

В плане инфразвуковая группа IS31 «Актюбинск» представляет собой треугольник, образованный элементами H7-H9, со стороной 2 км и с центральной точкой H1, окруженной дополнительной группой элементов, выполненной в виде квадрата со стороной около 200 м (рисунок 3) [6].

До осени 2019 года для регистрации на станции использовались инфразвуковые датчики – микробарометры MB2000, которые были установлены в бункерах вместе с дигитайзерами Aubrac. Всего таких приборных сооружений было восемь. Системы H и L различались конструкциями устройств для подавления ветровых помех. Осенью 2019 года совместно с МСМ ОДВЗЯИ была проведена модернизация станции. Был добавлен еще один девятый элемент, системы подавления ветровых помех были унифицированы. В таблице 2 представлены характеристики инфразвуковых станций.

Таблица 2. Характеристики инфразвуковых станций сети НЯЦ РК

Станция	Код	Тип станции	Тип микробарометра	Условия установки
Актюбинск	IS31	инфразвуковая	MB2000 (до 2019 г.) MB-3 с осени 2019 г.	бункер 0 м
Курчатов	KURIS	инфразвуковая	MB2005	бункер 4 м
Маканчи	MKIAR	инфразвуковая	Chaparral Physics Model 25	бункер 0 м

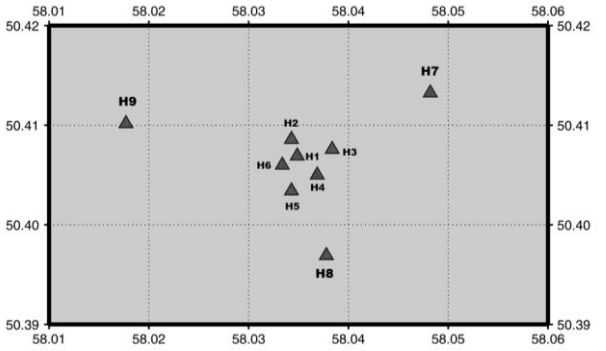


Рисунок 3. Схема размещения элементов инфразвуковой группы IS31

В 2010 году была произведена модернизация перешедшей к ИГИ НЯЦ РК от Службы специального контроля СССР инфразвуковой станции «Курчатов» [7]. По сути, была построена новая станция, не уступающая по своим возможностям станциям, входящим в состав МСМ. Впоследствии была налажена автоматическая локализация эпицентров инфразвуковых событий по данным двух казахстанских инфразвуковых групп IS31 и Курчатов и одной российской группы IS46 Залесово, расположенной в России недалеко от казахстанско-российской границы. Станция IS46 Залесово, также как и IS31 Актюбинск, входит в состав МСМ. На рисунке 4 показана схема размещения элементов инфразвуковой группы KURIS-Курчатов.

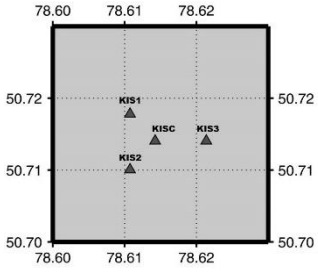


Рисунок 4. Схема размещения элементов инфразвуковой группы KURIS-Курчатов

В августе 2016 года на востоке Казахстана была открыта новая инфразвуковая группа MKIAR-Маканчи [8]. На рисунке 5 показана схема размещения элементов этой группы. Её данные также включены в автоматическую обработку мониторинговой сети. Элементы инфразвуковой группы Маканчи (MKIAR) размещены внутри периметра сейсмической группы Маканчи, превышающей её по апертуре.

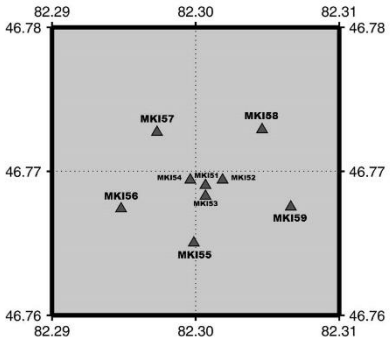


Рисунок 5. Схема размещения элементов инфразвуковой группы MKIAR-Маканчи

Геометрически группа представляет собой две концентрические окружности диаметрами около 1 км и 250 метров. Инфразвуковые датчики – микробарометры Chaparral Physics Model 25 – установлены в бункерах вместе с дигитайзерами AIM24S. Всего таких приборных сооружений девять. В плане это центральная станция MK151, вокруг нее расположены 4 станции, остальные 5 станций установлены по большому кругу (рисунок 5). Ко входам микробарометров подключены устройства подавления ветровых помех. Ветрозащитные устройства на элементах группы аналогичны 18-метровым системам, используемым в Курчатове и IS31 [6, 7].

2. Методика расчета спектральных характеристик шума

Описываемые в этой статье результаты получены при помощи программного обеспечения (ПО) PQLX [9]. По сравнению с ранее использованной методикой в работе [3], это ПО обладает следующими преимуществами:

- значительно более высокая скорость расчёта спектральных характеристик;
- возможность обрабатывать большие по продолжительности интервалы записи, что позволяет получать статистически более надёжные результаты (например, 1400 часовых отрезков в новом исследовании против 20 получасовых отрезков в старом);
- представление результатов в виде функции плотности вероятности делает необязательной предварительную отбраковку участков с записями землетрясений, так как они практически не влияют на расчет медианы выборки;
- размещение результатов в базе MySQL позволяет делать любые запросы к базе для анализа спектральных кривых по годам, месяцам, дням и часам (например, данные за ночные часы определённого года, месяца и дня);
- имеется возможность создавать проекты для любого количества станций в непрерывном интервале времени.

Кроме того, в отличие от предыдущего исследования сейсмических шумов для сейсмических групп были изучены спектральные характеристики шума не только по компонентам трехкомпонентной станции, но и по однокомпонентным элементам группы, что является важным для оценки эффективности станций при обнаружении сигналов.

ПО PQLX состоит из серверной и клиентской частей и включает в себя также средства для извлечения данных из базы и управления информацией. При наличии волновых форм и респонсов аппаратуры, PQLX сервер вычисляет статистику по трассам, проводит расчёт кривых спектральной плотности (Power Spectral Densities - PSD) и функций плотности вероятности (Probability Density Functions – PDF), помещая результаты в базу MySQL для быстрого доступа.

PQLX client используется для доступа к результатам и включает графическую оболочку, состоящую из 3-х частей:

1) *Trace Viewer:* позволяет просматривать трассы, применять фильтры и вычислять спектр.

2) *PDF Viewer:* предоставляет доступ к информации PSD и PDF в базе данных. PDF визуализируется с использованием предустановленного пользователем временного окна. Имеется встроенная возможность построения медиан, максимальных, минимальных значений и персентилей.

3) *Station Viewer:* после подключения к базе данных визуализирует статистику трасс, информацию о наличии волновых форм и PDF. Волновые формы не хранятся в базе MySQL и должны быть доступны через файловую систему или Веб-сервис.

Спектральные кривые были рассчитаны по всем сейсмическим группам Акбулак, Боровое, Каратау, Курчатов-Крест, Маканчи и трёхкомпонентным станциям MAKZ, AKTO, KNDC, OTUK и PDGK. По группам спектры изучались для вертикальных короткопериодных датчиков и для всех компонент трёхкомпонентных станций. PSD рассчитывались по данным наборами кривых спектральной плотности за месяц в окне длиной 1 час, с перекрытием 50 процентов.

Используемые нами в расчетах волновые формы были представлены в формате mini-SEED, метаданные в формате SEED RESPONSE. Результаты представлены в формате PNG и включают рассчитанные PSD, PDF и прочую сопутствующую информацию. Расчет PSD проводился в диапазоне периодов 0–183 сек. Все волновые формы и метаданные для расчетов были получены с сайта IRIS/DMC [10].

3. Результаты изучения характеристик шума по станциям НЯЦ РК.

3.1. Сравнение спектральных кривых сейсмического шума по двум методикам расчета

В работе [3] оценка спектральных характеристик шумов производилась более 15 лет назад с помощью другой методики и другого ПО. Для получения спектральной модели шума создавались выборки из отдельных отрезков сейсмических записей длиной 10 минут. В каждую выборку входило не менее 20 отрезков записей. Отдельно изучались модели дневного и ночного шума. Для анализа использовалась программа POWER, любезно предоставленная Центру данных сотрудником LDEO Вон-Янг Кимом. На вход программы подавались участки записи, свободные от землетрясений, выбранные на основании визуального контроля и анализа каталогов землетрясений мира, скорректированные за характеристики приборов. В результате расчетов отдельно для каждой станции, каждой компоненты, для дня и ночи были получены наборы спектральных кривых сейсмического шума. Для каждой выборки рассчитанных PSD находилась медиана всех спектров, которая далее считалась моделью спектра шумов для данной станции.

Сравнение спектральных кривых шума для одних и тех же станций, полученных в результате предыдущего и настоящего исследований (рисунок 6), показывает, что они хорошо согласуются между собой, т.е. новое исследование является логическим продолжением предыдущих.

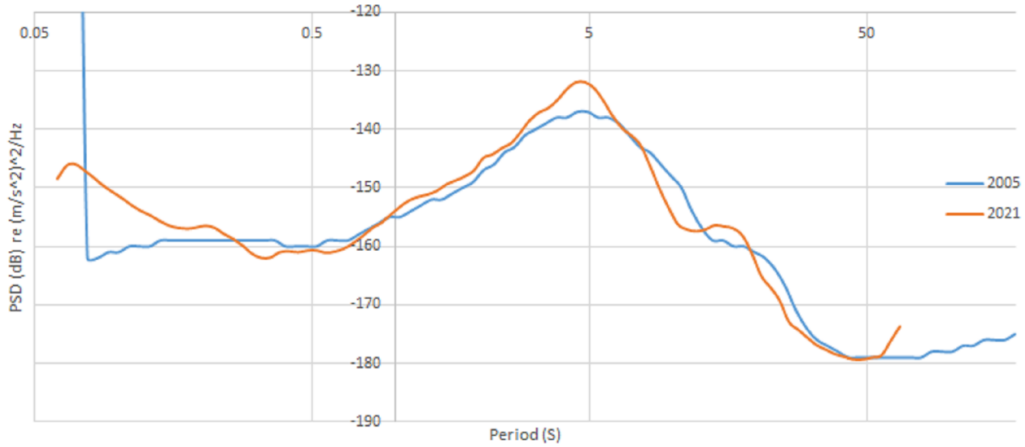


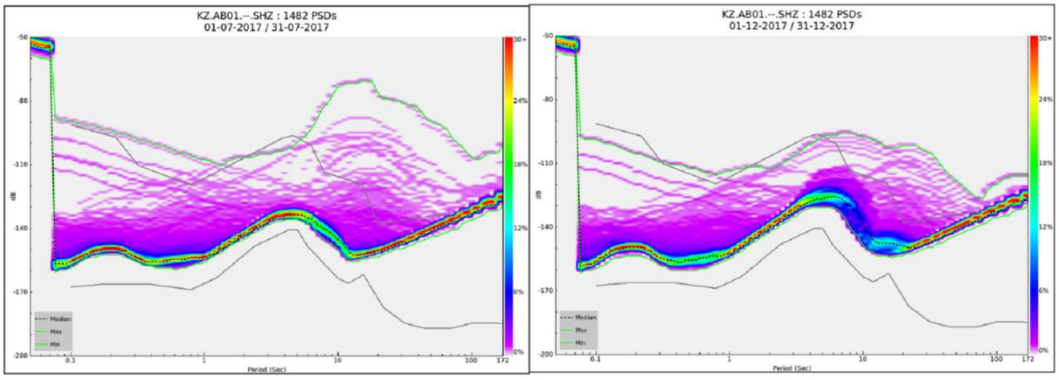
Рисунок 6. Сравнение PSD шума для вертикальной компоненты трехкомпонентного сейсмометра группы MKAR, полученных в результате исследования 2005 года и настоящего исследования

3.2. Изучение суточных и сезонных вариаций сейсмического шума.

Для всех станций рассчитывались индивидуальные почасовые графики спектральных кривых шума PSD с перекрытием в полчаса, по которым затем проводились расчеты медианы и персентилей, показанных на рисунках разным цветом. Примеры полученных для сейсмической группы Акбулак графиков представлены на рисунке 7. Расчеты произведены за два месяца 2017 года – один летний (июль 2017 года) и один зимний (декабрь 2017 года). На рисунке 7 приведены индивидуальные почасовые графики PSD шума, а также медианы для всей выборки с соответствующими персентилями для вертикального канала AB01.

Черными линиями на графиках показаны нижнеуровневая NLNM и верхнеуровневая NHNM модели Петерсона [11]. Как видно, медиана выборки спектров близка к нижнеуровневой модели на значительном диапазоне периодов, включая интервал, характерный для сигналов от близких и региональных событий.

На рисунке 8 приведен сводный график медиан спектров шума для всех сейсмических станций по волновым формам, полученным в дневное время с 01 до 13 часов GMT.



а) б)

Рисунок 7. PSD шума для вертикального короткопериодного канала AB01 группы ABKAR. Слева приведены результаты расчета по данным за июль 2017 г., справа – за декабрь 2017 г.

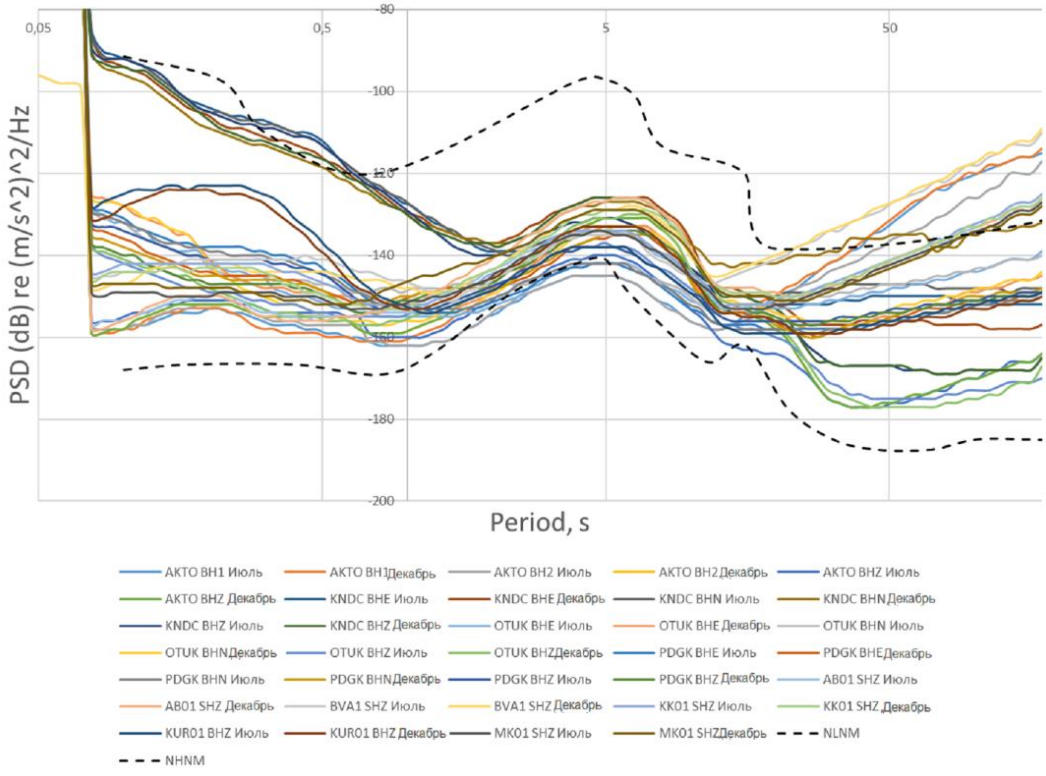


Рисунок 8. Медианы спектров шума для всех сейсмических станций по волновым формам (дневное время) для двух сезонов – лето и зима

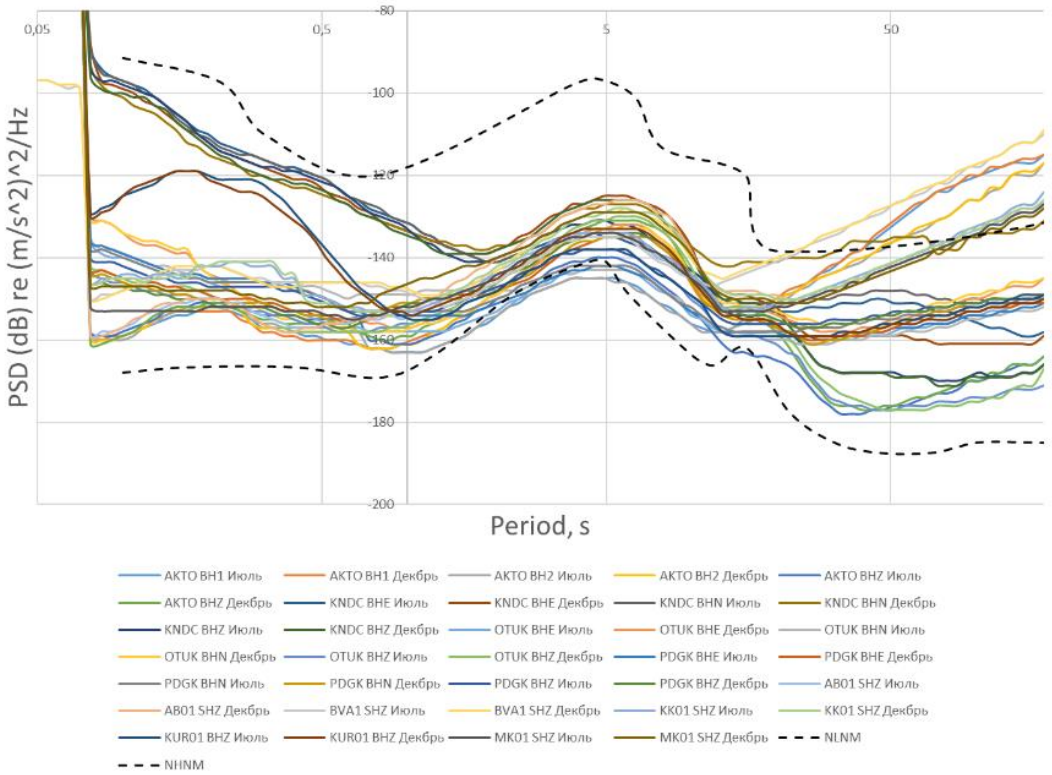


Рисунок 9. Медианы спектров шума для всех сейсмических станций по волновым формам (ночное время) для двух сезонов – лето и зима

На рисунке 9 приведен сводный график медиан спектров шума для всех сейсмических станций по волновым формам, полученным в ночное время с 13 до 01 часов GMT.

Из рисунков 8 и 9 видно, что в районе пика микросейсм на периоде ~5 с форма спектральных кривых для всех станций похожа, на более низких и более высоких периодах на разных станциях отмечаются специфические особенности. На малых периодах сильно «отскакивают» вверх кривые для всех компонент станции KNDC, установленной рядом с Центром данных в шумном месте в г. Алматы, причем в дневное время уровень шума значительно выше, чем в ночное. Высокий уровень шума наблюдается также на малых периодах по станции Курчатов-Крест, установленной невдалеке от железной дороги. Поскольку интенсивность железнодорожных перевозок не зависит от времени суток, уровень шумов в ночное время на этой станции даже превышает дневной. На всех остальных станциях дневной шум закономерно интенсивнее ночного.

В районе микросейсмического пика ~5 с амплитуды всех станций в декабре выше, чем в июле. Сравнение в этой области только спектров малоапертурных групп (Маканчи, Акбулак, Каратау, Боровое) (рисунок 10) показывает, что для однотипных станций можно выделить две характерные черты. Уровень шума в декабре в районе 5 с существенно выше, чем в июле, и в зимнее время уровень шума закономерно уменьшается от максимума на станции ABKAR до среднего на станциях KKAR и BVAR и самого низкого на MKAR. В летнее время шум на пике одинаков для ABKAR, KKAR и MKAR, самое низкое значение у BVAR.

На рисунке 11 представлен график сравнения спектрального уровня шума на разных периодах для одной из станций сети – Акбулак (AB01). Такие графики построены для всех станций сети. На них показаны уровни шума для лета и зимы, а также для каждого сезона отдельно для дня и ночи.

Сделаны выводы о количественных изменениях уровней шума в разных частотных диапазонах. Так максимальные вариации уровня шума от зимнего времени к летнему на периодах в районе микросейсмического пика (~5 с) достигают значений для станций AB01– 8,625 dB, BVA1– 7,125 dB, KK01 – 6 dB, KUR01– 6 dB, MK01 – 6,125 dB. Отмечено уменьшение диапазона вариаций шума от самых западных станций к восточным и южным.

Таким образом, изучение характеристик сейсмического шума показало, что для всех сейсмических групп есть ряд общих черт в спектральных характеристиках:

– Для всех групп на больших периодах медианное значение спектральной плотности выходит за пределы верхней модели сейсмического шума Петерсона [11];

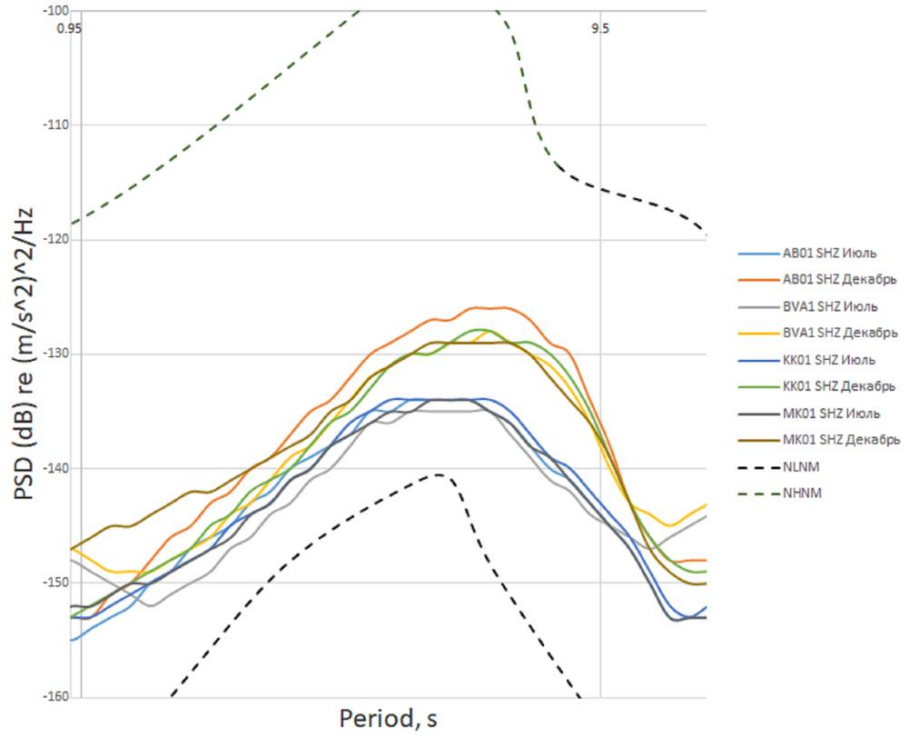


Рисунок 10. Сравнение спектров шума разных малоапертурных групп в диапазоне периодов 0,95–15 с

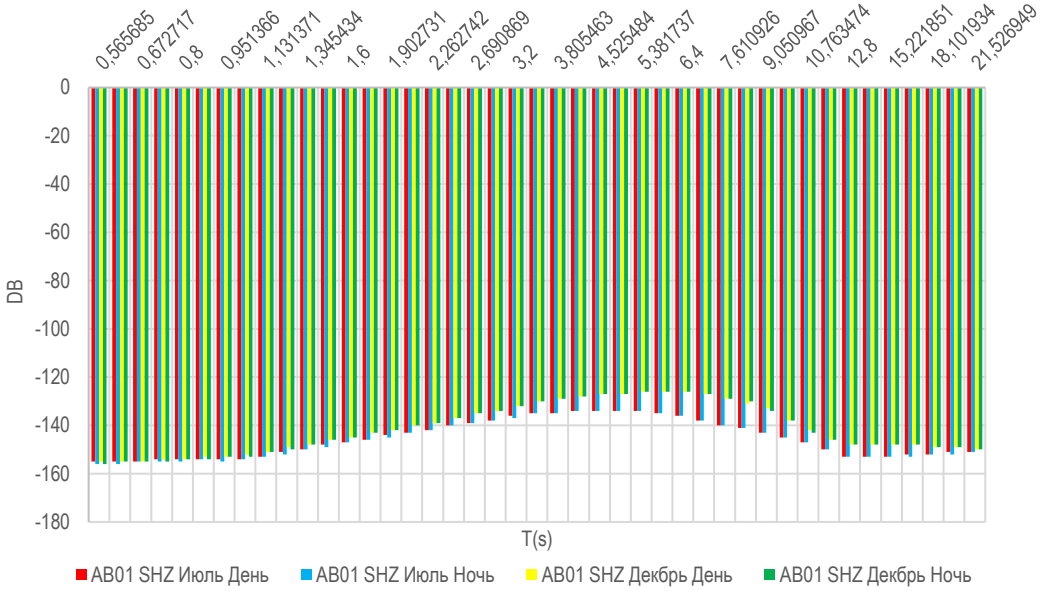


Рисунок 11. Сравнение уровней спектров сейсмических шумов летом и зимой, днём и ночью для станции Акбулак AB01

– Для всех станций в летнее время уровень шумов в районе микросейсмического пика близок к уровню нижней модели Петерсона;

– Для всех станций в зимнее время уровень шумов в районе микросейсмического пика выше уровня летнего шума;

– Абсолютный уровень сейсмического шума в микросейсмической полосе частот (0,1–0,4 Гц) понижается по мере удаления станций от основного региона источников микросейсм – Северной Атлантики;

– Для всех станций уровень шума в дневное время выше, чем в ночное время.

3.3 Оценка возможностей инфразвуковой сети на основе спектральных характеристик шума и вариаций параметров атмосферы.

Расчет спектральных кривых инфразвукового шума производился аналогично тому, как это делалось для сейсмических станций. Поскольку программное обеспечение PQLX не приспособлено по умолчанию для обработки инфразвуковых записей, была произ-

ведена соответствующая адаптация. Вместо встроенных в ПО моделей сейсмического шума Петерсона [11] были использованы модели инфразвукового шума Брауна [12].

Спектральные кривые были построены по инфразвуковым группам IS31, Курчатов и Маканчи за один летний и один зимний месяцы 2017 года. Для представления в виде PSD инфразвукового шума, рассчитывались наборы кривых спектральной плотности за месяц в окне длиной 1 час, с перекрытием 50 процентов. На рисунке 12 приведен пример спектров шумов для группы IS31.

На рисунке 13 показано сравнение медианных спектров для трех инфразвуковых групп IS31, MKIAR и KURIS, а на рисунке 14 – то же, только для ночного времени зимой.

Сравнение характеристик инфразвукового шума показало, что для всех инфразвуковых групп, как и для сейсмических, есть ряд общих черт в спектральных характеристиках:

- Для всех станций в летнее время микробарометрический пик в районе значений периодов ~5 с четко не прослеживается;
- Для всех станций в зимнее время микробарометрический пик выражен достаточно ярко;
- Для всех станций в зимнее время уровень шумов в районе микросейсмического пика выше уровня летнего шума;
- Абсолютный уровень инфразвукового шума в микробарометрической полосе частот (0,1–0,4 Гц) понижается по мере удаления станций от основного региона источников микросейсм – Северной Атлантики;
- Для всех станций уровень шума в дневное время выше, чем в ночное.

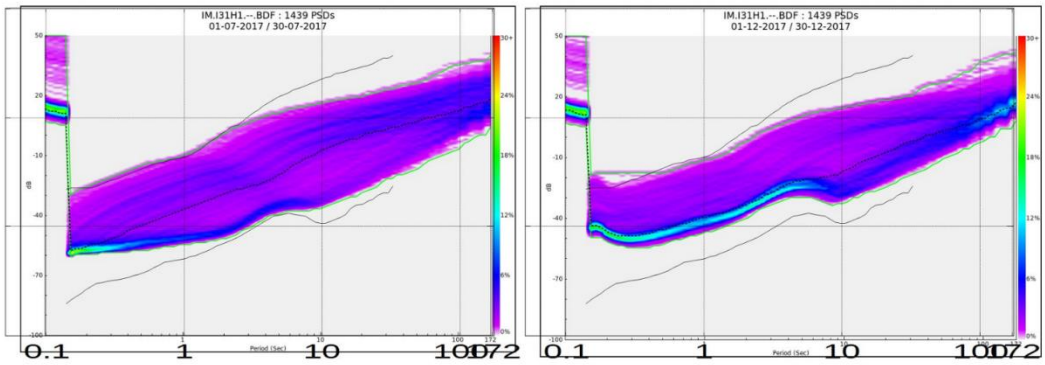


Рисунок 12. PSD инфразвуковых шумов для канала H1 группы IS31. Слева приведены результаты расчета по данным за июль 2017 г., справа – за декабрь 2017 г.

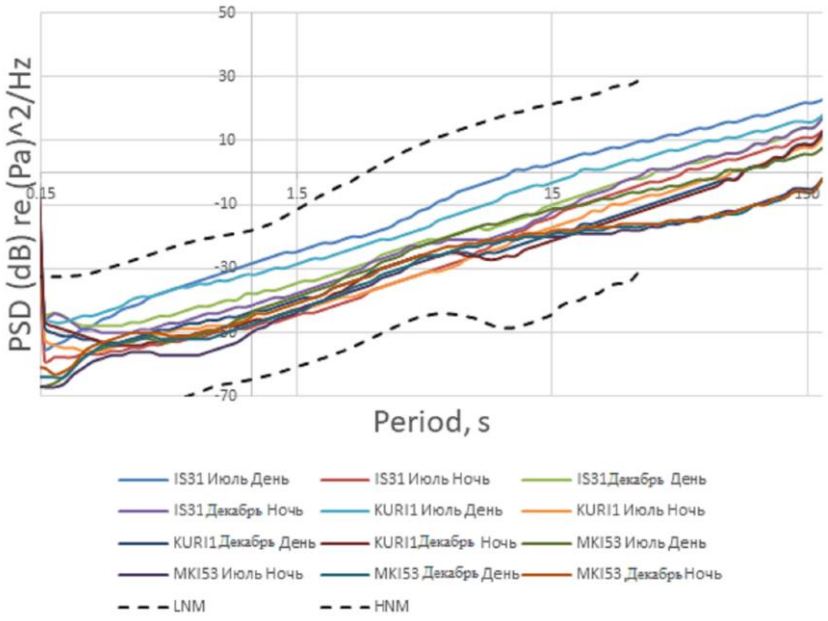


Рисунок13. Медианные спектры шумов для всех инфразвуковых групп

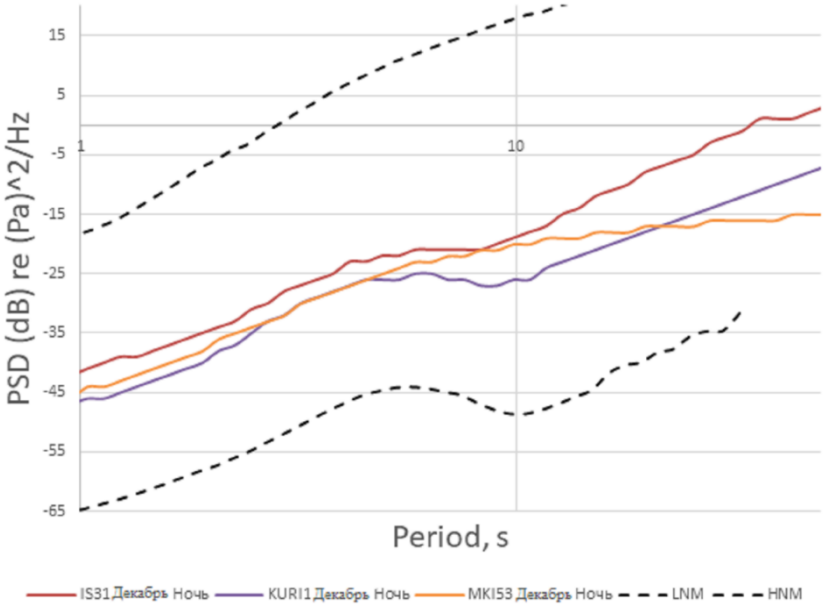


Рисунок 14. Медианы спектров шумов для всех инфразвуковых групп для записей, полученных в ночное время в декабре 2017 г.

Совместное рассмотрение результатов расчетов спектральных кривых шума по сейсмическим и инфразвуковым станциям сети НЯЦ РК показывает, что наблюденное изменение абсолютных значений уровня микросейсмического шума от лета к зиме и по территории Казахстана полностью соответствует результатам наблюдения и моделирования микросейсм и микробаром [13, 2]. В то же время в области коротких периодов на каждой станции наблюдаются индивидуальные только ей присущие особенности.

Заключение

Исследование спектральных характеристик шума позволило на новом современном техническом уровне оценить возможности сейсмической и инфразвуковой сети, изучить общую картину и закономерности распределения и изменения фонового шума в разных диапазонах частот, выявить индивидуальные особенности спектральных моделей шума для ряда станций.

Приведенные результаты оценки параметров сейсмического шума по всем станциям НЯЦ РК свидетельствуют о прекрасных возможностях этих станций в мониторинге ядерных взрывов и землетрясений. Модели шума близки к нижнеуровневым мировым моделям сейсмического шума. Диапазон вариаций шума в течение суток и сезонов невелик.

Совместное рассмотрение результатов по сейсмическим и инфразвуковым станциям позволило сделать вывод о согласованном изменении шума в области микросейсмического максимума как в течение сезонов года, так и в пространственном аспекте распределения уровней шума по станциям территории Казахстана.

Все выводы и экспериментальные данные, полученные в результате проведенных работ, важны для повышения эффективности работ по сейсмомониторингу как в контроле за работоспособностью станций, так и в обработке данных.

Данные исследования финансировались Министерством энергетики Республики Казахстан в рамках научно-технической программы «Развитие атомной энергетики в Республике Казахстан» (ИРН – BR09158470).

Литература

1. Синева, З.И. Обоснование апертуры новой сейсмической группы на основе корреляционного анализа сейсмических данных / З.И. Синева, Н.Н. Михайлова // Геофизика и проблемы нераспространения: Вестник НЯЦ РК. – 2001. – Вып. 2. – С. 55–59.
2. Le Pichon, A. Incorporating numerical modeling into estimates of the detection capability of the IMS infrasound network / A. Le Pichon, L. Ceranna, J. Vergoz // J. Geophys. Res. – 2012. – Vol. 117. D05121. https://doi.org/10.1029/2011JD016670
3. Михайлова, Н.Н. Спектральные характеристики сейсмического шума по данным казахстанских станций мониторинга / Н.Н. Михайлова, И.И. Комаров // Вестник НЯЦ РК. – 2006. – Вып. 2. – С. 19–26.
4. Михайлова, Н.Н. Оценка эффективности сейсмической группы PS23-Маканчи при регистрации региональных и телесейсмических событий / Н.Н. Михайлова, З.И. Синёва //Геофизика и проблемы нераспространения: Вестник НЯЦ РК. – 2004. – Вып. 2(18). – С. 13–19.
5. Mikhailova, N.N. Monitoring system of the Institute of Geophysical Research of the Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan / N.N. Mikhailova, I.N. Sokolova // Summary of the Bulletin of the International

Seismological Centre 2016. – 2019. – Vol. 53, No. 1. – P. 27–38.
6. Демин, В.Н. Новая инфразвуковая станция Международной системы мониторинга в Казахстане IS31 / В.Н. Демин, В.Г. Кунаков, А.А. Смирнов // Геофизика и проблемы нераспространения: Вестник НЯЦ РК. – 2002. – Вып. 2(10). – С. 14–18.
7. Беляшов, А.В. Новая инфразвуковая группа «Курчатов» /А.В. Беляшов, В.И. Донцов, В.И. Дубровин, В.Г. Кунаков, А.А. Смирнов // Вестник НЯЦ РК. – 2013. – Вып. 2. – С. 24-30.
8. Дубровин, В.И. Новая инфразвуковая группа Маканчи и ее возможности в регистрации сигналов от различных источников /В.И. Дубровин, А.А. Смирнов // Вестник НЯЦ РК. – 2018. – Вып. 3. – С. 63.
9. McNamara, D. E. Seismic Noise Analysis System, Power Spectral Density Probability Density Function: Stand-Alone Software Package / D.E. McNamara, R.I. Boaz // United States Geological Survey Open File Report. – 2005. No. 2005-1438. – 30 p.
10. Центр управления данными IRIS www.iris.edu
11. Peterson, J. Observations and modelling of seismic background noise //US geological Survey. Open-file report. – 1993. – P. 93–322.
12. Brown, D. The IDC Seismic, Hydroacoustic and Infrasound Global Low and High Noise Models /D. Brown, L. Ceranna, M. Prior et al.// Pure Appl. Geophys. – 214. – No. 171. – P. 361–375. https://doi.org/10.1007/s00024-012-0573-6
13. Smirnov, A. Characterizing the oceanic ambient noise as recorded by the dense seismo-acoustic Kazakh network / A.Smirnov, M. De Carlo, A. Le Pichon, N. M. Shapiro, S. Kulichkov // Solid Earth. – 2021. – No. 12. – P. 503–520. https://doi.org/10.5194/se-12-503-2021, 2021

REFERENCES

1. Sineva, Z.I. Obosnovanie apertury novoy seysmicheskoy gruppy na osnove korrelyatsionnogo analiza seysmicheskikh dannykh / Z.I. Sineva, N.N. Mikhaylova // Geofizika i problemy nerasprostraneniya: Vestnik NYaTs RK. – 2001. – Issue 2. – P. 55–59.
2. Le Pichon, A. Incorporating numerical modeling into estimates of the detection capability of the IMS infrasound network / A. Le Pichon, L. Ceranna, J. Vergoz // J. Geophys. Res. – 2012. – Vol. 117. D05121. https://doi.org/10.1029/2011JD016670
3. Mikhaylova, N.N. Cpektral'nye kharakteristiki seysmicheskogo shuma po dannym kazakhstanskikh stantsiy monitoringa / N.N. Mikhaylova, I.I. Komarov // Vestnik NYaTs RK. – 2006. – Issue 2. – P. 19–26.
4. Mikhaylova, N.N. Otsenka effektivnosti seysmicheskoy gruppy PS23-Makanchi pri registratsii regional'nykh i teleseysmicheskikh sobytiy / N.N. Mikhaylova, Z.I. Sineva // Geofizika i problemy nerasprostraneniya: Vestnik NYaTs RK. – 2004. – Issue 2(18). – P. 13–19.
5. Mikhailova, N.N. Monitoring system of the Institute of Geophysical Research of the Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan / N.N. Mikhailova, I.N. Sokolova // Summary of the Bulletin of the International Seismological Centre 2016. – 2019. – Vol. 53, No. 1. – P. 27–38.
6. Demin, V.N. Novaya infrazvukovaya stantsiya Mezhdunarodnoy sistemy monitoringa v Kazakhstane IS31 / V.N. Demin, V.G. Kunakov, A.A. Smirnov // Geofizika i problemy nerasprostraneniya: Vestnik NYaTs RK. – 2002. – Issue 2(10). – P. 14–18.
7. Belyashov, A.V. Novaya infrazvukovaya gruppa «Kurchatov» /A.V. Belyashov, V.I. Dontsov, V.I. Dubrovin, V.G. Kunakov, A.A. Smirnov // Vestnik NYaTs RK. – 2013. – Issue 2. – P. 24-30.
8. Dubrovin, V.I. Novaya infrazvukovaya gruppa Makanchi i ee vozmozhnosti v registratsii signalov ot razlichnykh istochnikov /V.I. Dubrovin, A.A. Smirnov // Vestnik NYaTs RK. – 2018. – Issue 3. – P. 63.
9. McNamara, D. E. Seismic Noise Analysis System, Power Spectral Density Probability Density Function: Stand-Alone Software Package / D.E. McNamara, R.I. Boaz // United States Geological Survey Open File Report. – 2005. No. 2005-1438. – 30 p.
10. Tsentr upravleniya dannymi IRIS www.iris.edu
11. Peterson, J. Observations and modelling of seismic background noise // US geological Survey. Open-file report. – 1993. – P. 93–322.
12. Brown, D. The IDC Seismic, Hydroacoustic and Infrasound Global Low and High Noise Models /D. Brown, L. Ceranna, M. Prior et al. // Pure Appl. Geophys. – 214. – No. 171. – P. 361–375. https://doi.org/10.1007/s00024-012-0573-6
13. Smirnov, A. Characterizing the oceanic ambient noise as recorded by the dense seismo-acoustic Kazakh network / A. Smirnov, M. De Carlo, A. Le Pichon, N. M. Shapiro, S. Kulichkov // Solid Earth. – 2021. – No. 12. – P. 503–520. https://doi.org/10.5194/se-12-503-2021, 2021

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҰЛТТЫҚ ЯДРОЛЫҚ ОРТАЛЫҒЫНЫҢ МОНИТОРИНГ ЖЕЛІСІ СТАНЦИЯЛАРЫНЫҢ ДЕРЕКТЕРІ БОЙЫНША СЕЙСМИКАЛЫҚ ЖӘНЕ ИНФРАҚЫЗЫЛ ШУЛАРДЫҢ СПЕКТРЛІК СИПАТТАМАЛАРЫ

Ю.А. Смирнов, А.А. Смирнов, Н.Н. Михайлова

ҚР ҰЯО РМК «Геофизикалық зерттеулер институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан

ҚР ҰЯО желісі станцияларының толқындық нысандары бойынша PQLS бағдарламалық қамтамасыз етудің көмегімен сейсмикалық және инфрақызыл шуылддың спектрлік сипаттамалары есептелген. Есептеу нәтижелері Петерсонның сейсмикалық шуыл және Брауннның инфрақызыл шуыл үлгілерімен салыстырылады. Шуылдың күнделікті және маусымдық өзгеруіне талдау жасалды. Микросейсмикалық максимум аймағындағы деңгейдің өзгеру заңдылықтарына ерекше назар аударылады. Байқалған ерекшеліктер Солтүстік Атлант мұхитында орналасқан микросейсмикалық және микробар көздерінің орналасуы мен динамикасымен жақсы түсіндіріледі.

Түйін сөздер: *сейсмикалық және инфрақызыл шуыл, спектрлік тығыздық, микросейсмика, микробаромалар, деңгей, вариация.*

SPECTRAL CHARACTERISTICS OF SEISMIC AND INFRASOUND NOISE BY DATA OF THE MONITORING NETWORK STATIONS OF THE NATIONAL NUCLEAR CENTER OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

Yu.A. Smirnov, A.A. Smirnov, N.N. Mikhailova

Branch "Institute of Geophysical Research" RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan

The spectral characteristics of seismic and infrasound noise were calculated by the waveforms of the NNC RK network stations using PQLX software. The calculation results were compared with the seismic noise model by Peterson and infrasound noise by Brown. The daily and seasonal noise variations were analyzed. Special attention was paid to regularities of the level change at microseismic maximum. The observed peculiarities are well explained by the location and dynamics of microseism and microbarom sources located in the North Atlantics.

Keywords: *seismic and infrasound noise, spectral density, microseism, microbarom, level, variations.*

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-4-94-100
УДК: 620.193

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ КОРРОЗИОННОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ ОЛОВЯННО-ЛИТИЕВОГО СПЛАВА С НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛЬЮ И ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛЛАМИ

В. Бочков[1)], Ю. Понкратов[1)], Ю. Гордиенко[1)], Қ. Самарханов[1,2)], Е. Тулубаев[1,3)], Э. Сапарбек[1,3)], Н. Оразгалиев[1)], Б. Оразымбеков[1)], Е. Арынғазы[1)]

[1)] Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан
[2)] Восточно-Казахстанский университет им. С. Аманжолова, Усть-Каменогорск, Казахстан
[3)] Томский Политехнический Университет, Томск, РФ

E-mail для контактов: bochkovv@nnc.kz

В данной статье описывается исследовательская работа по определению коррозионной совместимости кандидатных материалов матрицы капиллярно-пористой структуры (КПС) с жидким оловянно-литиевым сплавом при высоких температурах. Исследования проводились со сплавом Sn_{75}-Li_{25} и образцами аустенитной нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т, ванадия марки ВЭЛ-3 и тантала марки ТТ. Эксперименты по взаимодействию жидкого оловянно-литиевого сплава с кандидатными образцами матрицы КПС при высоких температурах проводились на экспериментальной установке ТиГрА, созданная на базе термогравиметрического анализатора TGA/DSC 3+. В работе приводится описание методики и условия проведения высокотемпературной коррозионных испытаний. В ходе реализации данной работы были проведены эксперименты по изучению совместимости оловянно-литиевого сплава в жидкой фазе с нержавеющей сталью, ванадием и танталом в температурном интервале от 600 °С до 1000 °С. На основании полученных результатов были определены тепловые эффекты процессов, протекающих в результате взаимодействия сплава с кандидатными материалами матрицы КПС. В результате анализа полученных результатов выявлено, что при взаимодействии исследуемых материалов с жидким оловянно-литиевым сплавом Sn_{75}-Li_{25} при высоких температурах происходят сложные физико-химические процессы такие как: селективное растворение компонентов жидким сплавом (растворителем); проникновение компонента жидкого сплава (олова) в глубь нержавеющей стали; массоперенос растворенных металлов из твердого металла в жидкий.

Ключевые слова: *оловянно-литиевый сплав, капиллярно-пористая структура, плазмообращенный материал, экспериментальный комплекс ТиГрА, дифференциально-сканирующая калориметрия, коррозия, энтальпия.*

1. Введение

При проектировании и создании будущих термоядерных реакторов (ТЯР) одной из первостепенных инженерных задач является выбор обращенных к плазме материалов (ОПМ), стабильно работающих при высоких энергетических нагрузках. Проводимые исследования на действующих в мире термоядерных установках показывают перспективность использования в качестве ОПМ жидкого лития. Однако есть ряд проблем, которые связаны с высокой скоростью испарения лития в вакууме при высоких температурах. Инновационным решением этих проблем является использование в качестве обращенного к плазме материала оловянно-литиевого сплава, который имеет более низкие параметры парообразования в вакууме по сравнению с литием. С данным литийсодержащим материалом исследования в мире проводились, но они немногочисленны. Например, имеются данные исследований о возможности применения жидкого олова и оловянно-литиевого сплава в ТЯР, которые были получены, как расчетно-теоретическими методами [1], так и в экспериментах, проведенных на плазменных установках и токамаках ISTTOK (Лиссабон, Португалия), FTU (Фраскатти, Италия), а также на стеллараторе TJ-II (Барселона, Испания) [2–6]. Ввиду того что оловянно-литиевый сплав (ОЛС) является относительно новым кандидатным материалом, а имеющихся данных для обоснования его применения в ТЯР явно не достаточно, то существует необходимость в более подробном изучении свойств данного материала. Одной из первостепенных задач изучения свойств оловянно-литиевого сплава является расчетно-эксперментальным путем обосновать возможность использования данного материала в качестве ОПМ в установках управляемого термоядерного синтеза [7, 8]. Предполагается что при использовании в ТЯР жидкий оловянно-лиитиевый сплав будет стабилизирован в металлической матрице КПС [9, 10], однако жидкое олово при взаимодействии со сталями и тугоплавкими металлами, в зависимости от температуры, имеет высокую коррозионную активность. Поэтому, для обоснования выбора материала матрицы КПС существовала необходимость проведения исследований по взаимодействию жидкого оловянно-литиевого сплава с кандидатными конструкционными материалами ТЯР при высоких температурах, в частности, с аустенитной нержавеющей сталью, ванадием и танталом.

В данной статье представлены экспериментальные исследования по определению коррозионного воздействия жидкого сплава Sn_{75}-Li_{25} на сталь марки 12Х18Н10Т, ванадий марки ВЭЛ-3 и тантал марки ТТ в диапазоне температур от 600 °С до 1000 °С.

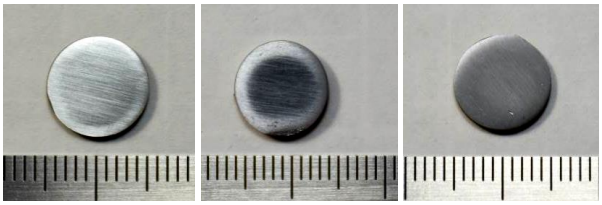
2. Аппаратура и методика испытаний кандидатных материалов в сплаве Sn-Li

Для проведения экспериментов по взаимодействию жидкого оловянно-литиевого сплава с нержавеющей сталью, ванадием и танталом при высоких температурах была задействована экспериментальная установка ТиГрА (рисунок 1), созданная на базе термогравиметрического анализатора Mettler Toledo TGA/DSC 3+. Подробное описание характеристик и режимов работы установки приводится в работе [11].

Для исследований были использованы образцы в форме дисков диаметром 10 мм±0,25 мм и толщиной 1,3 мм±0,25 мм (рисунок 2).



Рисунок 1. Общий вид установки ТиГрА



а) образец SS б) образец V в) образец Ta

Рисунок 2. Внешний вид исследуемых образцов

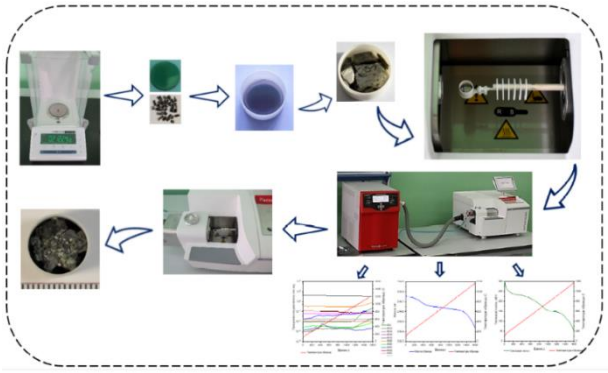
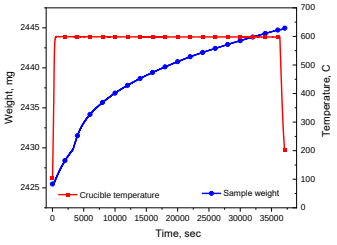


Рисунок 3. Общая схема проведения экспериментов

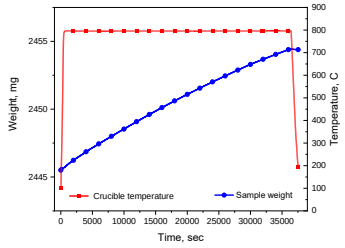
Испытания по взаимодействию выше представленных образцов с жидким оловянно-литиевым сплавом проводились в диапазоне температур от 600 °C до 1000 °C. На рисунке 3 представлена общая схема проведения экспериментов с испытуемыми образцами, которая включает в себя этапы загрузки образца, его подготовки и проведение испытаний.

Перед загрузкой испытуемого образца в тигель из высокотемпературной керамики Al_2O_3 поверхность образца была очищена от окислов и заполирована механическим способом при помощи абразивной наждачной бумаги. После чего в тигель был загружен оловянно-литиевый сплав Sn_{75}-Li_{25}. Сплав Sn-Li в необходимом для проведения коррозионных экспериментов количестве был изготовлен по ранее разработанной технологии, описанной в работе [12]. Процедуры изготовления сплава с заданным соотношением лития и олова были реализованы на установке ВИКА [11] с использованием специального запатентованного экспериментального устройства [13]. Далее, тигель с загруженными материалами устанавливался в реакционную камеру термогравиметрического комплекса TGA/DSC 3+ и закрывался штатной крышкой с отверстием. После чего проводились эксперименты по высокотемпературному коррозионному взаимодействию оловянно-литиевого сплава с нержавеющей сталью, ванадием и танталом. Эксперименты с нержавеющей сталью были проведены при температурах 600 °C, 800 °C и 1000 °C, а ванадием и танталом при 800 °C и 1000 °C. Для каждой температуры использовались новый тигель, образец и свежий сплава Sn_{75}-Li_{25}. Длительность выдержки на каждой исследуемой температуре составляла порядка 10 часов. На рисунке 4 представлены диаграммы проведенных коррозионных экспериментов с нержавеющей сталью, ванадием и танталом при 1000 °C.

а)



б)



в)

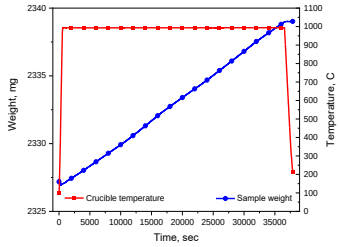


Рисунок 4. Диаграммы проведения коррозионных экспериментов по взаимодействию Sn_{75}-Li_{25} с нержавеющей сталью (а), ванадием (б) и танталом (в)

3. Результаты коррозионных экспериментов

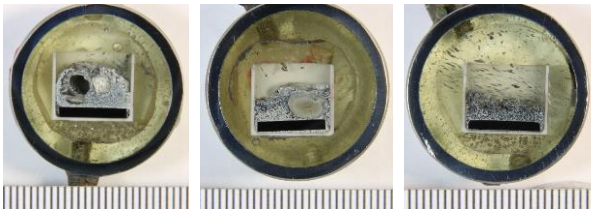
В результате проведенных экспериментов по определению характера взаимодействия исследуемых материалов с жидким сплавом Sn-Li при различных температурах с использованием метода дифференциально-сканирующей калориметрии были (ДСК) был получены ряд термограмм для нержавеющей стали, ванадия, тантала. Полученные термограммы были обработаны, тепловые эффекты зафиксированные в процессе проведения испытаний были проанализированы.

Также, в результате проведенных экспериментов были получены образцы, испытанные при температурах от 600 °С до 1000 °С, с которыми в последующем были проведены материаловедческие исследования. На рисунке 5 представлен характерный вид образцов после их испытаний при выдержке образцов при температуре 1000 °С в течение 10 часов.



а) б) в)

Рисунок 5. Фотографии поверхности сплава Sn_{75}-Li_{25} после его взаимодействия при 1000 °С с нержавеющей сталью (а), ванадием (б) и танталом (в)



600 °С 800 °С 1000 °С

Рисунок 6. Фотографии поверхности подготовленных шлифов на примере образцов нержавеющей стали

Из полученных образцов, для проведения дальнейших материаловедческих исследований, были вырезаны продольные части с помощью отрезного станка Qcut 150A и подготовлены металлографические шлифы.

4. Обсуждение результатов

Нержавеющая сталь

Для определения и описания тепловых процессов и эффектов, зарегистрированных ДСК методом, протекающих в результате высокотемпературного взаимодействия оловянно-литиевого сплава с нержавеющей сталью была выполнена обработка полученных термограмм. На рисунке 7 представлена термограмма образца нержавеющей стали.

Согласно термограмме, полученный во время испытания стали при температуре ~216 °С происходит фазовый переход из твердого состояния оловянно-литиевого сплава в жидкое, данный процесс имеет экзотермический характер и составил 17,37 Дж/г. После плавления при температуре 267,03 °С наблюдается тепловой эффект 40,50 Дж/г, который говорит о начале процесса взаимодействия оловянно-литиевого сплава (ОЛС) в жидком состоянии с поверхностью образца. Следующие пики, которые наблюдаются на термограмме по всей видимости связаны с процессами растворения в сплаве компонентов нержавеющей стали, таких как: никель, титан и хром. Образование интерметаллических соединении (интерметаллидов) происходит как с поглощением, так и выделением тепла.

В дальнейшем были проведены микроструктурные исследования испытанных образцов нержавеющей стали. При помощи оптического микроскопа SopTop ICX-41M были получены снимки поверхности образцов после испытаний. Полученные результаты указывают на то, что у образца нержавеющей стали, испытанной при температуре 600 °С, в зоне контакта со сплавом Sn-Li наблюдается неравномерный тонкий слой коррозионного взаимодействия, заполненный продуктами коррозии, и преимущественно расположен в центральной части фрагмента нержавеющей стали (рисунок 8). Максимальная толщина слоя ~30 мкм.

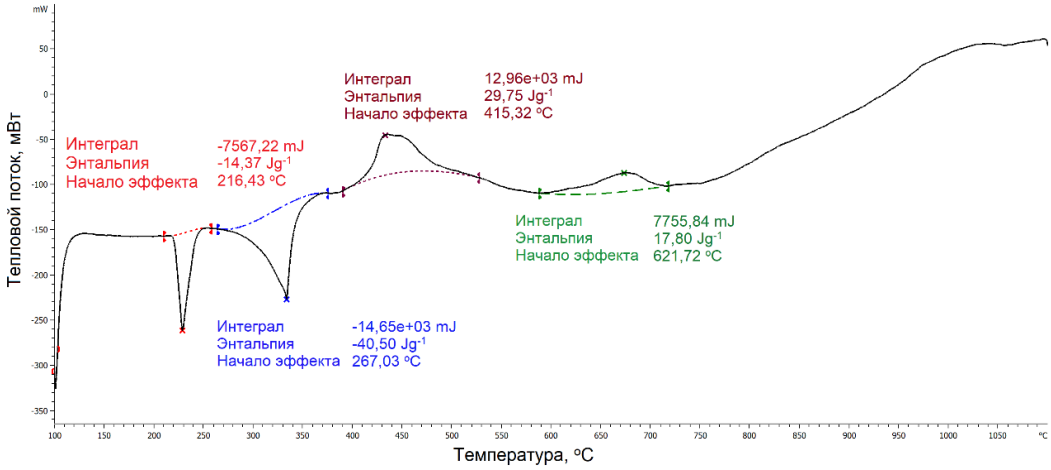


Рисунок 7. Результаты ДСК анализа с образцом нержавеющей стали

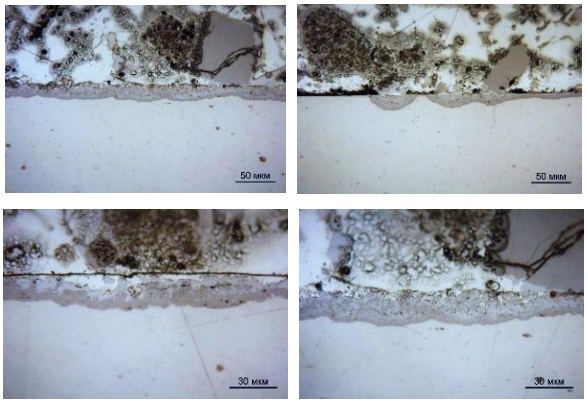


Рисунок 8. Слой коррозионного взаимодействия стали с сплавом Sn_{73}-Li_{27} при температуре 600 °С

При контакте нержавеющей стали с жидким сплавом Sn-Li при температуре 800°С формируется несколько зон, присуще к физико-химическому взаимодействию жидкометаллического с твердым металлическим материалом (рисунок 9). Толщина зоны растворения достигает 80 мкм при этом уменьшение толщины образца не более 50 мкм. Под зоной растворения расположена тонкая пористая зона, сформированная вероятно из-за избирательного растворения компонентов нержавеющей стали и их массопереноса (рисунок 10).

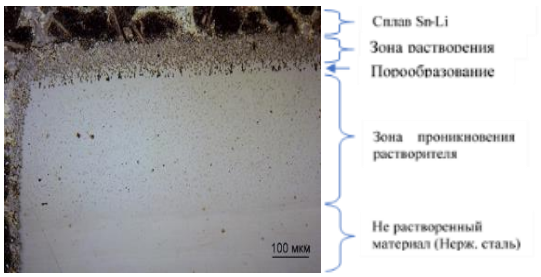
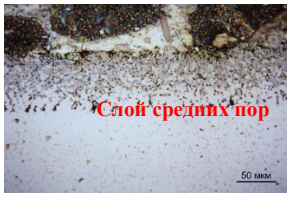


Рисунок 9. Зоны взаимодействия при температуре 800 °С

Далее был исследован образец нержавеющей стали, испытанный при температуре 1000 °С в среде жидкого сплава Sn-Li. Данный образец, подвергнулся к значительной коррозии и формоизменению (рисунок 11). Наблюдается признаки сквозного проникновения компонентов сплава Sn-Li в материал нержавеющую сталь. В структуре сплава Sn-Li наблюдается скопление пор (или «выпавших» включений) вдоль линий, якобы повторяющий контур образца нержавеющей стали.



а) при х500



б) при х1000

Рисунок 10. Зоны растворения и порообразования на поверхности нержавеющей стали

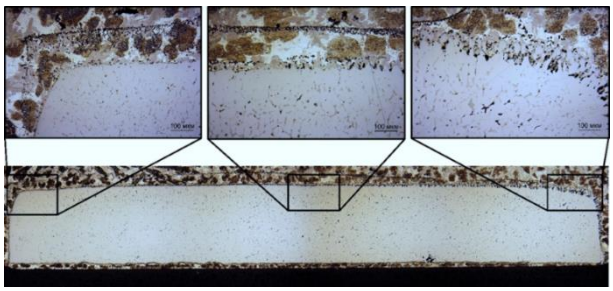


Рисунок 11. Панорамный снимок сечения образца нержавеющей стали после 1000 °С

Ванадий

По результатам, полученным при испытании образца ванадия видно, что он наряду с нержавеющей сталью имеет довольно низкую коррозионную стойкость в жидкой среде Sn-Li. Согласно результатам ДСК анализа видно, что уже при температуре 261,40°С наблюдается тепловой эффект, который говорит о начале процесса взаимодействия поверхности образца с жидким ОЛС (рисунок 12). Энтальпия процесса взаимодействия ванадия с жидким сплавом Sn-Li составила 21,18 Дж/г.

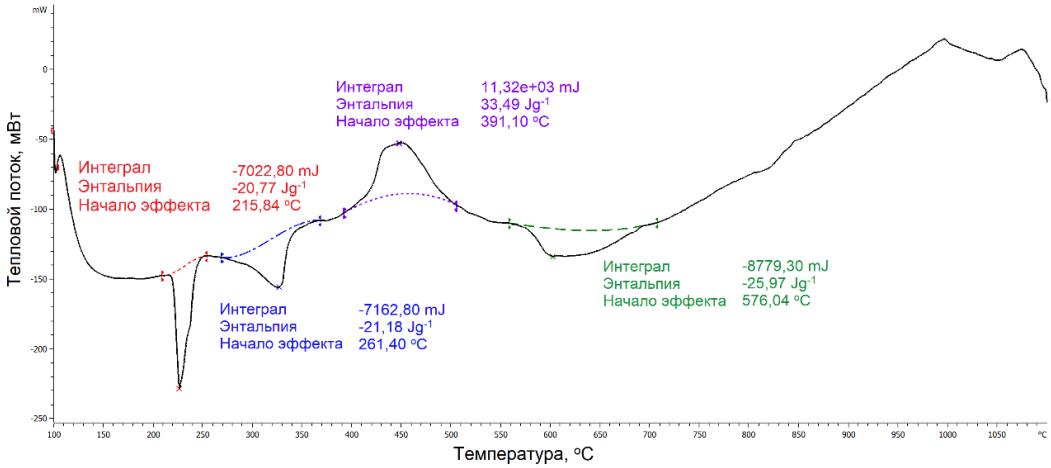


Рисунок 12. Результаты ДСК анализа с образцом ванадия

При контакте ванадия с жидким сплавом Sn-Li при температуре 800 °С, как и с нержавеющей сталью, формируется несколько зон, присущих физико-химическому взаимодействию жидкометаллической системы с твердым металлом. Толщина зоны растворения достигает ~70 мкм, при этом уменьшение толщины образца не более ~50 мкм (рисунок 13).

При испытаний ванадия при температуре 1000 °С наблюдается неравномерный слой продуктов активного коррозионного взаимодействия опытного образца и сплава (рисунок 14). Максимальная толщина слоя, заполненного продуктами коррозии составила ~370 мкм.

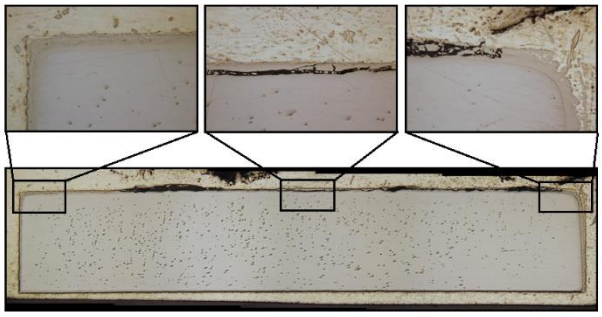


Рисунок 13. Панорамный снимок образца V-800 °С

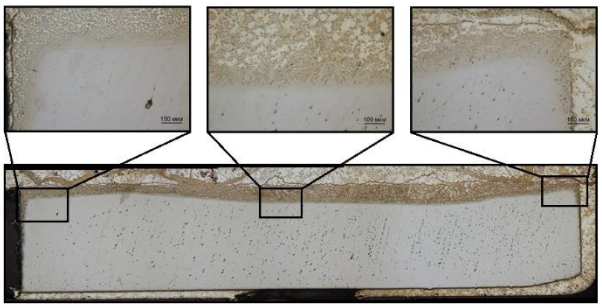


Рисунок 14. Панорамный снимок образца V-1000 °С

Тантал

По результатам кривых дифференциально-сканирующей калориметрии исследований коррозионного взаимодействия образца тантала с жидким оловянно-литиевым сплавом наблюдается небольшой тепловой эффект 12,73 Дж/г при температуре 282,21 °С. При дальнейшем нагреве образца других тепловых эффектов не наблюдается вплоть до 1084,10 °С.

Толщина слоя коррозионного взаимодействия тантала с ОЛС при температуре 800 °С составила примерно ~5 мкм, а при температуре 1000 °С около 10 мкм. Ниже на рисунках 16 и 17 представлены панорамные снимки поперечных резов, исследуемых образцов при температуре 800 °С и 1000 °С.

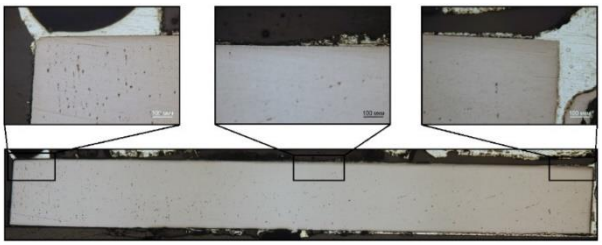


Рисунок 16. Панорамный снимок образца Ta-800 °С

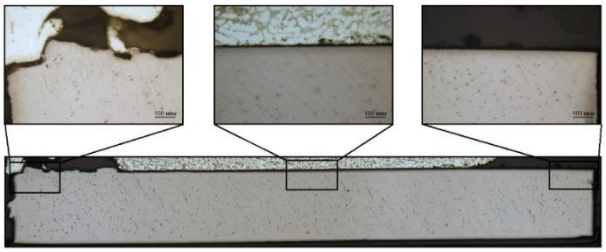


Рисунок 17. Панорамный снимок образца Ta-1000 °С

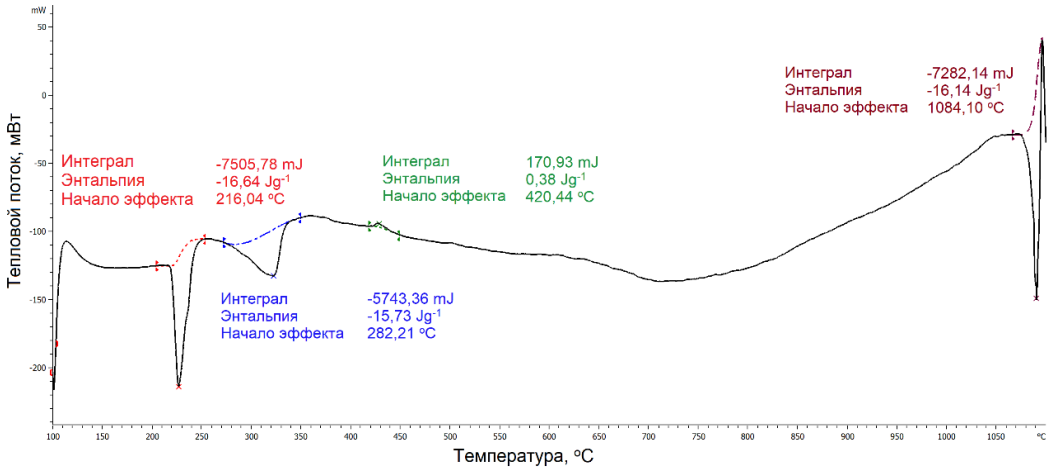


Рисунок 15. Результаты ДСК анализа с образцом тантала

Заключение

В результате анализа полученных результатов видно, что при взаимодействии исследуемых материалов с жидким оловянно-литиевым сплавом Sn_{75}-Li_{25} при высоких температурах происходят сложные физико-химические процессы, такие как селективное растворение компонентов жидким сплавом (растворителем); проникновение компонента жидкого сплава (олова) в глубь нержавеющей стали; массоперенос растворенных металлов из твердого металла в жидкий. Сталь марки 12Х18Н10Т при температурах выше 600 ℃ начинает интенсивно растворяться при взаимодействии с оловянно-литиевым сплавом. Интенсивность растворения ванадия активно возрастает при температурах выше 800 ℃. Что касается тантала, то мы видим, что в данных условиях он проявляет довольно неплохую коррозионную стойкость по отношению к ОЛС, и показывает лучшие результаты по сравнению с остальными кандидатами. Согласно результатам, полученным при помощи ДСК анализа видно, что взаимодействие жидкого оловянно-литиевого сплава с нержавеющей сталью начинается уже при температуре 267,03 ℃. Что касается ванадия и тантала, то для них температуры начала взаимодействия со сплавом составили 261,40 ℃ для ванадия и 282,21 ℃ для тантала. Сталь марки 12Х18Н10Т, ванадий марки ВЭЛ-3 и тантал марки ТТ могут быть применимы в качестве конструкционных материалов ЯР и ТЯР контактирующих с ОЛС в ограниченном диапазоне температур.

Благодарность

Данные исследования финансировались Министерством энергетики Республики Казахстан в рамках научно-технической программы «Развитие атомной энергетики в Республике Казахстан» (ИРН – BR09158470).

Литература / Reference

1. Krasin. V.P., Soyustova. S.I. Quantitative evaluation of thermodynamic parameters of Li-Sn alloys related to their use in fusion reactor // Journal of Nuclear Materials. – 2018. – Vol. 505. – P. 193–199. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat. 2018.04.008
2. Kvona. V., Oyarzabal. E., Zoethout. E., Martin-Rojo A.B., Morgan T.W., Tabarés F.L. Secondary electron emission of tin and tin-lithium under low energy helium plasma // Nuclear Materials and Energy. – 2017. – Vol. 13. – P. 21–27. https://doi.org/10.1016/j.nme.2017.09.005.
3. Loureiro, J.P.S., Fernandes. H., Tabarés. F.L., Mazzitelli. G., Silva. C., Gomes. R., Alves. E., Mateus.R., Pereira. T., Figueiredo. H., Alves. H., Deuterium retention in tin (Sn) and lithium–tin (Li–Sn) samples exposed to ISTTOK plasmas // Nuclear Materials and Energy. – 2017. – Vol. 12. – P. 709–713. https://doi.org/10.1016/j.nme.2016. 12.026.
4. Loureiro, J.P.S, Tabarés F.L., Fernandes. H., Silva. C., Gomes. R., Alves. E., Mateus. R., Pereira. T., Alves. H., Figueiredo. H. Behavior of liquid Li-Sn alloy as plasma facing material on ISTTOK // Fusion Engineering and Design. – 2017. – Vol. 117. – P. 208–211. https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2016.12.031.
5. Tabarés, F.L., Oyarzabal E., Martin-Rojo A.B., Tafalla. D., A. de Castro., F.Medina., Ochando M.A., Zurro B., McCarthy K., the TJ-II Team. Experimental tests of LiSn alloys as potential liquid metal for the divertor target in a fusion reactor // Nuclear Materials and Energy. – 2017. – Vol. 12. – P. 1368–1373. https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.11.026.
6. Vertkov, Lyublinski.A.I., Zharkov.M., Mazzitelli G., Apicella M.L., Iafrati. M. Liquid tin limiter for FTU tokamak // Fusion Engineering and Design. – 2017.– Vol.117.– P. 130–134. doi:10.1016/j.fusengdes.2017. 01.041.
7. Dejarnac R., Horacek. J., Hron. M., M. Jerab., Adamek. J., Atikukke. S., Barton. P., Cavaliera. J., Cecrdle. J., Dimitrova. M. Gauthier. E., Iafrati. M., Imrisek. M., Marin Roldan. A., Mazzitelli. G., Naydenkova. D., Prishvitcyn. A., Tomes. M., Tskhakaya. D., Van Oostf. G., Weinzettla. V. Overview of power exhaust experiments in the COMPASS divertor with liquid metals // Nuclear Materials and Energy.– 2020.– Vol. 25.
8. Reimerdes. H., Aho-Mantila L., Albanese R., Ambrosino.R., Arter W., Brezinsek S., Bufferand H., Calabro G., Ciraolo G., Coster D., Fernandes H., Harrison J., Kaldre I., Lackner K., Lielausis O., Loureiro J., Lunt T.,. Mazzitelli G,. McIntosh S, Militello F., Morgan T., Pelekasis N., Pelka G., Pericoli V., Philipps V., Subba F., Tabares. F., Viola B., Wenninger. R., Zagorski. R.and Zohm. H. Towards an Assessment of Alternative Divertor Solutions for DEMO // 42nd EPS Plasma Physics (Lisbon, Portugal, ECA).– P4.117.
9. Lyublinski, I. E., Vertkov A.V., mirnov S.V., Lasarev V. Protection of tokamak plasma facing components by a capillary porous system with lithium // Journal of Nuclear Materials. − 2015. − Vol. 463. − P. 1156–1159. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.12.017.
10. Tabarés, F.L., Oyarzabal E., Martin-Rojo A.B., Tafalla D., A. de Castro and Soleto A. Reactor plasma facing component designs based on liquid metal concepts supported in porous systems // Nuclear Fusion. – 2017.– 57, 016029. https://doi.org/10.1088/0029-5515/57/1/016029.
11. Gordienko Yu, Ponkratov Yu., Kulsartov T., Tazhibayeva I., Zaurbekova Zh, Koyanbayev Ye., Chikhray Ye and Kenzhina I. Research Facilities of IAE NNC RK (Kurchatov) for Investigations of Tritium Interaction with Structural Materials of Fusion Reactors // Fusion Sci. Technol.– 2020.– Vol. 76.– P. 703–709.
12. Tazhibayeva I.., Ponkratov Yu., Lyublinsky I., Gordienko Yu., Vertkov A., Tulubayev Ye., Samarkhanov K., Bochkov V., Kozhakhmetov Ye., Orazgaliyev N. Study of liquid tin-lithium alloy interaction with structural materials of fusion reactor at high temperatures // Nuclear Materials and Energy Volume 30, March 2022, 101152. https://doi.org/10.1016/j.nme.2022.101152
13. Ponkratov Yu., Tazhibayeva I., Gordienko Yu., Bochkov V., Tulubayev Ye., Karambayeva I., Samarkhanov K. Ampoule device for producing samples of tin-lithium alloy // For utility model KZ No. 6918 (G01N 1/31 (2006.01), G01N 1/38 (2006.01), Bulletin No. 9, 04.03.2022.

ҚАЛАЙЫ-ЛИТИЙ ҚОРЫТПАСЫНЫҢ ТОТ БАСПАЙТЫН БОЛАТПЕН ЖӘНЕ БАЯУ БАЛҚИТЫН МЕТАЛДАРМЕН ЖОҒАРЫ ТЕМПЕРАТУРАЛЫ КОРРОЗИЯЛЫҚ ӘРЕКЕТТЕСУІ БОЙЫНША ЭКСПЕРИМЕНТТІК ЗЕРТТЕУЛЕРІ

В. Бочков[1)], Ю. Понкратов[1)], Ю. Гордиенко[1)], Қ. Самарханов[1,2)], Е. Тулубаев[1,3)], Э. Сапарбек[1,3)], Н. Оразгалиев[1)], Б. Оразымбеков[1)], Е. Арынғазы[1)]

[1)] ҚР ҰЯО РМК «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан
[2)] Сәрсен Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан мемлекеттік университеті, Өскемен, Қазақстан
[3)] Томск политехникалық университеті, Томск, РФ

Бұл мақалада жоғары температурада капиллярлық-кеуекті құрылым матрицасының (ККҚ) кандидаттық материалдарының сұйық қалайы-литий қорытпасымен коррозиялық үйлесімділігін анықтау бойынша зерттеу жұмысы сипатталған. Зерттеулер Sn_{75}-Li_{25} қорытпасымен және 12Х18Н10Т маркалы аустенитті тот баспайтын болат, ВЭЛ-3 маркалы ванадий және ТТ маркалы тантал үлгілерімен жүргізілді. Сұйық қалайы-литий қорытпасымен ККҚ матрицасының кандидаттық материалдарының өзара әрекеттесуі бойынша тәжірибелер TGA/DSC 3+ термогравиметриялық талдағыш негізінде жасалған ТиГрА тәжірибелік қондырғысында жоғары температурада жүргізілді. Жұмыста жоғары температуралы коррозиялық сынақтардың жүргізу әдістемесі мен шарттарының сипаттамалары келтірілген. Бұл жұмысты жүзеге асыру барысында сұйық фазадағы қалайы-литий қорытпасының тот баспайтын болатпен, ванадиймен және танталмен 600 °С-тан 1000 °С-қа дейінгі температуралық аралықтағы үйлесімділігін зерттеу бойынша тәжірибелері жүргізілді. Алынған нәтижелер негізінде қорытпаның ККҚ матрицасының кандидаттық материалдарымен өзара әрекеттесуі нәтижесінде пайда болатын процестерінің жылу әсерлері анықталды. Алынған нәтижелерді талдау нәтижесінде зерттелетін материалдардың Sn_{75}-Li_{25} сұйық қалайы-литий қорытпасымен жоғары температурада өзара әрекеттесуі кезінде компоненттердің сұйық қорытпамен (еріткішпен) селективті еруі; сұйық қорытпа (қалайы) компонентінің тот баспайтын болаттың тереңдігіне енуі; еріген металдардың қатты металдан сұйық металға массатасымалдауы сияқты күрделі физика-химиялық процестер жүретіні анықталды.

Түйін сөздер: қалайы-литий қорытпасы, капиллярлық-кеуекті құрылым, плазмаға айналған материал, ТиГрА тәжірибелік кешені, дифференциалды сканерлеу калориметриясы, коррозия, энтальпия.

EXPERIMENTAL STUDIES ON HIGH-TEMPERATURE CORROSION INTERACTION OF TIN-LITHIUM ALLOY WITH STAINLESS STEEL AND REFRACTORY METALS

V. Bochkov[1)], Yu. Ponkratov[1)], Yu. Gordienko[1)], K. Samarkhanov[1,2)], E. Tulubayev[1,3)], E. Saparbek[1,3)], N. Orazgaliyev[1)], B. Orazymbekov[1)], E. Aryngazy[1)]

[1)] Branch "Institute of Atomic Energy" RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan
[2)] Sarsen Amanzholov east Kazakhstan state university, Oskemen, Kazakhstan
[3)] Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

This article describes experimental investigations to determine the corrosion compatibility of candidate matrix materials of a capillary-porous structure (CPS) with a liquid tin-lithium alloy at high temperatures. The studies were conducted with the Sn_{75}-Li_{25} alloy and samples of 12Ch18Ni10Ti grade austenite stainless steel, VEL-3 grade vanadium, and TT grade tantalum. Experiments on the interaction of a liquid tin-lithium alloy with candidate samples of the CPS matrix at high temperatures were carried out on an experimental TiGrA setup based on a TGA/DSC 3+ thermogravimetric analyzer. The paper provides a description of the methodology and conditions for conducting high-temperature corrosion tests. In the course of this work, experiments were carried out to study the compatibility of a tin-lithium alloy in the liquid phase with a stainless steel, vanadium and tantalum samples in the temperature range from 600 °C to 1000 °C. Based on obtained results, the thermal effects of the processes occurring as a result of the interaction of the alloy with a candidate materials of the CPS matrix were determined. As a result of the analysis of the results obtained it has been revealed that at interaction of the studied materials with liquid tin-lithium alloy Sn_{75}-Li_{25} at high temperatures complex physical and chemical processes take place, such as: selective dissolution of components by liquid alloy (solvent); penetration of component of liquid alloy (tin) into stainless steel depth; mass transfer of dissolved metals from solid metal into liquid.

***Keywords*:** tin-lithium alloy, capillary-porous structure, plasma-facing material, TiGrA experimental complex, differential scanning calorimetry, corrosion, enthalpy.

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-4-101-108
УДК: 537.868

КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО ТРЕХМЕРНОГО КРИОГЕЛЯ, MXene И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО (МС) ИЗ ВОДЫ

А. Нуршарип[1)], Г.К. Мегбену[3)], А. Сатаева[1)], Ч. Даулбаев[1,2)], А. Байменов[1)]

[1)] Национальная лаборатория Астана, Назарбаев Университет, Нур-Султан, Казахстан
[2)] Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан
[3)] Школа инженерии и цифровых наук, Назарбаев Университет, Нур-Султан, Казахстан

E-mail для контактов: alzhan.baimenov@nu.edu.kz

В этом исследовании мы сообщаем о новом композите на основе пористого трехмерного криогеля и $Ti_3C_2T_x$ Mxene нанолистов, а также наночастиц Ag (MXene/Ag/4VP-MAAc), который был получен методом самосборки и применен для удаления метилен синего (МС) с синергизмом адсорбции и фотокаталитической деградации. Синергический эффект для полученных композитов по отношению к удалению МС связан с отличной адсорбционной способностью криогеля и фотокаталитической активностью MXene/Ag. Проведенные исследования показали, что MXene улучшают не только процесс адсорбции за счет наличия многочисленных функциональных групп, но и фотокаталитическое разложение МС благодаря своей высокой электрической проводимости. Кроме того, включение наночастиц Ag улучшает способность поглощения света, который возбуждает поверхностные электроны наночастиц Ag за счет эффекта поверхностного плазмонного резонанса. В целом, полученные результаты свидетельствуют о том, что синергетический эффект адсорбции-фотокатализа является эффективным способом удаления органического красителя из воды.

Ключевые слова: *криогель, MXene, наночастицы серебра, адсорбция, фотокатализ, органический краситель*

Введение

Быстрый темп индустриализации оказывает серьезное негативное влияние на глобальное состояние экологии и здоровье человека. Зачастую загрязнение связано с выбросами органических веществ, ионов тяжелых металлов, различного рода биологических токсинов и газов [1]. Двумерные (2D) материалы привлекают особое внимание для развития современных технологий очистки от вышеперечисленных загрязнителей благодаря своей структуре, механической прочности, привлекательных электронных и оптических свойств [2–4]. Среди них, многообещающими являются MXenes, которые на ряду с наиболее изученными представителями 2D материалов, находят свое применение в различных областях, включающих хранение энергии [5], биомедицинские приложения [6], защита от электромагнитных помех [7] и очистка воды [8].

MXenes имеет слоистую структуру, которая представлена общей химической формулой, $M_{n+1}X_nT_x$, где M – это металл переходной группы, X обозначает C и/или N, а T_x являются функциональными группами, такими как -O, -OH и -F. Их физические и химические свойства определяются размерами и количеством слоев, порядком их расположения, наличием дефектов и функциональных групп[9]. Способность изменения и надстройки их свойств позволяет создавать сложные композитные структуры MXenes с другими 0D, 1D, 2D and 3D материалами [10]. В частности, многослойные и однослойные нанолисты $Ti_3C_2T_x$ могут быть использованы в качестве строительных блоков для создания новых гибридных композитов для очистки воды от органических загрязнителей и ионов тяжелых металлов [11]. Такие композиты могут быть в виде мембраны на основе $Ti_3C_2T_x$ и оксида графена, $Ti_3C_2T_x$-углеродных волокон, а также в виде $Ti_3C_2T_x$, модифицированных наночастицами серебра и Al^{3+}-катион-интеркалированной мембраной, обладающие высокой степенью удаления органических красителей [12]. Также сообщается о композитах на основе высокопористых аэрогелей и гидрогелей и $Ti_3C_2T_x$, которые демонстрируют высокую адсорбционную способность для различных органических жидкостей и ионов тяжелых металлов [13]. Тем не менее, до сих пор не сообщалось о создании композита на основе $Ti_3C_2T_x$ и криогелей [14]. С другой стороны, из литературных данных следует, что криогели, которые представляют собой полимерный материал с криогенной структурой, обладают высокой эффективностью к селективному удалению ионов тяжелых металлов и токсичных органических загрязнителей [15]. При этом $Ti_3C_2T_x$ может усиливать способность к очистке воды всего композита за счет наличия функциональных групп и высокой удельной площади поверхности за счет процессов комплексообразования и/или ионного обмена [16]. Этот фактор усиления может быть дополнительно улучшен путем функционализации частицами серебра, что позволит получить фотокаталитическую активность композита, и приведет к возможности совместного применения двух технологий очистки воды, а именно адсорбции и фотокаталитической деструкции [17–19]. Такой синергический эффект успешно реализуется для создания различных композитов на основе других двумерных материалов, таких как графен, для очистки воды от органических загрязнителей. В данной ра-

боте мы расширяем этот подход, используя новый класс 2D материалов путем создания композита гибридного композита MXene/Ag и 3D-криогель, который показал хорошую адсорбционную и фотокаталитическую активность по отношению к удалению метиленового синего из водного раствора без использования внешнего восстановителя или поверхностно-активного вещества [20]. Полученный композит был охарактеризован с помощью рентгеновской дифракции (XRD), сканирующего электронного микроскопа (SEM) и ИК-Фурье спектроскопии.

1. Методы эксперимента

1.1 Материалы

Диметилакриламид (DMAAm, 99%), N,N'-метиленбисакриламид (BisAAm, 99%), 4-винилпиридин (4-VP, 95%), метакриловая кислота (MAAc, 99%), N, N, N', N'-тетраметилэтилендиамин (TEMED, 99%), гидроксид натрия (NaOH, ≥98%), персульфат аммония (APS, 98%), диметилсульфоксид (ДМСО, ≥99,9%), хлорид лития (LiCl, ≥99%), соляная кислота (HCl, 37%), плавиковая кислота (HF, ≥48%) была приобретена у Sigma-Aldrich (Германия) и использовалась в том виде, в каком она была получена. Ti_3AlC_2 (ТОО «Карбон-Украина», Украина, 99%) использовали без дополнительной очистки. 96% этанол использовали в готовом виде. Чистый краситель метиленовый синий (МС) с молекулярной массой 319,85 г/моль был приобретен у Acros Organics (Нью-Джерси, США). Вода Puris Eco RO 1600-M использовалась в качестве деионизированной воды на протяжении всего исследования.

1.2 Синтез кислотного криогеля 4VP-MAAc

При синтезе криогеля использовали метод радикальной полимеризации. Для подробного маршрута синтеза в качестве основных мономеров использовали 4-VP и MAAc, в то время как BisAAm использовали в качестве сшивающего агента, DMAAm в качестве дополнительного мономера, TEMED и APS в качестве катализатора и инициатора, соответственно. Синтез криогеля проводили следующим образом: 20 мл дистиллированной воды дегазировали путем продувки газообразным азотом в течение 30 мин. BisAAm добавляли при тщательном перемешивании, чтобы обеспечить полное растворение BisAAm, после чего добавляли MAAc и DMAAm. Далее, 4-VP добавляли при интенсивном перемешивании с последующей кислотной нейтрализацией 5M раствором NaOH до получения pH в пределах 6,5–7,5. После получения гомогенного раствора из вышеуказанной смеси по каплям добавляли 0,037 мл TEMED, а также 5% APS (0,45 мл) для инициирования процесса полимеризации. Около 2 мл конечной смеси отмеряли в чистые шприцы, с дальнейшим перемещением в охлаждающий термостат (Julabo F34) при −12 °C и оставлены на 24 часа для завершения полимеризации. Синтезированные криогели несколько раз промывали дистиллированной водой, высушивали вымораживанием, взвешивали и помещали в герметичный пластиковый контейнер для дальнейшего анализа.

1.3 Синтез Mxene

Ti_3C_2Tx MXene был синтезирован из Ti_3AlC_2, следуя наиболее распространенному методу синтеза [21]. 0,5 г Ti_3AlC_2 медленно высыпали в 10 мл 48% HF и тщательно перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов до получения раствора карбида титана (Ti_3C_2). Синтезированный Ti_3C_2 отмывали от кислоты дистиллированной водой методом центрифугирования-декантации при 3500 об/мин. Процесс отмывки проводили 5 раз до достижения нейтральной среды (pH 6–7). Фильтрат сушили под вакуумом в течение 24 часов при комнатной температуре. Полученный многослойный MXene хранили в плотно закрытой пластиковой колбе для дальнейших исследований.

1.4 Синтез композита MXene/Ag

0,1 г MXene осторожно растворяли в 30 мл дистиллированной воды и обрабатывали ультразвуком в течение 30 минут для полного растворения. Обработанную ультразвуком смесь перемешивали при 300 об/мин в течение 10 мин при комнатной температуре. 50 мг $AgNO_3$ растворяли в 30 мл дистиллированной воды в отдельном стакане и добавляли к раствору, обработанному ультразвуком. Хлопья MXene/Ag промывали в 96% этаноле методом центрифугирования-декантации при 3500 об/мин 3 раза по 5 мин. Синтезированный композит высушивали в течение 24 ч в вакууме и использовали для дальнейшего анализа.

1.5 Модификация криогеля 4VP-MAAc MXene/Ag

Композит криогеля MXene/Ag/4VP-MAAc получали следующим образом: 0,1 г порошка MXene/Ag растворяли в 10 мл дистиллированной воды и обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин. В MXene/Ag суспензию помещали образцы криогеля и помещали в шейкер-инкубатор для перемешивания при комнатной температуре в течении 24 ч. Модифицированные образцы промывали дистиллированной водой, сушили вымораживанием, взвешивали и помещали в чистый герметичный пластиковый контейнер для дальнейшего анализа.

1.6 Характеризация синтезированных образцов

Для определения функционально-групповой структуры синтезированных материалов использовали ИК-Фурье-спектрофотометр Cary 600 Series (Agilent Technologies), оснащенный модулем НПВО инфракрасного спектра. Спектры регистрировались в диапазоне 4000–400 $см^{-1}$ с разрешением 4 $см^{-1}$ и скоростью сканирования 1 $см^{-1}с^{-1}$. Синтезированные образцы предварительно лиофилизировали и измельчали в мелкий порошок для получения спектров [22]. Для характеристики структурной морфологии и элементного состава образцов использовали сканирую-

щий электронный микроскоп Zeiss Crossbeam 540 (SEM, Германия) при 5–20 кВ, оснащенный детектором обратно рассеянных электронов [23, 24]. Данные о фазовом составе исходных Ti_3AlC_2 и модифицированных криогелевых композитов получены методом рентгенофазового анализа (XRD). Спектры XRD идентифицировали с помощью рентгеновского дифрактометра (Rigaku SmartLab, Япония) с высокоэнергетическим разрешением 2D HPAD-детектора HyPix-3000. Материалы сканировали в диапазоне от 5 до 70° с углом дифракции 2θ при 40 кВ и 40 мА.

1.7 Адсорбция МС и фотокаталитические характеристики

Фотокаталитическую активность синтезированных материалов определяли с помощью фотохимического реактора ОКРС-В с непрерывным спектром с постоянной длиной волны 500 нм. Фотокаталитические исследования проводили в кварцевом сосуде при комнатной температуре двумя партиями: через 2 ч и 3,5 ч после замера степени адсорбции в темноте в течение 30 мин и 2 ч, соответственно. В обоих условиях 10 мг криогеля и композитов на основе криогеля осторожно диспергировали в 400 мл раствора МС (30 мг/л) и перемешивали в течение 30 мин и 2 ч (в зависимости от эксперимента) при 100 об/мин для достижения равновесия адсорбция-десорбция перед фотокатализом. Скорость перемешивания выставлялась на 300 об/мин для всего эксперимента. Ток реактора был установлен на уровне 6 А, а напряжение на уровне 110 В. Реактор был подключен к циркуляционной системе с водяным охлаждением, чтобы избежать колебаний температуры на протяжении всего анализа. Фотокаталитические исследования проводились в течение двух часов, и каждые 30 минут отбирали образец объемом 1 мл для анализа в УФ-видимой области, чтобы отслеживать путь деградации красителя МС в воде.

2. Результаты и обсуждения

2.1 Характеризация синтезированных образцов

На рисунке 1 представлены данные анализа морфологии поверхности полученных образцов, которая была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии. Для MXene наблюдается типичная аккордеонная структура с межслоевым расстоянием около 1 нм (рисунок 1, а). СЭМ снимки для образца MXene/Ag свидетельствуют об успешном росте наночастиц Ag на поверхности и между слоями MXene (рисунок 2 в). На СЭМ снимках для образцов чистых и модифицированных криогелей отчетливо видна макропористая структура с взаимосвязанными порами и тонкими стенками (рисунок 1, б, г). В случае с чистым криогелем эти стенки имеют гладкую поверхность (рисунок 1, б), тогда как для MXene/Ag/4VP-MAAc на их поверхностях наблюдаются наличие неоднородных образований после проведения процесса их модификации (рисунок 1, г). Неоднородные распределения пор по размерам для образцов чистых и модифицированных криогелей были рассчитаны и находились в диапазоне от 10 до 30 мкм.

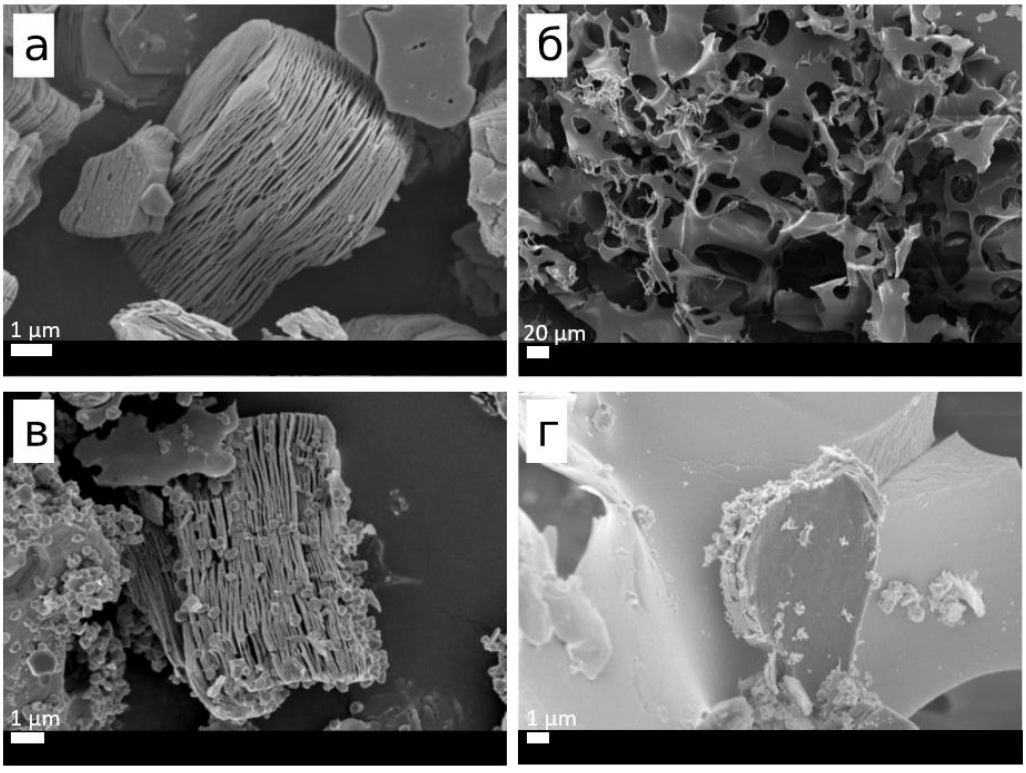


Рисунок 1. СЭМ-изображения: MXene (а); 4VP-MAAc (б); MXene/Ag (в); MXene/Ag/4VP-MAAc (г)

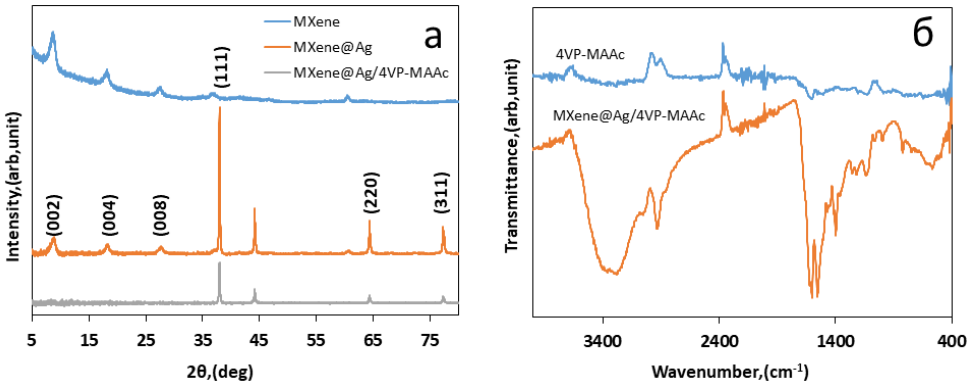


Рисунок 2. Рентгенограммы (а) и ИК-Фурье-спектроскопический анализ (б) MXene, MXene/Ag, MXene/Ag/MAAc

Для исследования структуры полученных композитов был проведен рентгеноструктурный анализ (XRD) до и после модификации многослойных $Ti_3C_2T_x$ частицами серебра, а также после внедрения их в трехмерную структуру криогелей (рисунок 2, а). Рентгенограмма для MXene демонстрирует характерные пики для $Ti_3C_2T_x$ (002), (004), (008) и (110) при значениях 2θ, 6.18°, 18.25°, 27.68° и 60,55° соответственно. В случае с MXene/Ag наблюдаются интенсивные пики, которые соответствуют плоскостям (111), (200), (220) и (311), что указывает на характерные пики серебра (JCPDS no. 04–0783), а менее интенсивные пики плоскостей (002), (004) и (006) соответствуют многослойной структуре $Ti_3C_2T_x$. Рентгенограмма для MXene/Ag/4VP-MAAc имеет четыре отчетливых пика Ag, что подтверждает внедрение MXene/Ag в аморфную матрицу криогеля. Для дополнительного исследования полученных образцов был проведен анализ с помощью инфракрасной Фурье-спектроскопии (FT-IR) при использовании режима полного отражения (рисунок 2, б). Исходя из данных, для чистого 4VP-MAAc пик примерно при 3300 $см^{-1}$ соответствует валентным колебаниям групп -OH, а острый пик при 2927 $см^{-1}$ относится к полосам валентных колебаний C–H. Для одинарных связей -CH-, $-CH_2-$, $-CH_3-$ спектр поглощения находится в области 2026 $см^{-1}$, 2167 $см^{-1}$ и 2358 $см^{-1}$ соответственно. Пики двойной асимметрии при 1600 и 1542 $см^{-1}$ связаны с амидной (I) и амидной (II) группами соответственно [25]. Пик поглощения при 1398 $см^{-1}$ возникает из-за изгиба –OH группы карбоновой кислоты. Полосы валентных колебаний групп C-O-C и C-OH наблюдались при 1217 $см^{-1}$, 1132 $см^{-1}$ и 1051 $см^{-1}$ [26]. Две основные характеристические полосы для Ti_3C_2 MXene наблюдались при 3500 $см^{-1}$ и 1600 $см^{-1}$, что соответствует O-H и –C=O соответственно. Кроме того, полосы поглощения при 1616 $см^{-1}$ и 1494 $см^{-1}$ показывают присутствие амида, а полоса C=O обусловлена присутствием N,N-диметилакриламида, являющегося одним из основных предшественников. В образце наблюдалась слабая полоса N-H амина при 3150 $см^{-1}$. Он также имеет характерную имидную группу при 1612 $см^{-1}$ для изгиба C-N.

2.2 Эффективность удаления

2.2.1 Адсорбционная эффективность

Синергетический эффект адсорбции и фотокаталитического разложения для полученных композитов был выявлен по отношению к удалению МС (30 мг/л, 400 мл, pH=8) из водного раствора. Данные по адсорбционной способности были получены при отсутствии ультрафиолетового облучения и представлены на рисунке 3, а. Для дальнейшего изучения механизма удаления были применены модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка для соответствия с экспериментальными данными. Линейные формы данных моделей имеют вид:

$$\ln\left(q_e - q_t\right) = \ln q_e - k_1 t \qquad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \qquad (2)$$

где q_e – равновесная адсорбционная ёмкость, q_t адсорбционная ёмкость в определенный момент времени, t – время адсорбции, а k_1 и k_2 является константой скорости адсорбции для псевдо-первого и псевдо-второго порядка, соответственно. Адсорбированное количество МС (c_t, мг/г) рассчитано согласно следующему уравнению (3):

$$c_t = \frac{\left(c_0 - c_t\right)\cdot V_0}{W_{total}} \qquad (3)$$

где c_0 и c_t (мг/л) это концентрации начальные и в момент времени t, V_0 и W_{total} объём раствора и масса образца, соответственно [27]. Согласно линейной оценке экспериментальных данных, представленных на рисунке 3, б, были определены значения константы скорости адсорбции и равновесные адсорбционные ёмкости. Для композита MXene/Ag/MAAc экспериментальные данные адсорбции сопоставимы со значениями для чистого криогеля и ниже в сравнении с MXene/Ag/4VP-MAAc, что возможно свидетельствует о частичном забивании пористой структуры криогеля частицами MXene/Ag. Из данных моделирования кинетики псевдо-первого (рисунок 3, б) и псевдо-второго порядков (рисунок 3, в) следует, что модель псевдо-второго порядка лучше коррелирует с экспериментальными данными, что говорит о процессе химической адсорбции красителя синтезированными образцами.

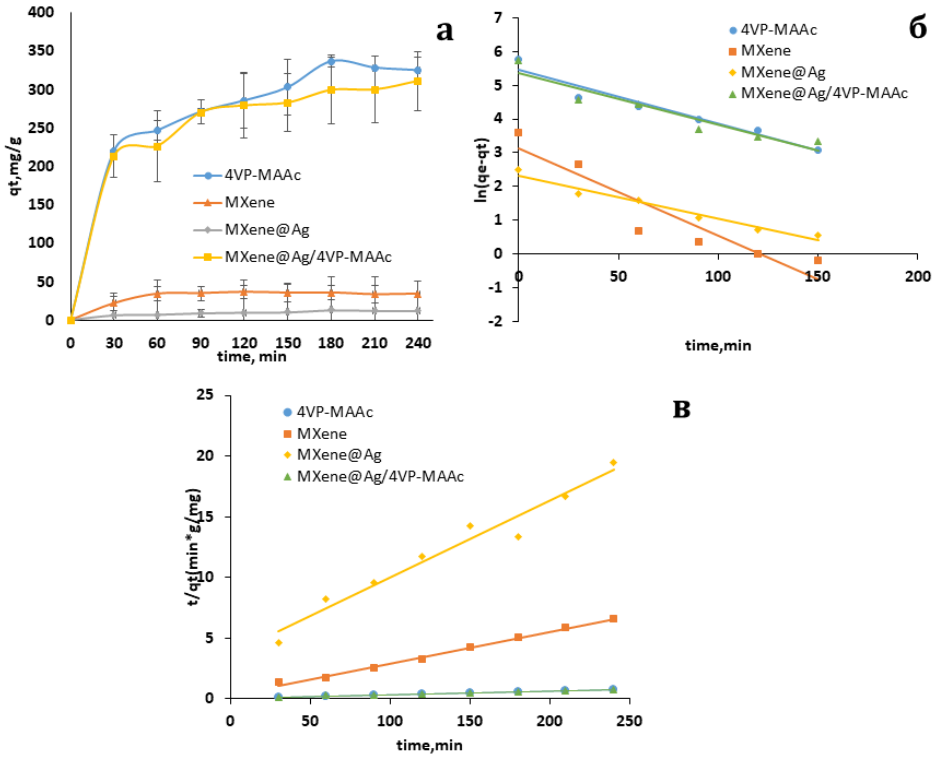


Рисунок 3. Адсорбционная емкость в зависимости от времени для различных образцов при pH=8 (а); кинетические графики псевдо-первого порядка адсорбции МС (б); кинетические графики псевдо-второго порядка адсорбции МС (в)

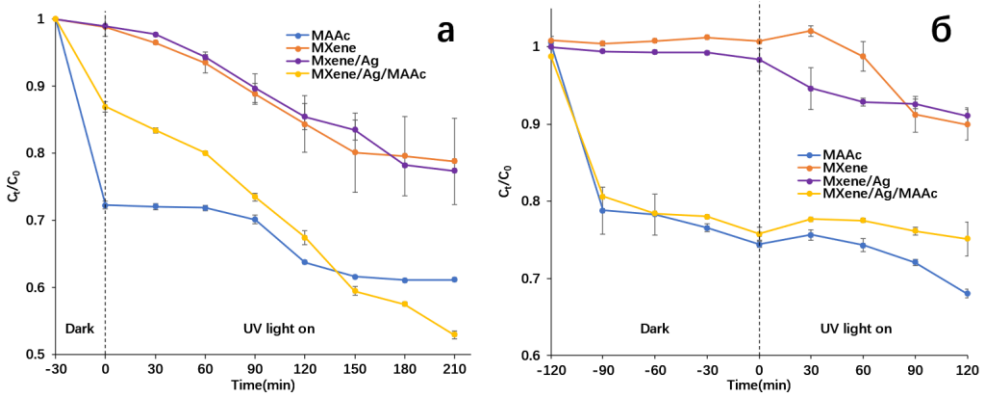


Рисунок ~~4.~~ Эффективность фотокаталитического удаления в зависимости от времени для различных образцов: время воздействия УФ-излучения (а) 3,5 часа и (б) 2 часа;

2.2.2 Синергия адсорбции и фотокатализа для удаления МС

Исследование фотокаталитического разложения МС (30 мг/л, pH=8) было проведено при воздействии ультрафиолетового облучения (500 нм, 660 Вт) с временем облучения 2 и 3,5 ч, при этом предварительно проводилась адсорбция 2 ч и 30 мин соответственно (рисунок 4). Кинетика фотокаталической деградации была исследована с помощью модели первого порядка, согласно формуле (4):

$$-ln\left(\frac{c_t}{c_0}\right) = k_p t \qquad (4)$$

где, как и в случае с адсорбцией c_0 и c_t (мг/л) это концентрации в начальный и в определенные моменты времени t, а k_p является константа скорости реакции. В случае, когда облучение длилось 3,5 ч, а адсорбция 30 минут, наблюдаемые значения констант реакции для образцов MXene, MXene/Ag, MXene/Ag/MAAc составили 0,0014, 0,0014 и 0,0025 мин$^{-1}$ соответственно. Композит MXene/Ag/MAAc показал максимальное общее удаление МС, которое достигло значения 651 мг/г за счет синергического эффекта адсорбции и фотокаталитического разложения (рисунок 4, а). Заметного улучшения удаления МС не наблюдалось в случае, когда время адсорбции (в темноте) и фотодеградация МС длились по 2 ч (рисунок

4, б). При этом в обоих случаях динамика удаления МС имеет схожий характер.

Влияние MXene на процессы адсорбции и фотокаталитического разложения МС можно объяснить следующим образом: во-первых, наличие многочисленных функциональных групп приводит к ионно-электрическому взаимодействию и, следовательно, к лучшей адсорбционной способности; во-вторых, MXene имеет отличную электрическую проводимость, что возможно способствует разделению фотоиндуцированных зарядов, снижая количество их рекомбинаций и тем самым увеличивая фотокаталитическую активность [28]. С этой точки зрения, очевидным является факт влияния структуры MXene, так как проводимость для однослойных структур в десятки раз выше в сравнении с многослойной структурой [29], что подтверждается и полученными экспериментальными данными. С другой стороны, включение наночастиц Ag улучшает способность поглощения света, который возбуждает поверхностные электроны наночастиц Ag за счет эффекта поверхностного плазмонного резонанса, которые также участвуют в разложении МС благодаря захвату этих электронов молекулами O_2 с образованием анион-радикалов или путем окисления гидроксильных групп. Таким образом синергетический эффект удаления МС из водного раствора с применением композита MXene/Ag/MAAc осуществлен за счет сложных механизмов адсорбции и фотокаталитического разложения [30–32]. Важно отметить, что для более глубокого понимания всех предложенных механизмов и определении роли каждого по сравнению с другими, возможно необходимы исследования влияния длины волны облучения, загрузки частиц переходного металла и удаление других типов органических красителей.

Заключение

В заключении мы сообщаем о пористой композитной структуре на основе трехмерного криогеля, MXene и наночастиц благородного металла, обладающей высокой адсорбционной и фотокаталитической активностью по отношению к удалению МС. В итоге, полученный композит MXene/Ag/MAAc продемонстрировал высокий синергетический эффект адсорбции-фотокатализа органического красителя МС в заданных условиях. Преимуществом такого композита является подход к контролируемому синтезу, а также комбинированная природа криогелей, MXene и наночастиц Ag, которая способствует эффективному удалению МС. Кроме того, мы продемонстрировали, что MXene благоприятно влияет как на процесс адсорбции, так и на процесс фотокаталитического разложения за счет наличия многочисленных функциональных групп, за счет которых увеличивается адсорбционная способность материала. При этом MXene имеет отличную электрическую проводимость, что способствует разделению фотоиндуцированных зарядов, снижая количество их рекомбинаций и тем самым увеличивая фотокаталитическую активность. С другой стороны, включение наночастиц Ag улучшает способность поглощения света, который возбуждает поверхностные электроны наночастиц Ag за счет эффекта поверхностного плазмонного резонанса, которые также участвуют в разложении МС благодаря захвату этих электронов молекулами O_2 с образованием анион-радикалов или путем окисления гидроксильных групп. Более того, простота метода получения композита и отсутствие необходимости использования дорогостоящего оборудования делает композиты MXene/Ag/MAAc привлекательными и для других областей исследований.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан в рамках проекта AP09259907.

Литература / References

1. Briffa J., Sinagra E., and Blundell R. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans // Heliyon, Vol. 6, No. 9, P. e04691, 2020, https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691.
2. Xie H. [et al.] Recent advances in the fabrication of 2D metal oxides // iScience, Vol. 25, No. 1, P. 103598, Jan. 2022, https://doi.org/10.1016/J.ISCI.2021.103598.
3. Aiman N., Gulnaz S., and Alena M. The characteristics of pollution in the big industrial cities of Kazakhstan by the example of Almaty // J. Environ. Heal. Sci. Eng., Vol. 16, No. 1, PP. 81–88, 2018, https://doi.org/10.1007/s40201-018-0299-1.
4. Chang C. [et al.] Recent Progress on Two-Dimensional Materials // Acta Phys. Chim. Sin., Vol. 37, P. 2108017, Nov. 2021, https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB2021 08017.
5. Das P. and Wu Z.-S. {MXene} for energy storage: present status and future perspectives // J. Phys. Energy, Vol. 2, No. 3, P. 32004, 2020, https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab9b1d.
6. Huang J., Li Z., Mao Y., and Li Z. Progress and biomedical applications of MXenes // Nano Sel., Vol. 2, No. 8, PP. 1480–1508, Aug. 2021, https://doi.org/10.1002/NANO.202000309.
7. Uzun S. [et al.] Highly conductive and scalable Ti3C2Tx-coated fabrics for efficient electromagnetic interference shielding // Carbon N. Y., Vol. 174, PP. 382–389, 2021, https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.12.021.
8. Li N. [et al.] MXenes: An Emerging Platform for Wearable Electronics and Looking Beyond // Matter, Vol. 4, No. 2, PP. 377–407, 2021, https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.10.024.
9. Zhang C., Cui L., Abdolhosseinzadeh S., and Heier J. Two-dimensional MXenes for lithium-sulfur batteries // InfoMat, Vol. 2, No. 4, PP. 613–638, 2020, https://doi.org/10.1002/inf2.12080.
10. Yuan M., Zhou M., and Fu H., Synergistic microstructure of sandwich-like $NiFe_2O_4$@SiO_2@MXene nanocomposites for enhancement of microwave absorption in the whole Ku-band // Compos. Part B Eng., Vol. 224, P. 109178, 2021, https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109178.

11. Zhang P. [et al.] Cross-linking to prepare composite graphene oxide-framework membranes with high-flux for dyes and heavy metal ions removal // Chem. Eng. J., Vol. 322, PP. 657–666, 2017, https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.068.
12. Han R. and Wu P. High-performance graphene oxide nanofiltration membrane with continuous nanochannels prepared by the in-situ oxidation of MXene // J. Mater. Chem. A, Vol. 7, No. 11, PP. 6475–6481, Mar. 2019, https://doi.org/10.1039/C9TA00137A.
13. Ma J. [et al.] Comparative Study of Graphene Hydrogels and Aerogels Reveals the Important Role of Buried Water in Pollutant Adsorption // Environ. Sci. Technol., Vol. 51, No. 21, PP. 12283–12292, Nov. 2017, https://doi.org/10.1021/ACS.EST.7B02227/SUPPL_FILE/ES7B02227_SI_001.PDF.
14. Zhang Y. Z. [et al.] MXene hydrogels: Fundamentals and applications // Chem. Soc. Rev., Vol. 49, No. 20, PP. 7229–7251, 2020, https://doi.org/10.1039/d0cs00022a.
15. Türkmen D., Bakhshpour M., Akgönüllü S., Aşır S., and Denizli A. Heavy Metal Ions Removal From Wastewater Using Cryogels: A Review // Front. Sustain., Vol. 0, P. 7, Mar. 2022, https://doi.org/10.3389/FRSUS.2022.765592.
16. Hao L., Zhang H., Wu X., Zhang J., Wang J., and Li Y. Novel thin-film nanocomposite membranes filled with multi-functional Ti3C2Tx nanosheets for task-specific solvent transport // Compos. Part A Appl. Sci. Manuf., Vol. 100, PP. 139–149, 2017, https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.05.003.
17. Zhang G., Song A., Duan Y., and Zheng S. Enhanced photocatalytic activity of TiO_2/zeolite composite for abatement of pollutants // Microporous Mesoporous Mater., Vol. 255, PP. 61–68, 2018, https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.07.028.
18. Shahzad A. [et al.] MXsorption of mercury: Exceptional reductive behavior of titanium carbide/carbonitride MXenes // Environ. Res., Vol. 205, P. 112532, 2022, https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112532.
19. Dele-Afolabi T. [et al.] Processing Techniques and Application Areas of MXene-Reinforced Nanocomposites // in Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, 2021.
20. Peng Y.-H., Kashale A. A., Lai Y., Hsu F.-C., and Chen I.-W. P. Exfoliation of 2D materials by saponin in water: Aerogel adsorption / photodegradation organic dye // Chemosphere, Vol. 274, P. 129795, 2021, https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129795.
21. Ferrara C., Gentile A., Marchionna S., and Ruffo R. Ti3C2Tx MXene compounds for electrochemical energy storage // Curr. Opin. Electrochem., Vol. 29, P. 100764, 2021, https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100764.
22. Izzo F., Germinario C., Grifa C., Langella A., and Mercurio M. External reflectance FTIR dataset (4000–400 cm^{-1}) for the identification of relevant mineralogical phases forming Cultural Heritage materials // Infrared Phys. Technol., Vol. 106, P. 103266, 2020, https://doi.org/10.1016/j.infrared.2020.103266.
23. Lim G. P., Soon C. F., Morsin M., Ahmad M. K., Nayan N., and Tee K. S. Synthesis, characterization and antifungal property of Ti3C2Tx MXene nanosheets // Ceram. Int., Vol. 46, No. 12, PP. 20306–20312, 2020, https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.118.
24. Yüksel B., Şen N., Ögünç G. I., and Erdoğan A. Elemental profiling of toxic and modern primers using ICP-MS, SEM-EDS, and XPS: an application in firearm discharge residue investigation // Aust. J. Forensic Sci., PP. 1–18, Feb. 2022, https://doi.org/10.1080/00450618.2022.2043436.
25. Determination of Secondary Structure in Proteins by FTIR Spectroscopy. – JenaLib. – http://jenalib.leibniz-fli.de/ImgLibDoc/ftir/IMAGE_FTIR.html (accessed Aug. 28, 2022).
26. El-Sakhawy M., Kamel S., Salama A., and Sarhan H.-A. Preparation and infrared study of cellulose based amphiphilic materials // Jan. 2018.
27. The Change of Concentration with Time (Integrated Rate Laws) – Chemistry LibreTexts. https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Chemistry_-_The_Central_Science_(Brown_et_al.)/14%3A_Chemical_Kinetics/14.04%3A_The_Change_of_Concentration_with_Time_(Integrated_Rate_Laws) (accessed Aug. 28, 2022).
28. Ren J. [et al.] Enhanced adsorption performance of alginate/MXene/CoFe2O4 for antibiotic and heavy metal under rotating magnetic field // Chemosphere, Vol. 284, P. 131284, 2021, https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131284.
29. Zeng X., Wang Y., He X., Liu C., Wang X., and Wang X. Enhanced removal of Cr(VI) by reductive sorption with surface-modified Ti3C2Tx MXene nanocomposites // J. Environ. Chem. Eng., Vol. 9, No. 5, P. 106203, 2021, https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106203.
30. Singha D., Sahu D. K., and Sahu K. Coupling of Molecular Transition with the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles inside the Restricted Environment of Reverse Micelles // ACS omega, Vol. 2, No. 9, PP. 5494–5503, Sep. 2017, https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00902.
31. Al-Shehri A. S., Zaheer Z., Alsudairi A. M., Kosa and S. A. Photo-oxidative Decolorization of Brilliant Blue with AgNPs as an Activator in the Presence of K2S2O8 and NaBH4 // ACS Omega, Vol. 6, No. 41, PP. 27510–27526, Oct. 2021, https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04501.
32. Lee S. H., Jo J. S., Park J. H., Lee S. W., and Jang J. W. A hot-electron-triggered catalytic oxidation reaction of plasmonic silver nanoparticles evidenced by surface potential mapping // J. Mater. Chem. A, Vol. 6, No. 42, PP. 20939–20946, Oct. 2018, https://doi.org/10.1039/C8TA07179A.

СУДАН МЕТИЛЕН КӨГІН (МБ) АЛУҒА АРНАЛҒАН КЕУЕКТІ ҮШ ӨЛШЕМДІ КРИОГЕЛЬ, МКСЕН ЖӘНЕ КҮМІС НАНОБӨЛШЕКТЕРІНЕ НЕГІЗДЕЛГЕН КОМПОЗИТ

А. Нұршәріп[1)], Г.К. Мегбену[3)], Ә. Сатаева[1)], Ш. Дауылбаев[1,2)], Ә. Бәйменов[1)]

[1)] Астана Ұлттық зертханасы, Назарбаев Университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
[2)] Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан
[3)] Инженерлік және цифрлық ғылымдар мектебі, Назарбаев Университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

Бұл зерттеуде біз кеуекті 3D криогельге және Ti3C2Tx Mxene нанопарақтарына, сондай-ақ өздігінен құрастыру арқылы алынған және метилен көкін (МБ) жоюға қолданылған Ag нанобөлшектеріне (MXene/Ag/Cryogel) негізделген жаңа композиция туралы хабарлаймыз.) адсорбция және фотокаталитикалық деградация синергизмімен. Алынған композиттердің МК-ны жоюға қатысты синергиялық әсері криогельдің тамаша адсорбциялық қабілетімен және MXene/Ag фотокаталитикалық белсенділігімен байланысты. Орындалған зерттеулер MXenes көптеген функционалдық топтардың болуына байланысты адсорбция процесін ғана емес, сонымен қатар жоғары электр өткізгіштігінің арқасында СМ фотокаталитикалық ыдырауын жақсартатынын көрсетті. Сонымен қатар, Ag NP қосылуы беттік плазмонды резонанс әсері арқылы Ag NP беттік электрондарын қоздыратын жарықты сіңіру қабілетін жақсартады. Жалпы алғанда, алынған нәтижелер адсорбциялық-фотокатализдің синергиялық әсері органикалық ластаушы заттарды жоюдың тиімді әдісі екенін көрсетеді.

***Түйін сөздер**: криогель, MXene, күміс нанобөлшектері, адсорбция, фотокатализ, органикалық бояу.*

COMPOSITE BASED ON POROUS THREE-DIMENSIONAL CRYOGEL, MXENE AND SILVER NANOPARTICLES FOR REMOVING METHYLENE BLUE (MB) FROM WATER

A. Nursharip[1)], H.K. Megbenu[3)], A. Sataeva[1)], Ch. Daulbaev[1,2)], A. Baimenov[1)]

[1)] Astana National Laboratory, Nazarbayev University, Nur-Sultan, Kazakhstan
[2)] Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan
[3)] School of Engineering and Digital Sciences, Nazarbayev University, Nur-Sultan, Kazakhstan

In this study, we report a novel composite based on a porous 3D cryogel and Ti3C2Tx Mxene nanosheets, as well as Ag nanoparticles (MXene/Ag/Cryogel), which was obtained by self-assembly and applied to the removal of methylene blue (MB) with synergism of adsorption and photocatalytic degradation. The synergistic effect for the resulting composites with respect to MC removal is associated with the excellent adsorption capacity of the cryogel and the photocatalytic activity of MXene/Ag. The studies performed have shown that MXenes improve not only the adsorption process due to the presence of numerous functional groups, but also the photocatalytic decomposition of SM due to their high electrical conductivity. In addition, the incorporation of Ag NP improves the ability to absorb light that excites the surface electrons of Ag NP through the effect of surface plasmon resonance. In general, the results obtained indicate that the synergistic effect of adsorption-photocatalysis is an effective way to remove organic pollutants.

***Keywords**: cryogel, MXene, silver nanoparticles, adsorption, photocatalysis, organic dye.*

ПАМЯТИ ВЛАДИМИРА ПЕТРОВИЧА СОЛОДУХИНА

(12.04.1941 — 31.10.2022)



31 октября 2022 года на 82-м году ушел из жизни главный научный сотрудник Института ядерной физики, научный руководитель Центра комплексных экологических исследований, доктор физико-математических наук, член Международного радиохимического общества СОЛОДУХИН Владимир Петрович.

Владимир Петрович Солодухин родился 12 апреля 1941 года в г. Спасске Приморского края в семье военнослужащего.

Детские годы Солодухина В. П. прошли в Узбекистане, г. Самарканд (1941–1945 гг.); в Румынии, гг. Бухарест, Тимишоару, Арад, Плоешти (1945–1947 гг.); в Корее, г. Пхеньян (1947–1949 гг.); в Китае, г. Порт-Артур (1949–1954 гг.). С 1954 года постоянное место жительства – г. Алма-Ата.

В 1958 г. окончил среднюю школу № 20 и поступил на физический факультет КазГУ. В 1963 г., после окончания обучения в КазГУ (кафедра радиоактивных изотопов) был распределен в ИЯФ АН КазССР. В 1964 г. поступил в аспирантуру (руководитель – лауреат Ленинской и Государственной Премий СССР Сокольский В. В.). Дальнейшая трудовая деятельность Солодухина В. П. связана с ИЯФ. Занимал должности от инженера до заместителя директора. На протяжении многих лет руководил лабораторией активационного анализа (позже переименованной в лабораторию ядерно-физических методов анализа).

Солодухин В. П. является специалистом в области ядерно-физических методов анализа и их использования для решения всевозможных научных и практических задач. Его научные исследования охватывают широкий круг проблем полупроводниковой техники, геологии, нефтехимии, экологии, радиоэкологии и других сфер науки и техники. При его активном участии в лаборатории рассчитан, разработан и создан магнитный безжелезный тороидальный бета-спектрометр «Апельсин», рассчитана, сконструирована, изготовлена и установлена в здании реактора ВВР-К пневмотранспортная система для активационного анализа по короткоживущим изотопам; разработано, изготовлено и испытано специальное устройство для облучения нефти большим флюенсом нейтронов на реакторе ВВР-К.

Разработанный Солодухиным В. П. метод активационного анализа по электронам внутренней конверсии был успешно применен для исследования структуры аномально фотопроводящих полупроводящих пленок селенида ртути. Работы проводились по тематике академика АН КазССР Корсунского М. И. Впервые экспериментально было установлено, что такие полупроводники имеют не сплошную, а прерывистую «островковую» структуру, что в значительной степени способствовало пониманию механизма аномальной фотопроводимости. По результатам этих работ в 1978 г. он защитил кандидатскую диссертацию на тему «Определение элементного состава по электронам внутренней конверсии».

Значительный объем научных исследований Владимира Петровича посвящен методическим разработкам и изучению микроэлементного состава нетрадиционных углеводородных ископаемых: высоковязкие нефти, нефтебитуминозные породы, природные битумы, горючие и углистые сланцы. Эта работа выполнялась при консультации со стороны академика АН КазССР Надирова Н. К. Разработанные под руководством Солодухина В. П. методики использованы для изучения состава ископаемых углеводородов различных месторождений Казахстана и бывшего СССР. В подавляющем их большинстве обнаружены повышенные содержания ценных металлов ванадия и никеля, во многих – молибдена, титана, хрома, золота, серебра, палладия и платины. Кроме того, определены концентрации экологически и технологически

вредных примесей: мышьяк, сера, бром, селен, сурьма и др. Выполненные исследования способствовали решению проблемы комплексного освоения природных ресурсов.

В 2009 г. Солодухин Владимир Петрович блестяще защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по двум специальностям «01.04.01 – приборы и методы экспериментальной физики» и «03.00.16 – экология» по теме «Ядерно-физические методы в решении проблем нефтяной отрасли и экологии Казахстана».

Солодухин В. П. является соавтором монографии «Металлы в нефтях» и более 300 научных работ, опубликованных в различных научных изданиях. Результаты этих работ доложены более чем на 80 Международных, Всесоюзных и Республиканских конференциях и совещаниях. Имеет авторские свидетельства на изобретения и является соавтором Патента РК № 5042 «Способ выделения и концентрирования плутония и америция из почв Семипалатинского полигона». Соавтор открытия пяти месторождений ванадия в нефтях Поволжья. В качестве эксперта по вопросам радиационной безопасности принимал участие в аудитах предприятий по добыче урана. На протяжении более 8 лет (вплоть до развала СССР) являлся членом Научного совета СССР по приложению методов ядерной физики в смежных областях, возглавляемого академиком АН СССР Флеровым Г. Н., а позже – член-корреспондентом АН СССР Мостовым В. И. Владимир Петрович был членом Международного радиохимического общества; членом Ученого Совета ИЯФ МЭ РК. За все время работы в Институте Солодухин В. П. активно участвовал в общественной жизни. В студенческие годы являлся членом сборной команды КазГУ по плаванию. Рекордсмен Университета, неоднократный призер первенства Республики. Долгие годы являлся капитаном команды ИЯФ по волейболу. Активно работал в профкоме Института. На протяжении нескольких лет был президентом Дома Ученых ИЯФ АН КазССР и одним из активных организаторов Международных совещаний и конференций.

Под научным руководством Солодухина В. П. существенное развитие получили радиоэкологические исследования. Развита принципиально новая методология, включающая в себя широкий комплекс ядерно-физических, спектрометрических, радиохимических и других методов. Проведены обследования на Семипалатинском испытательном полигоне, продолжаются исследования на полигоне Азгир и на объектах «Лира». Большинство работ нашли свое продолжение при выполнении рядамеждународных Проектов в рамках программ МНТЦ, НАТО, МАГАТЭ и др. Ведутся работы по радиационному и гидрохимическому мониторингу всех трансграничных рек Казахстана. Исследования способствуют объективному пониманию радиационной обстановки в Казахстане и динамики ее развития, а также выработке рациональных решений по вопросам реабилитации наиболее загрязненных территорий нашей страны.

Заслуги Солодухина В. П. отмечены орденом Республики Казахстан «Құрмет», золотым знаком «Заслуженный работник атомной отрасли Республики Казахстан», а также почетными грамотами МН-АН РК, МЭМР РК и НЯЦ РК.

Коллеги и ученики навсегда сохранят светлую память о Владимире Петровиче, как об одном из наиболее авторитетных ученых, признанных не только в нашей стране, но, и далеко за ее пределами, а также об уважаемом, добром и отзывчивом человеке.

СПИСОК АВТОРОВ

Abuova A.U., 35
Abuova F.U., 35
Balayeva O.O., 63
Bazarbaeva A.B., 51
Ibrahimova K.A., 16
Kadyrova N.Zh., 51
Kaptagay G.A., 35
Koilyk N.O., 35
Nurkenov S.A., 35
Panitskiy A.V., 51
Satanova B.M., 35
Tuleubaeva T.N., 51
Zharkymbekova A.P., 35
Ан В.А., 74
Артамонов Ю.Е., 41
Архангельски Е., 30
Арынғазы Е., 94
Байменов А., 30, 101
Бакланова Ю.В., 41
Бардюков В.А., 4
Бочков В., 94
Вурим А.Д., 56
Гайдайчук В.А., 56
Гныря В.С., 56
Гордиенко Ю., 94
Даулбаев Ч., 101
Игибаев У.А., 4
Инглезакис В., 30
Исаев Ж., 30
Кажитаев С.М., 56
Камал А., 30
Керим Т., 30
Ким Д., 30
Комлев А.В., 4
Котляр А.Н., 56
Марченко И.О., 4
Мегбену Г.К., 101
Миллер А.А., 56
Михайлова Н.Н., 82
Мустафина Е.В., 41
Мухамедиев А.К., 56
Непеина К.С., 74
Нуршарип А., 101
Оразгалиев Н., 94
Оразымбеков Б., 94
Понкратов Ю., 94
Прозорова И.В., 56
Самарханов Қ., 94
Сапарбек Э., 94
Сатаева А., 30, 101
Смирнов А.А., 82
Смирнов Ю.А., 82
Тулубаев Е., 94
Фролов З.Н., 4
Цхе В.К., 56

ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЕЙ

Статьи для публикации в журнале отправляются авторами после регистрации на веб-сайте журнала в электронном виде в формате MS WORD (.docx), а после принятия решения о публикации статьи редакцией (по окончании процесса проверки и рецензирования) – и в виде печатной копии окончательной редакции статьи с согласием авторов на публикацию и их подписями (по почте, курьером и пр. в адрес редакции).

Текст печатается на листах формата А4 (210× 297 мм) с полями: сверху 30 мм; снизу 30 мм; слева 20 мм; справа 20 мм, на принтере с высоким разрешением (600–2400 dpi). Горизонтальное расположение листов не допускается.

Используйте шрифт Times New Roman высотой 10 пунктов. Пожалуйста, используйте встроенные стили заголовков (Заголовок 1, 2…) только для названия статьи и заголовков подразделов, и не используйте их для обычного текста, таблиц и подрисуночных подписей.

В левом верхнем углу первой страницы должен быть указан индекс УДК. Название статьи печатается ниже заглавными буквами, в одном абзаце. После этого печатается текст краткой аннотации на языке статьи (100–3000 символов), и отдельной строкой (после фразы Ключевые слова:) – ключевые слова (5–10). Далее, со следующего абзаца – основной текст, содержащий разделы: Введение, Основную часть и Результаты (возможно, с подразделами), Заключение. После текста статьи приводится список литературы (на языках оригиналов) и блоки «название статьи, аннотация, ключевые слова) на двух оставшихся языках.

Обратите внимание, что ФИО авторов и представляемые организации в статье указывать не нужно, т.к. статьи проходят двойное «слепое» рецензирование. Эту информацию необходимо будет заполнить на трех языках (русском, казахском, английском) в форме на веб-сайте при подаче статьи. Рекомендуем заранее подготовить ее в виде отдельного документа с таблицами по образцу (см. ОБРАЗЕЦ на следующей странице) и приложить к статье.

Для текста статьи используйте одинарный межстрочный интервал, между абзацами не нужно вставлять пустые абзацы и строки.

Не используйте таблицы для расположения иллюстраций и подрисуночных подписей, а также средства рисования MS Word поверх иллюстраций.

Максимально допустимый объем статьи – 10 страниц.

При написании статей необходимо придерживаться следующих требований:

- Окончательная редакция статьи, прошедшая рецензирование и допущенная к публикации, должна содержать блоки на трех языках – казахском, английском и русском, с указанием названия статьи, фамилий, имен, отчеств авторов, полного названия организаций, городов и стран местонахождения, которые они представляют, аннотации (объемом 100–3000 символов, включая знаки препинания и пробелы), и ключевых слов (5–10).
- Ссылки на литературные источники даются в тексте статьи цифрами в квадратных […] скобках по мере упоминания. Список литературы приводится по ГОСТ 7.1-2003.
- Пожалуйста, не используйте механизм автоматической нумерации (поля) MS Word для нумерации ссылок на литературу, списков, рисунков и таблиц – используйте обычный текст;
- Иллюстрации (графики, схемы, диаграммы) должны быть выполнены на компьютере (ширина рисунка 8 или 14 см). Особое внимание обратите на надписи на рисунке – они должны быть различимы при уменьшении до указанных выше размеров. Файлы рисунков должны быть представлены отдельно в одном из растровых – .tif, .png (для схем и рисунков с надписями), .jpg (для фото) с разрешением 300 dpi (~1000 px для рисунков шириной 8 см и ~1800 px для рисунков шириной 14 см) или векторных – .svg, .wmf, .emf форматах. Названия файлов должны соответствовать положению в статье (напр. Рисунок 1-a.tiff). Для надписей на рисунках предпочтительно использовать шрифт Arial Narrow или аналогичный (узкий шрифт без засечек).
- Математические формулы в тексте должны быть набраны как уравнения MS Word или формулы MathType. Следует нумеровать лишь те формулы, на которые имеются ссылки в тексте.
- Текст должен быть тщательным образом выверен и отредактирован. Бумажная версии статья должна быть в конце подписана авторами.

К статье прилагаются следующие документы:

1) *Сопроводительное письмо от авторов*, в котором должны содержаться сведения о том, что статья может быть опубликована в открытой печати, ранее не была опубликована, не находится на рассмотрении на предмет публикации в других изданиях, статья не содержит информации, способной привести к конфликту интересов.
2) *Файлы рисунков.*

Название статьи, аннотация, ключевые слова, а также сведения обо всех авторах статьи заполняются на 3-х языках (русском, казахском, английском) в форме на сайте при подаче статьи (эту информацию также желательно приложить к статье в виде отдельного файла – см. ОБРАЗЕЦ на следующей странице).

Дополнительную актуальную информацию по оформлению, подготовке статей, авторским правам, регистрации можно получить на веб-сайте журнала в разделе **Правила для авторов** (https://journals.nnc.kz/jour/about/submissions).

Статьи, оформление которых не соответствует указанным требованиям, к публикации не допускаются.

ОБРАЗЕЦ

Название статьи (на русском языке)

Таблица 1. Авторы (на русском языке)

Порядковый номер автора статьи	Фамилия	Имя полностью	Отчество полностью (если имеется)	Должность	Ученая степень	Телефон (без скобок, пробелов и дефисов)	Электронная почта	Номера организаций, которые представляет автор (из таблицы 2)
1	Иванов	Иван	Иванович	доцент	PhD	+57771114455	my_mail@mail.ru	1, 2
2	Петров	Петр	Петрович	зав. лаб.	к.ф.-м.н.	+69992223366	my_mail@google.com	1

Таблица 2. Организации (на русском языке)

Порядковый номер организации	Наименование	Полный почтовый адрес (индекс, страна, город, улица, дом)	Официальный веб-сайт (если имеется)
1	Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева	010008, Республика Казахстан, г. Нур-Султан, ул. Сатпаева, 2	www.enu.kz
2	Астанинский филиал Института ядерной физики МЭ РК	010008, Республика Казахстан, г. Нур-Султан, пр. Абылай хана, 2/1	www.inp.kz

Название статьи (на казахском языке)

Таблица 1. Авторы (на казахском языке)

Мақала авторының реттік нөмірі	Тегі	Толық аты	Әкесінің толық аты (болса)	Лауазымы	Ғылыми дәрежесі	Телефоны (жақшасыз, бос орынсыз және дефиссіз)	Электрондық поштасы	Автор ұйымдарының нөмірлері (2-кестеден)
1	Иванов	Иван	Иванович	доцент	PhD	+57771114455	my_mail@mail.ru	1, 2
2	Петров	Петр	Петрович	зертхана меңгерушісі	ф.-м.ғ.к.	+69992223366	my_mail@google.com	1

Таблица 2. Организации (на казахском языке)

Ұйымның реттік нөмірі	Атауы	Толық пошталық мекенжайы (индекс, ел, қала, көше, үй)	Ресми веб-сайт (болса)
1	Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті	010008, Қазақстан Республикасы, Нұр-Сұлтан қ., Сәтпаев көшесі, 2	www.enu.kz
2	ҚР ЭМ Ядролық физика институтының Астана филиалы	010008, Қазақстан Республикасы, Нұр-Сұлтан қ., Абылай хан даңғылы, 2/1	www.inp.kz

Название статьи (на английском языке)

Таблица 1. Авторы (на английском языке)

Order number of author's article	Surname	Full Name	Full Middle Name (if any)	Position	Academic degree	Telephone (free of brackets, gaps and hyphens)	E-mail	Numbers of organizations representing by author (from Table 2)
1	Ivanov	Ivan	Ivanovich	Associate professor	PhD	+57771114455	my_mail@mail.ru	1, 2
2	Petrov	Peter	Petrovich	Chief of laboratory	Cand. of Phys. and Math. Sc.	+69992223366	my_mail@google.com	1

Таблица 2. Организации (на английском языке)

Order number of organization	Title	Full post address (zip code, country, city, street, house)	Official web-site (if any)
1	L.N. Eurasian National University	010008, Republic of Kazakhstan, Nur-Sultan, Satpayev st. 2	www.enu.kz
2	Astana Branch of the Institute of Nuclear Physics ME RK	010008, Republic of Kazakhstan, Nur-Sultan, ave. Abylai Khan, 2/1	www.inp.kz

Примечание: если информация отсутствует – оставляйте соответствующие ячейки таблицы пустыми.

Ответственный секретарь к.ф.-м.н. В.А. Витюк
тел. +7 (722-51) 3-33-35, E-mail: VITYUK@NNC.KZ

Технический редактор И.Г. Перепелкин
тел. +7 (722-51) 3-33-33, E-mail: IGOR@NNC.KZ

Адрес редакции: 071100, Казахстан, г. Курчатов, ул. Бейбіт атом, 2Б
https://journals.nnc.kz/jour

© Редакция журнала «Вестник НЯЦ РК», 2022

Свидетельство о постановке на учет №17039-Ж от 13.04.2018 г.
Выдано Комитетом информации Министерства информации и коммуникаций Республики Казахстан

Тираж 300 экз.

Выпуск набран и отпечатан в типографии
Национального ядерного центра Республики Казахстан
071100, Казахстан, г. Курчатов, ул. Бейбіт атом, 2Б

