

ISSN 0372-5340

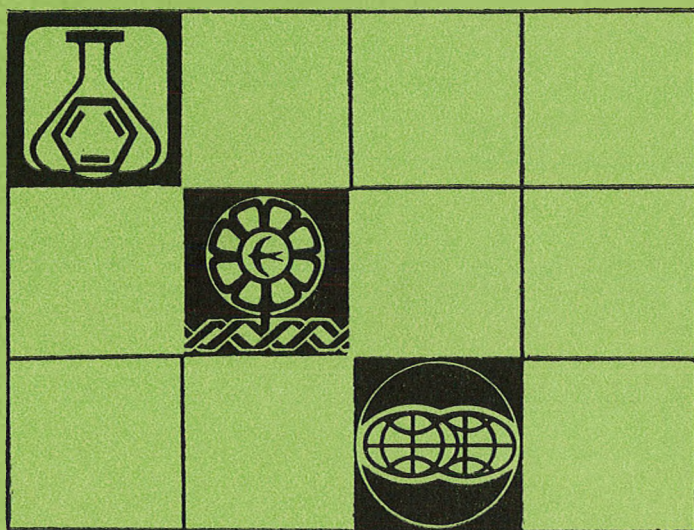
3

СЕРИЯ 2, 1988

ВЕСТНИК

Белорусского государственного
университета имени В.И. Ленина

Химия
Биология
География



СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

<i>Гапоник Л. В., Мардыкин В. П.</i> Синтез и свойства высших алюминийалкилов	3
<i>Тихонова Л. А., Вечер А. А., Самаль Г. И., Жук П. П., Тоноян А. А., Гилевич М. П.</i> Физико-химические свойства мапганита лаптана, легированного кальцием	13
<i>Врублевский А. И., Кузовков П. В.</i> Спектроскопическое изучение экстракомплексов порфиринов ванадила и серебра	17
<i>Пшеничный Г. В., Машенков В. А., Станицевский Л. С.</i> Синтез бензо[а]фуоро [2, 3- <i>g</i>] хинолизинов внутримолекулярной циклизацией 6-(2-гидроксиэтил)-2-оксо-5-фенилфуоро [2, 3- <i>c</i>] пиперидинов	21
<i>Бильдюкевич Т. Д., Сидерко В. М., Судник Л. А., Гриншпан Д. Д., Капуцкий Ф. И.</i> Свойства растворов привитых сополимеров целлюлозы с полиметакрилатом и пленок, полученных из них	23

БИОЛОГИЯ

<i>Кукулянская М. Ф., Хрипченко И. П., Корженевская Т. М.</i> Влияние рентгеновского облучения и СВЧ гипертермии на активность гексокиназы саркомы 45	27
<i>Бойкова С. А.</i> Зоопланктон озер, подверженных антропогенному эвтрофированию	30
<i>Вежновец Г. Г., Самойленко В. М.</i> Летний фитопланктон озер Белорусского Полесья	33
<i>Крючкова Н. М.</i> Взаимоотношения фито- и зоопланктона в биологических очистных прудах	37
<i>Стефанович Е. Н., Маковоз С. Л., Коробко И. В.</i> Изменение содержания зеленых пигментов и белков в проростках ячменя разной продуктивности в условиях водного дефицита	42
<i>Гариб М.</i> Фенетическая структура популяции листоеда <i>Goniostena viminalis</i> (L.) Березинского биосферного заповедника	44
<i>Шуканов А. С., Гирилович И. С., Лемеза Н. А.</i> Мучнисторосяные грибы (сем. <i>Erysiphaceae</i>) юго-западной части Центрально-Березинского геоботанического района	47

ГЕОГРАФИЯ

<i>Широков В. М., Плужников В. Н.</i> Использование и перераспределение водных ресурсов Белоруссии	52
<i>Переpečко А. С.</i> Психологическое направление в западной электральной географии	56
<i>Кудло Т. А., Горблюк А. В.</i> Оптимизация фосфатного режима почв высокими дозами сапропелей	60
<i>Витовец В. А., Клементьев В. П., Лопух П. С., Шемет С. Ф.</i> Исследования инженерно-геологических процессов на солотвалах действующих калийных комбинатов	62
<i>Базыленко Г. М., Блажевич Л. А.</i> Радиационный режим Нарочанских озер	66
<i>Романов В. П., Бойкова С. А., Вежновец Г. Г., Лешкович Л. Е., Мелешко М. А.</i> Прозрачность как показатель уровня трофии озер Белоруссии	72

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

<i>Завриев А. В.</i> Эффективность природоохранных мероприятий на предприятиях химического комплекса Белорусской ССР	75
--	----

ХРОНИКА

<i>Скоропанов А. С., Вечер А. А.</i> Белорусское республиканское научно-техническое совещание «Применение термического анализа для интенсификации технологических процессов и создания прогрессивных материалов»	77
--	----

ПАМЯТИ ТОВАРИЩА

<u>Игорь Иванович Покровский</u>	78
----------------------------------	----

ОКТАБРЬ

3

СЕРИЯ 2, 1988

ВЕСТНИК

Белорусского государственного
университета имени В.И. Ленина

НАУЧНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Издается с 1969 года
один раз в четыре месяца

Химия
Биология
География



МИНСК
ИЗДАТЕЛЬСТВО
„УНИВЕРСИТЕТСКОЕ“
1988

Главный редактор В. Г. РУДЬ

Ответственный секретарь П. Н. БАРАНОВСКИЙ

Редакционная коллегия серии:

*Ф. Н. КАПУЦКИЙ (ответственный редактор),
Р. А. ЖМОЙДЯК, Н. И. ЖУРАВСКАЯ, В. Н. КИСЕЛЕВ,
П. М. КИСЛУШКО, Н. М. КРЮЧКОВА, И. К. ЛОПАТИН,
Е. П. ПЕТРЯЕВ, А. Т. ПИКУЛЕВ (зам. ответственного ре-
дактора), Ю. А. ПРОЛЕСКОВСКИЙ, В. В. СВИРИДОВ,
Г. Л. СТАРОБИНЕЦ, В. Ф. ТИКАВЫЙ, Ю. К. ФОМИЧЕВ,
В. М. ШИРОКОВ (зам. ответственного редактора), А. С. ШУ-
КАНОВ, Т. Л. ЮРКШТОВИЧ (ответственный секретарь),
О. Ф. ЯКУШКО*

ВЕСТНИК БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. И. ЛЕНИНА

Серия 2: Хим. Биол. Геогр. 1988. № 3

*Редактор И. П. Стрельченя
Младший редактор Г. М. Добыш
Художественный редактор С. В. Баленок
Технический редактор и корректор Г. П. Хмарун*

Сдано в набор 13.07.88. Подписано в печать 27.09.88. АТ 13850. Фор-
мат 70×108^{1/16}. Бумага тип. № 1. Высокая печать. Усл. печ. л. 7,0.
Усл. кр.-отг. 7,52. Уч.-изд. л. 7,74. Тираж 790 экз. Заказ 1074.
Цена 85 к.

Издательство «Университетское». 220048, Минск, проспект Машеро-
ва, 11. Адрес редакции: 220080, Минск, Университетский городок,
тел. 20-65-42

Ордена Трудового Красного Знамени типография издательства ЦК КП
Белоруссии, 220041, Минск, Ленинский пр., 79.

© Вестник БГУ имени В. И. Ленина, 1988



УДК 547.256.2

Л. В. ГАПОНИК, В. П. МАРДЫКИН

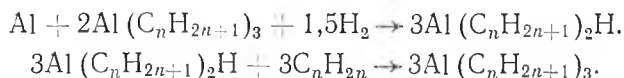
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЫСШИХ АЛЮМИНИЙАЛКИЛОВ

Алюминийорганические соединения (АОС) — важный класс металлоорганических соединений непереходных металлов, обладающий разнообразными типами реакционной способности, каталитической активности и широким спектром синтетического применения. Это обстоятельство определяет особую значимость исследований в области получения новых АОС и изучения их свойств. В известных монографиях, посвященных АОС, в основном обсуждены данные, касающиеся триэтил- и триизобутилалюминия, а также их гидро- и галогенпроизводных, которые обладают высокой реакционной способностью по отношению к кислороду и влаге воздуха, что делает их неудобными в обращении и требует создания специальной технологии. Высшие алюминийалкилы (ВАА)* характеризуются более низкой чувствительностью к кислороду и влаге, высокой активностью во многих реакциях, а в ряде процессов проявляют специфические свойства. Сведения по синтезу и свойствам ВАА практически не обобщены.

Цель данного обзора систематизировать литературные данные, касающиеся высших алюминийалкилов нормального строения, обратить внимание исследователей на доступность этих соединений и на их возможности в синтезе органических, элементоорганических и высокомолекулярных соединений.

Методы синтеза

Известно несколько методов синтеза ВАА, основанных на способности связей Al—H и Al—C алюминийалкилов присоединяться к 1-алкенам (реакции гидро- и карбоалюминирования соответственно) [1—7]. Это прежде всего «прямой синтез» алюминийтриалкилов из алюминия, водорода и 1-алкенов, проводимый с целью получения индивидуальных ВАА в две стадии [3, 4]:



Процесс ведут при нагревании и давлении водорода 5—20 МПа. Необходимость использования готовых ВАА ограничивает применение этого метода; существенными проблемами «прямого синтеза» к тому же являются приготовление алюминия в активной форме и выделение ВАА из реакционной смеси [5, 8—10].

* Высшими алюминийалкилами в данной работе считаются соединения, содержащие четыре и более атомов углерода в алкильном радикале.

В основе второго способа лежит реакция «роста цепи» [1], протекающая при температуре 90—120 °С и давлении 8 МПа:



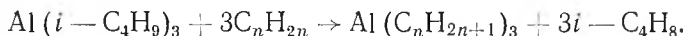
Реакция идет довольно медленно, ступенчато, по всем трем Al—C связям, и в результате образуется смесь различных AlR_3 . Детальное исследование этих двух методов свидетельствует о возможности синтеза ВАА из алюминия, водорода и этилена:



Реакцию проводят в присутствии AlR_3 , в результате также образуется смесь AlR_3 нормального строения с числом углеродных атомов от C_2 до C_{22} [9, 11].

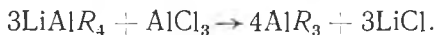
Несмотря на отмеченные недостатки, эти методы нашли промышленное применение в первую очередь для синтеза высших жирных спиртов путем окисления и гидролиза конечных продуктов [5, 12, 13].

Для получения индивидуальных ВАА, содержащих нормальные алкильные радикалы, пригодна реакция переалкилирования тринизобутилалюминия алкенами-1 [1, 14, 15]:



Эта реакция является важным методом синтеза ВАА как в лабораторном, так и в промышленном масштабе. Она протекает через ряд последовательных стадий отщепления и удаления изобутилена при температуре 100—120 °С и присоединения 1-алкенов при 60—80 °С. Этим способом, тщательно соблюдая условия синтеза, получают практически чистые алюминийалкилы [4, 14]. Описан синтез тригексил-, триоктил-, тринонил- и тридецилалюминия [14, 15].

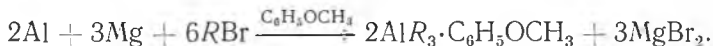
Ряд ВАА получен присоединением 1-алкенов к гидриду алюминия в эфире [3], однако возможности этой реакции ограничены малой доступностью гидрида алюминия и его относительно низкой термической стабильностью. Лучшие результаты достигаются при использовании литийалюминийгидрида. Так, взаимодействием LiAlH_4 с гексеном-1 и с октенем-1 при отсутствии эфира получены LiAlR_4 , которые превращаются под действием хлорида алюминия в тригексил- и триоктилалюминий [3]:



В качестве алкилирующих агентов в подобной реакции применяют высшие литийалкилы [2, 16] и реактивы Гриньяра [17, 18]. В последнем случае образуется $\text{AlR}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Безэфирный алюминийалкил можно получить, предварительно удалив эфир из реактива Гриньяра [18, 19] или используя специально синтезированные в углеводородах магнийалкилы [20].

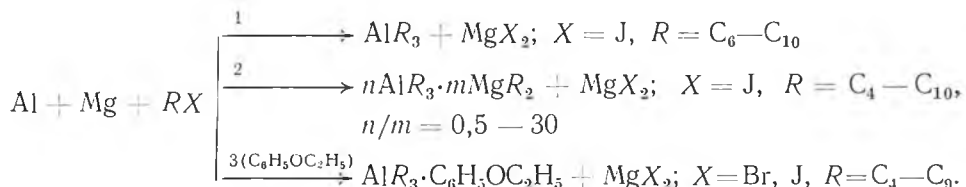
ВАА получают также взаимодействием диалкила ртути с металлическим алюминием, но малая доступность и токсичность высших алкильных соединений ртути ограничивает применение этого метода [3]. Описан синтез трибутилалюминия, тридецилалюминия и его комплекса с диизопропиловым эфиром.

Все перечисленные методы синтеза ВАА основаны, как правило, на использовании готовых высших металлорганических соединений, получение которых представляет собой самостоятельную задачу. Более удобен, по крайней мере, в лабораторных условиях способ, основанный на реакции металлических алюминия и магния с высшими алкилгалогенидами. Сообщалось [3], что при использовании анизола в качестве растворителя удалось получить трибутил-, трипентил- и тригексилалюминий в виде комплексов с анизолом по уравнению:

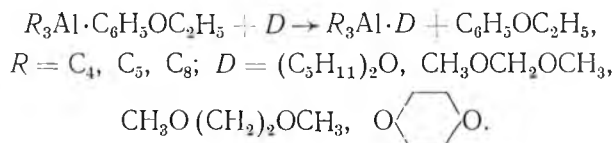


Однако впоследствии выяснилось, что в ходе этой реакции происходит расщепление эфира и побочно образуются феноксиалкилалюминиевые соединения [17]. Для выделения полученных веществ этот метод требует применения вакуум-дистилляции, которая не всегда может быть осуществлена из-за низкой упругости паров ВАА.

Нами изучено взаимодействие алюминия и магния с высшими галогеналканами в алифатических углеводородах и показано, что в зависимости от условий проведения (соотношение реагентов, температура, добавки эфиров и т. д.) реакция протекает по трем направлениям и позволяет с высоким выходом получать ВАА и их комплексы с магнийалкилами и эфирами [21—25]:



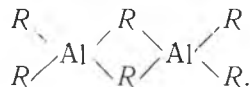
Фенетол из его соединений с AlR_3 легко вытесняется другими эфирами (более сильные доноры электронов) с образованием соответствующих комплексов [23, 24]:



Физико-химические свойства алюминийалкилов

Высшие AlR_3 нормального строения с R = алкил $\text{C}_4\text{—C}_{10}$ представляют собой бесцветные жидкости, вязкость которых повышается с увеличением длины алкильного радикала. Они менее чувствительны, чем низшие алюминийтриалкилы, к кислороду и влаге, не склонны к самовоспламенению, хорошо растворимы в углеводородах. Температура кипения AlR_3 с ростом алкильного радикала резко повышается, и уже тригептилалюминий не перегоняется без разложения даже в условиях глубокого вакуума. Некоторые константы ВАА (температура кипения и плавления, плотность) приведены в работах [3, 6, 14—16, 21, 26—29].

Вследствие электронного дефицита атома алюминия все алюминийтриалкилы нормального строения ассоциированы в димеры [26]:



С увеличением длины алкильного радикала склонность к ассоциации у AlR_3 уменьшается [30, 31], и ВАА диссоциируют при 100°C уже на 10—13%. Еще более значительно диссоциируют алюминийтриалкилы в растворе. Например, разбавление алюминийалкила до 0,01 мольной доли в алифатическом углеводороде увеличивает степень диссоциации в 13 раз [30]. Почти вдвое возрастает степень диссоциации при замене алифатического растворителя на ароматический.

АОС обладают некоторой электропроводностью ($\kappa = 1 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [26]), обусловленной их электролитической диссоциацией:



Однако повышение электропроводности с ростом радикала в ряду [32]: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 < \text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3 < \text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3 < \text{Al}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_3 < \text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$ нельзя объяснить только с учетом диссоциации по этой схеме.

Спектроскопические исследования ВАА весьма ограничены. Изучено [33] влияние атома алюминия на химические сдвиги атомов углерода и обсуждены спектры ЯМР ^{13}C тригексил- и тринонилалюминия в сравнении со спектрами других алюминийтриалкилов и соответствующих углеводородов. По полученным данным проведена оценка значений инкрементов атома алюминия: $\alpha = -3,3 \pm 0,6$; $\beta = +3,8 \pm 0,6$; $\gamma = +3,8 \pm 1,0$. Имеются отдельные сведения об ИК спектрах [15], а также о спектрах ЯМР ^{27}Al [34] и ^1H [35] комплексов AlR_3 , в том числе и тригексилалюминия, с N- и O-содержащими донорами. Показано, что ширина линии спектра ЯМР ^{27}Al возрастает с увеличением диаметра молекулы [34], а между образующимися комплексами и избытком свободного алюминийалкила происходит быстрый обмен молекул AlR_3 [35].

В последнее время появились надежные данные (собраны и обсуждены в работе [36]) по теплотам испарения и образования ВАА и высших алкилалюминийгалогенидов.

Химические превращения высших алюминийтриалкилов

Комплексообразование. Алюминийалкилы образуют комплексы с донорными молекулами (эфиры, амины, молекулы с анионами CN^- , Cl^- , Br^- и т. п.) [26, 37], атом алюминия в которых, как правило, имеет координационное число 4, sp^3 -гибридизацию, а углы $\text{C}-\text{Al}-\text{C}$ близки к тетраэдрическим. С увеличением длины алкильного радикала AlR_3 склонность к образованию комплексов несколько падает, что следует из сравнения величин тепловых эффектов соответствующих реакций [16].

Более заметно понижение устойчивости комплексов с увеличением длины алкильного радикала алюминийтриалкила в ряду ацидокомплексов. Например, AlR_3 с $R \leq \text{C}_4$ присоединяет NaF , $\text{Al}(\text{C}_7\text{H}_{15})_3$ — нет, а комплексное соединение $\text{K}[\text{Al}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{Br}_2]$ теряет устойчивость при $n > 4$ [1, 3]. Еще более заметно влияние размера радикала для комплексов состава галогенид щелочного металла: $\text{AlR}_3 = 1 : 2$, которые значительно менее стабильны, чем комплексы $1 : 1$, и в вакууме распадаются с образованием последних. Общие закономерности устойчивости, установленные Циглером с сотрудниками [1], можно сформулировать кратко: устойчивость комплексов уменьшается с уменьшением ионного радиуса катиона щелочного металла, с увеличением ионного радиуса галогениона, а также длины алкильного радикала; вначале теряется способность к образованию комплексов $1 : 2$, затем — комплексов $1 : 1$ [26].

Алюминийтриалкилы образуют также относительно стабильные биметаллические комплексы с алкилами щелочных и щелочноземельных металлов: $M\text{AlR}_4$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$), $(\text{R}_2\text{Mg})m \cdot (\text{R}_3\text{Al})n$. Такие комплексы получают путем смешения компонентов, а также методом «возникающих реагентов» [1, 5, 22, 38, 39]. Следует отметить, что и в случае высших магнийалюминийалкилов наиболее стабильными являются комплексы $1 : 1$ [22].

Образование комплексов с донорами электронов сопровождается резким увеличением электропроводности AlR_3 на 2—4 порядка с максимумом в точке эквивалентности, что используют для различных вариантов анализа алюминийалкилов [4, 26].

Реакции с неорганическими соединениями. АОС отличаются высокой реакционной способностью по отношению к кислороду и воде, которая уменьшается с увеличением длины алкильного радикала, в результате чего реакции ВАА с O_2 и H_2O становятся легко управляемыми. Окисление кислородом протекает через стадию образования алюминийорганических пероксидов, которые в результате диспропорционирования и внутримолекулярной перегруппировки превращаются в конечные продукты окисления — $\text{Al}(\text{OR})_3$ [5, 13, 40]. Образование пероксидов сопровождается генерированием свободных радикалов [5, 41]. Уменьшение скорости окисления ВАА объясняется стерическими препятствиями димерной молекулы [5]. Гидролиз окисленных ВАА приводит к получению

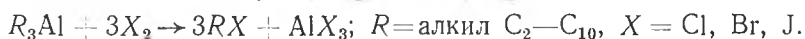
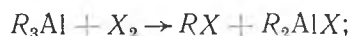
нормальных жирных спиртов (выход 89—97 %), что широко используется в промышленности [6, 12, 42, 43]. В качестве донора атома кислорода при получении спиртов можно использовать оксид trimethylamina, который образует с алюминийтриалкилами стабильные при комнатной температуре комплексы состава 1 : 1 [44]. При нагревании эти комплексы легко разлагаются с образованием алкоксипроизводных, которые дают соответствующие спирты с выходом 94—100 %. Недавно сообщено [45] о хемилюминесценции, наблюдаемой в растворах АОС, в том числе и тригексилалюминия, при окислении их кислородом или дифторидом ксенона.

Реакция с водой ВАА протекает ступенчато с расщеплением всех трех связей Al—С, образованием Al(OH)₃ и алкана [19]. Неполный гидролиз в контролируемых условиях используют для получения алкилалюмоксанов [29, 46]:

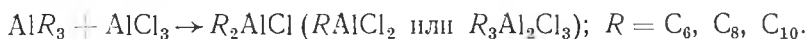


Побочно в этой реакции образуется некоторое количество гидроксида алюминия. Применение вместо ВАА их эфиратов позволяет увеличить выход продукта и получить алкилалюмоксаны, не содержащие примесей. Процесс гидролиза алюминийалкилов сопровождается образованием свободных радикалов [47].

Реакции алюминийтриалкилов с галогенами приводят к получению алкилалюминийгалогенидов и галондных алкилов с выходом 60—80 % [48]:

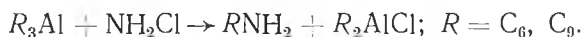


С хлором реакция наиболее эффективна с пиридиновыми комплексами AlR₃, а с бромом и йодом лучше использовать комплексы алюминийалкилов с диэтиловым эфиром. Так же на разную глубину в зависимости от соотношения реагентов происходит взаимодействие ВАА с тригалогенидами алюминия:



Эти реакции осуществляют в суспензии, используя алифатический растворитель [15]. В концентрированном виде, несмотря на охлаждение, происходит разложение реакционной смеси.

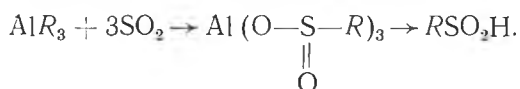
Взаимодействие эквивалентных количеств ВАА с эфирным раствором NH₂Cl приводит к образованию первичных аминов с выходом до 90 % [49]:



Реакция по этому направлению идет только за счет одной Al—С связи.

Алюминийтриалкилы, особенно в виде эфиратов и комплексов с аминами, являются мягкими алкилирующими агентами и используются для синтеза различных элементоорганических соединений. Алкилированием соответствующих элементгалогенидов получены трибутилбор [3], ряд высших оловотетраалкилов [25, 50], бутил- и гексилдихлорфосфин [51].

ВАА энергично вступают в реакцию с диоксидом серы с участием всех связей Al—С и с практически количественным выходом солей сульфоновых кислот, дающих при гидролизе кислоты [1]:



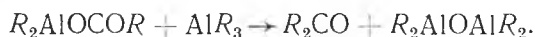
Чтобы исключить бурное протекание реакции, применяют электронодонорные растворители или добавку AlCl₃ для превращения AlR₃ в менее реакционноспособные алкилалюминийхлориды. Алюминиевые соли сульфоновых кислот могут быть легко превращены в другие сероорганиче-

ские соединения — сульфохлориды, сульфоновые кислоты, меркаптаны; при этом нет необходимости выделять сульфиновые кислоты. Так же с расщеплением всех связей Al—C осуществляется реакция с триоксидом серы с образованием алкилсульфоновых кислот [52].

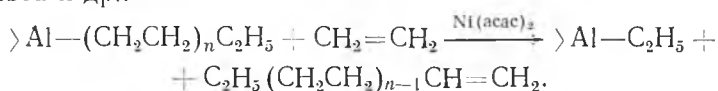
Реакция с CO₂ в зависимости от условий протекает по одной (100—120 °C и атмосферном давлении) или двум (200—220 °C и повышенном давлении) связям Al—C [1, 5, 13] с образованием после гидролиза карбоновых кислот:



При высоких давлениях (28—42 МПа) и высокой температуре (220—280 °C), а также длительном времени (60—80 ч) взаимодействии с избытком алюминийтриалкила преимущественно ведет к кетонам [52, 53]:

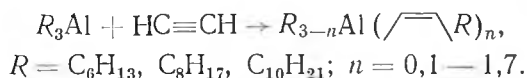


Реакции с органическими соединениями. Используемая для синтеза ВАА реакция «роста цепи» сопровождается побочной реакцией вытеснения алкенов-1 из образующихся AlR₃ [1, 13]. Это направление становится основным при использовании катализаторов — соединений никеля, кобальта и др.:



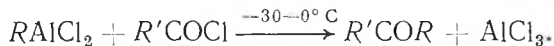
Синтез алкенов-1 чаще всего осуществляют двухстадийно: наращивание цепи в AlR₃ и вытеснение олефинов проводят в различных условиях. Однако дальнейший прогресс в синтезе алкенов-1 связывают с одностадийным процессом, в котором обе стадии совмещены [54, 55]. Вступать в реакцию роста может только этилен. Другие олефины взаимодействуют с алюминийтриалкилами в эквимольных соотношениях [13].

С ацетиленами алюминийалкилы реагируют по трем направлениям (в зависимости от типа АОС и структуры субстрата): карбоалюминирование, металлирование и восстановление [13]. Для ВАА характерна реакция карбоалюминирования, проходящая в мягких условиях (20 °C, гексан; 60 °C, толуол) [56]:



Образующиеся в результате алкил-Z-алкенилалюминиевые соединения обладают высокой реакционной способностью и могут быть легко переведены в Z-аллильные спирты и простые эфиры, Z-йодвинильные производные.

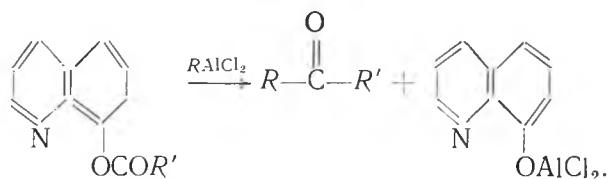
Для функционально замещенных органических соединений наиболее изучены реакции с хлор- и карбонилсодержащими производными. С хлорангидридами карбоновых кислот АОС реагируют с образованием соответствующих кетонов. Реакция особо эффективна в случае алкилалюминийдихлоридов [53]:



Поскольку в случае высших алкилалюминиевых соединений более доступными являются AlR₃, их применяют в смеси с AlCl₃ (1/3 AlR₃ + 2/3 AlCl₃), что позволяет успешно проводить подобные реакции и максимально использовать все связи Al—C. Этим путем из AlR₃ с R от гексила до гексадецила получен ряд кетонов с выходом 50—80 %. Если ацилхлорид вводить в реакцию в виде комплекса с AlCl₃ [57], можно повысить выходы кетонов до 90 %.

Предложен более универсальный метод синтеза кетонов, позволяющий широко варьировать набор хлорангидридов кислот и АОС [58, 59].

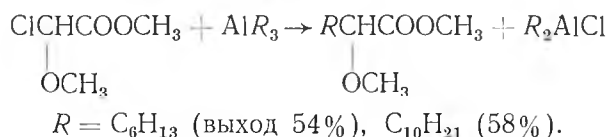
Метод основан на реакции 8-ацилзоксипиридолинов, получаемых из ацилхлоридов и 8-оксипиридолина, с алкилалюминийхлоридами. Если использовать заранее приготовленный комплекс 8-ацилзоксипиридолина с $AlCl_3$, в реакцию могут быть взяты и алюминийтриалкилы [59]:



Эти реакции проходят в мягких условиях, давая кетоны с выходом 70—80 %.

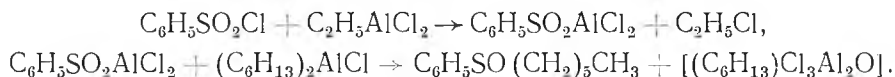
Подобно ацилхлоридам реагируют и однозамещенные хлорангидриды дикарбоновых кислот типа $ROOC(CH_2)_nCOCl$; при этом образуются эфиры соответствующих кетокрбоновых кислот с выходом до 93 % [53]. Хлорангидриды дикарбоновых кислот $ClCO(CH_2)_nCOCl$ с $n=3-8$ дают в реакции с $RAlCl_2$ симметричные дикетоны (66—72 %) [53]. При $n=2$ взаимодействие идет с образованием 4-кетокрбоновых кислот $RCO(CH_2)_2COOH$; $R=C_6H_{13}$ (выход 80 %), C_8H_{17} (81 %), $C_{12}H_{25}$ (40 %). Из дихлорангидрида фталевоы кислоты этим способом получены труднодоступные кетокислоты с выходом 60—62 % [53].

Легко реагируют алюминийалкилы с хлорэфирами и хлораммиами [53]. Реакция с α -хлорэфирами хорошо идет уже при $0^\circ C$, однако выход продукта повышается в кипящем хлористом метиле. В этой реакции примерно одинаково эффективны AlR_3 , R_2AlCl и $RAlCl_2$, реагирующие одной алкильной группой, например:



α -Хлораммины еще более реакционноспособны и гладко обменивают хлор на алкильную группу. Так, пиперидин-*N*-метилхлорид с тригексилалюминием дает *N*-гептилпиперидин с выходом 98 %.

Хлорангидриды сульфоновых кислот реагируют с АОС в две стадии с образованием соответствующих сульфоксидов. В случае высших алюминийалкилов реакция проводится также в две стадии, причем на первой может использоваться любой $RAlCl_2$ [53]:

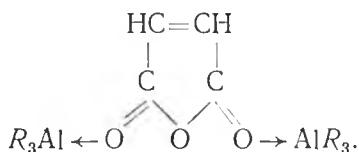


С уксусным ангидридом алюминийтрибутил реагирует выше $100^\circ C$ с образованием кетена [60]. Выход кетена увеличивается, если алюминийалкил используют в виде комплекса с эфиром или амином (с 46 до 80 %).

Циклические ангидриды дикарбоновых кислот реагируют с АОС двояко: алкилирование с расщеплением в алюминийные соли кетокислот и алкилирование с образованием лактонов. Направление реакции зависит от условий проведения (тип алюминийалкила, температура) [53]. При низких температурах ($-30^\circ C$) и малом содержании алкильных групп в АОС ($RAlCl_2$) реакция происходит с образованием кетокрбоновых кислот (в случае малеинового ангидрида образуются труднодоступные α , β -ненасыщенные кетокислоты). Повышение температуры реакции циклических ангидридов дикарбоновых кислот с АОС до $42^\circ C$ (кипящий CH_2Cl_2) и увеличение количества групп в алюминийалкиле (R_2AlCl , R_3Al) приводит исключительно к лактонам.

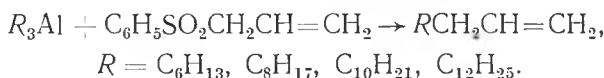
Таким образом, уменьшение кислотности АОС в ряду: $RAlCl_2 > R_2AlCl > R_3Al$ понижает способность последних к расщеплению цик-

ла. В связи с этим становится понятной устойчивость комплексов малеинового ангидрида с триоктилалюминием, образующихся при смешении бензольных растворов этих соединений при комнатной температуре [61, 62]:



Образование комплекса ведет к увеличению акцепторной способности малеинового ангидрида, что отражается на его склонности к сополимеризации. Так, в присутствии триоктилалюминия в бензоле или толуоле при 0—50 °С происходит спонтанная сополимеризация малеинового ангидрида со стиролом, винилацетатом и винилбутиловым эфиром, приводящая к получению чередующихся сополимеров [61]. В процесс сополимеризации с помощью триалкилалюминия удается вовлечь даже такое инертное соединение, как диметилмалеиновый ангидрид, который практически не сополимеризуется со стиролом в условиях обычной радикальной полимеризации [62]. Подобные комплексы триоктилалюминий образует и с N-замещенными имидами малеиновой кислоты.

В последнее время большое внимание уделяется реакциям алкилирования функционально замещенных непредельных соединений литий- и магнийорганическими соединениями с целью получения различных ненасыщенных углеводородов (реакции кросс-сочетания). Показано, что в таких реакциях эффективны алюминийалкилы. Разработан способ получения 1-алкенов реакцией АОС с фенилаллилсульфоном в присутствии комплексов меди [63]:

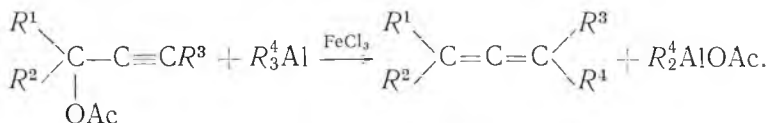


Выход в случае ВАА несколько ниже (66—78 %), чем с тринзобутилалюминием (94 %). Подобные реакции с аллилацетатами приводят к смеси изомеров [64]:

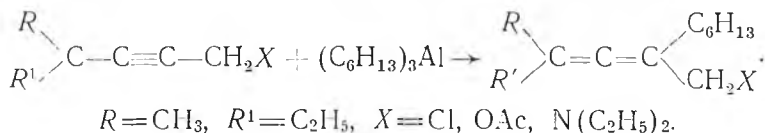


Присутствие каталитических количеств солей меди или железа (CuBr, FeCl₃) значительно повышает селективность реакции. Выход углеводородов в зависимости от структуры аллильных ацетатов колеблется в пределах 55—100 %.

Алкилирование ацетатов третичных и вторичных пропаргиловых спиртов алюминийалкилами сопровождается, как и в случае реагентов Гриньяра, перегруппировкой в аллены [65]:



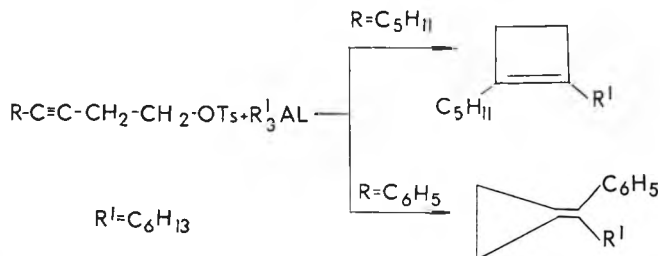
Например, при R¹=CH₃, R²=C₂H₅, R³=H, R⁴=C₆H₁₃ получен с выходом 86 % 3-метил-3, 4-ундекадиен. В аналогичных условиях производные первичных пропаргиловых спиртов в реакцию не вступают, что позволяет синтезировать аллены с функциональными группами [66]:



Перегруппировка наблюдалась и в реакции трибутилалюминия с пропаргилхлоридом [13]. Считается, что метод перспективен для синтеза алленов, однако исследован он мало. Алкилирование тозилатов гомоалкильных спиртов протекает с циклизацией, приводящей к алкилзамещенным циклопропанам с выходом 60—95 % [67, 68]:



Взаимодействие тозилатов 4-пентилфенил-3-бутин-1-олов протекает с участием тройной связи и приводит к получению диалкилциклобутенов или фенилциклопропилиденов с высоким выходом [67]:



Исследованные реакции рассматриваются как новый перспективный метод синтеза указанных углеводородов.

Реакции полимеризации. Высшие алюминийтриалкилы нашли применение как компоненты циглеровских каталитических систем полимеризации и сополимеризации α -олефинов, диенов и других мономеров [14, 61, 62, 69—77].

В работах [69—72] показано преимущество каталитических систем на основе ВАА по сравнению с триэтил- и триизобутилалюминием при полимеризации этилена, выражающееся в сочетании безопасности работы с катализатором и повышенной активности, обусловленной большим временем жизни активных центров. Результаты исследований [72, 74—76] свидетельствуют о том, что размеры радикалов АОС оказывают влияние на скорость полимеризации диенов, молекулярно-массовые характеристики полимеров и не влияют на их микроструктуру [72]. Повышение молекулярной массы полидиенов при использовании ВАА связывают с увеличением времени роста макроцепи за счет уменьшения константы передачи цепи на AlR_3 с ростом углеводородного радикала [74]. Характерно, что повышение скорости процесса полимеризации диенов при увеличении длины радикала АОС наблюдается и при высоких степенях конверсии [72], тогда как при полимеризации этилена оно имеет место только на начальной стадии роста. Полученный на системе $\text{TiCl}_4-\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ 1,4-*цис*-полиизопрен также характеризуется большей молекулярной массой, чем синтезированный на каталитической системе с использованием низших АОС и не содержит разветвлений [76].

Особенно следует отметить эффективность в полимеризационных процессах растворимых в углеводородах магнийалюминийалкилов [78—80]. Они не только значительно повышают активность каталитических систем, но и приводят в ряде случаев к синтезу сверхвысокомолекулярных полимеров, являющихся, по существу, новым типом полимерных материалов, обладающих ценными свойствами.

Список литературы

1. Алюминийорганические соединения / Под ред. А. Ф. Жигача. М., 1962.
2. Жигач А. Ф., Стасиневич Д. С. Реакции и методы исследования органических соединений. М., 1961. Т. 10. С. 209.
3. Несмеянов А. Н., Соколик Р. А. Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий. М., 1964.

4. Корнеев Н. Н., Попов А. Ф., Кренцель Б. А. Комплексные металлоорганические катализаторы. Л., 1969.
5. Корнеев Н. Н. Химия и технология алюминийорганических соединений. М., 1979.
6. Прохорова А. А. // Хим. промышленность за рубежом. 1967. № 3. С. 25.
7. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса. М., 1984. Т. 7.
8. Корнеев Н. Н., Говоров Н. Н., Безух Е. П., Шевченко И. В. // Обзорн. информ. сер.: Элементоорганические соединения и их применение. М., 1985.
9. Корнеев Н. Н., Попов А. Ф., Ефимов Н. К. / Хим. промышленность. 1977. № 2. С. 10.
10. Пат. США 4251453, 1979.
11. Пат. США 3775456, 1969.
12. Ольдекоп Ю. А., Майер Н. А. Введение в элементоорганическую химию. Минск, 1973.
13. Толстикова Г. А., Юрьев В. П. Алюминийорганический синтез. М., 1979.
14. Ланскова Н. Ф., Ильясова А. И., Баншева А. У., Сангалов Ю. А., Минский К. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 3. С. 648.
15. Reinheckel U., Haage K. // Journ. pract. Chem. 1966. V. 33. № 1—2. P. 70.
16. Houben-Weyl. Methoden der organischen chemie. Stuttgart. 1970. Bd. 13/4.
17. Мардыкин В. П., Гапоник П. Н., Попов А. Ф. // Успехи химии. 1979. Т. 48. Вып. 5. С. 905.
18. Циглер К. // Химия металлоорганических соединений. М., 1964. С. 231.
19. Mole T., Jeffery E. A. Organoaluminium Compounds. Amsterdam, 1972.
20. Houben-Weyl. Methoden der organischen Chemie. Stuttgart, 1973. Bd. 13/2a.
21. Гапоник Л. В., Мардыкин В. П. // Изв. вузов СССР: Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. Вып. 1. С. 30.
22. Гапоник Л. В., Мардыкин В. П. // Журн. общей химии. 1985. Т. 55. Вып. 6. С. 1341.
23. Мардыкин В. П., Гапоник П. Н., Воронина Н. В., Гапоник Л. В. Там же. 1969. Т. 39. Вып. 11. С. 2475.
24. Гапоник Л. В., Мардыкин В. П. Там же. 1977. Т. 47. Вып. 7. С. 1579.
25. Гапоник Л. В., Мардыкин В. П. // Изв. вузов СССР: Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. Вып. 10. С. 1194.
26. Алпатов Н. М., Гавриленко В. В., Кесслер Ю. М., Осипов О. Р., Маслин Д. Н. Комплексы металлоорганических, гидридных и галогидных соединений алюминия. М., 1970.
27. Rawlenko S. // Chem. Ber. 1967. V. 100. P. 3591.
28. Сахаровская Г. Б., Корнеев Н. Н., Смирнов Н. Н., Попов А. Ф. // Журн. общей химии. 1973. Т. 44. Вып. 3. С. 584.
29. Сахаровская Г. Б., Корнеев Н. Н., Попов А. Ф., Киссин Ю. В., Межниковский С. М., Кристальный Э. В. Там же. 1969. Т. 39. Вып. 4. С. 788.
30. Smith M. B. // Journ. Organometal. Chem. 1974. V. 70. № 1. P. 13.
31. Owens R. M. Ibidem. 1973. V. 50. № 2. P. 237.
32. Bushick K. D. // Journ. Polym. Sci. A-1. 1966. V. 4. № 1. P. 215.
33. Панасенко А. А., Халилов Л. М., Кучин А. В., Толстикова Г. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 11. С. 2652.
34. Petrakis L., Swift H. E. // Journ. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 2. P. 546.
35. Shuler L. N., De Marco R. A., Berry A. D. // Inorg. chim. acta. 1984. V. 85. № 2. P. 185.
36. Шмырева Г. О., Голосова Р. М. Термические свойства алюминийорганических соединений / НИИ химии и технологии элементоорганических соединений. Черкассы, 1982. 54 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ 13.08.82. № 942 XII-Д82.
37. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. М., 1973.
38. Malpass D. W., Fannin L. W. // Journ. Organometal. Chem. 1975. V. 93. P. 1.
39. Притыцкая Т. С., Свиридов С. В., Морозова Т. К. // Журн. общей химии. 1987. Т. 57. Вып. 4. С. 839.
40. Каган И. А., Меньяло А. Т., Петрова П. В., Нароженко Т. П. // Нефтепереработка и нефтехимия. М., 1972. Вып. 4. С. 36.
41. Реутов О. А., Белецкая И. П., Артамкина Г. А., Кашин А. Н. Реакции металлоорганических соединений как редокс-процессы. М., 1981.
42. Путилина Л. К., Маргулис М. А., Меньяло А. Т., Крикун И. М., Карасев Ю. З. // Хим. промышленность. 1972. № 1. С. 10.
43. Локтев С. М., Клименко В. Л., Камзолкин В. В. и др. // Высшие жирные спирты. М., 1970.
44. Kobalka G. W., Neuton R. J. // Journ. Organometal. Chem. 1978. V. 156. P. 65.
45. Булгаков Р. Г., Майстренко Г. Я., Яковлев В. Н., Кулешов С. П., Толстикова Г. А., Казаков В. П. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 6. С. 1385.
46. Корнеев Н. Н., Лелюхина Ю. Л., Сахаровская Г. Б., Попов А. Ф., Семенова А. С., Мешкова И. Н. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Сб. 7. Черногловка, 1978. С. 70.
47. Садыков Р. А., Кучин А. В., Толстикова Г. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 1. С. 70.

48. Захаркин Л. И., Гавриленко В. В. // Изв. АН СССР. ОХН. 1959. № 1. С. 166.
49. Кучин А. В., Спивак А. Ю., Толстиков Г. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 3. С. 696.
50. Neumann W. P. // Liebigs. Ann. Chem. 1962. V. 653. P. 157.
51. Охлобыстин Р. О. Ю., Захаркин Л. И. // Изв. АН СССР. ОХН. 1958. № 8. С. 1006.
52. Пат. США 3311650, 1967.
53. Reinheckel H., Haage K., Jahnke D. // Organometal. Chem. Rev. 1969. V. A4. № 1. P. 47.
54. Брикштейн Х.-М. А., Матковский П. Е., Руссиян Л. Н., Старцева Г. П., Семенов А. А., Герасина М. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Сб. 7. Черноголовка, 1978. С. 83.
55. Плаксунов Т. К., Серебряков Б. Р., Трущелев Г. И. // Хим. промышленности. 1984. № 1. С. 6.
56. Андреева Н. И., Кучин А. В., Толстиков Г. А. // Журн. общей химии. 1985. Т. 55. Вып. 6. С. 1316.
57. Толстиков Г. А., Валитов Ф. Х., Кучин А. В. Там же. 1980. Т. 50. Вып. 12. С. 2715.
58. Толстиков Г. А., Валитов Ф. Х., Кучин А. В. Там же. 1981. Т. 51. Вып. 7. С. 1682.
59. Толстиков Г. А., Валитов Ф. Х., Кучин А. В. Там же. 1982. Т. 52. Вып. 6. С. 1328.
60. Wagwel S., Schiffers H. // Journ. Organometal. Chem. 1975. V. 97. P. 21.
61. Папасенко А. А., Сенченко О. Г., Султанова В. С., Арбузова Л. И., Минскер К. С. // Высокомолек. соед. 1974. Т. Б16. № 9. С. 645.
62. Сенченко О. Г. Сополимеризация некоторых производных маленовой кислоты со стиролом в присутствии высших алюминийалкилов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Уфа, 1976. 20 с.
63. Джемилев У. М., Ибрагимов А. Г., Минскер Д. Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 3. С. 675.
64. Толстиков Г. А., Спивак А. Ю., Кучин А. В., Ломакина С. И. Там же. 1983. № 5. С. 1146.
65. Толстиков Г. А., Романова Т. Ю., Кучин А. В. Там же. № 3. С. 629.
66. Толстиков Г. А., Романова Т. Ю., Кучин А. В. // Тез. докл. 3-й Всесоюз. конференц. по металлоорганич. хим. Ч. 2. Уфа, 1985. С. 199.
67. Спивак А. Ю., Толстиков Г. А. Там же. С. 200.
68. Толстиков Г. А., Спивак А. Ю., Ломакина С. И., Кучин А. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 5. С. 1109.
69. Haward R. N., Roper A. N., Fletcher K. L. // Polymer. 1973. V. 14. № 8. P. 365.
70. Сангалов Ю. А., Баншева А. У., Минскер К. С. // Пластические массы. 1976. № 7. С. 27.
71. Сангалов Ю. А., Баншева А. У., Минскер К. С. // Карбоцепные полимеры. М., 1977. С. 53.
72. Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р., Иванова А. М., Минченкова Н. Х., Савельева И. Г. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. № 3. С. 667.
73. Северова Н. Н., Веселовская Е. В., Печенкин А. Д., Наливайко Е. И., Сажин Б. И. // Пластические массы. 1976. № 12. С. 24.
74. Марина Н. Г., Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р., Пономаренко В. И. // Успехи химии. 1983. Т. 52. Вып. 5. С. 733.
75. Берг А. А., Козлов В. Г., Будтов В. П., Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р. // Высокомолек. соед. 1980. Т. А22. № 3. С. 532.
76. Berg A. A., Monakov Yu. B., Rafikov S. R. // IUPAC MACRO'83. Bucharest. 1983. S. 373.
77. Марина Н. Г., Гаделева Х. К., Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 3. С. 641.
78. Сергеев С. А., Захаров В. А. // Высокомолек. соед. 1983. Т. Б25. С. 512.
79. Антипова А. М., Морозова Т. К., Гапоник Л. В., Мардыкин В. П. // Там же. 1986. Т. Б28. № 3. С. 182.
80. Пат. ГДР 243171, 1986.

УДК 541.133:537.312.6

Л. А. ТИХОНОВА, А. А. ВЕЧЕР, Г. И. САМАЛЬ,
П. П. ЖУК, А. А. ТОНОЯН, М. П. ГИЛЕВИЧ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТА ЛАНТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО КАЛЬЦИЕМ

Сложные оксиды редкоземельных элементов LnTO_3 ($T = \text{Mn, Sr, Co, Fe}$) со структурой перовскита являются перспективными электродными материалами различных электрохимических устройств и МГД-генераторов.

ров [1, 2], находят широкое применение в качестве катализаторов [3, 4].

Исследования показали эффективность применения манганита лантана и твердых растворов на его основе в качестве электродного материала электрохимических устройств с твердыми и жидкими электролитами [1, 5]. Большие возможности открываются при использовании манганитов редкоземельных элементов (РЗЭ) в качестве кислородных электродов высокотемпературных топливных элементов [6]. Однако в литературе практически отсутствуют данные по влиянию различных факторов на электро- и теплофизические свойства манганитов РЗЭ, модифицированных щелочноземельными элементами.

Цель настоящей работы — исследование влияния различных факторов (условия синтеза, термообработка) на электро- и теплофизические свойства манганита лантана, легированного кальцием.

Экспериментальная часть

Поликристаллические образцы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0-0,5$) получены по стандартной керамической технологии. В качестве исходных компонентов использованы La_2O_3 ($\text{LaO}-\text{ССТ}$), Mn_2O_3 (полупроводниковой чистоты), а также CaCO_3 (осч, хч); La_2O_3 предварительно отжигался на воздухе при 1470 К в течение 6 ч для удаления адсорбционной воды и CO_2 . Рассчитанные в необходимых молярных соотношениях компоненты смешивались и тщательно перетирались до полной однородности смеси (шихты). Синтез проводили на воздухе при 1620—1670 К в течение 8—10 ч с промежуточным измельчением спеков.

Рентгенографическое исследование полученных твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ осуществлялось при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3 (излучение $\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр). Химический анализ на содержание Mn^{4+} проводился по методике [7]. Абсолютная ошибка в определении Mn^{4+} — 3 % от общего содержания марганца. Измерение термического расширения образцов проводилось на кварцевом dilatометре ДКВ-4 в области температур 300—1070 К со скоростью 3—5 К/мин.

По данным спектрометрического анализа, суммарное количество примесей в образцах: Вi — 10^{-2} %; Сг — 10^{-3} — 10^{-2} %.

Из синтезированных оксидов методом гидравлического прессования (600 МПа) формовались образцы в виде брусков $(4 \times 4 \times 30) \cdot 10^{-3}$ м³. Плотность спеченных образцов (пикнометрическая) составляла более 85 % рассчитанной.

Электропроводность спеченных образцов определяли на воздухе 4-зондовым методом на постоянном токе в области температур 300—1100 К. Отдельные измерения проводили на переменном токе (1 500 Гц). Термо-ЭДС измеряли по методике [8] при разности температур на концах образцов 25—30 К.

Относительная погрешность определения электропроводности — 2 %, термо-ЭДС — 8 %, коэффициента термического расширения (КТР) $\mp (0,3-0,5) \cdot 10^{-6}$ К⁻¹.

Результаты и их обсуждение

Проведенные рентгенографические исследования позволили определить параметры решетки, которые уменьшаются с ростом x (см. таблицу) и подчиняются закону Vegarda. Анализ характера изменения параметров кристаллической решетки и рентгеновской плотности исследуемых образцов дает основание предположить, что образуются твердые растворы замещения общей формулы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\lambda}$ с искаженной перовскитной структурой. Симметрия решетки идентифицируется как ромбоэдрическая ($x=0-0,1$) и кубическая ($x=0,2-0,5$).

По данным химического анализа, содержание ионов Mn^{4+} для составов с $x=0,3-0,5$ несколько меньше количества вводимой добавки кальция и находится в пределах 25—32 % общего количества марганца.

Твердые растворы манганита лантана обладают заметной нестехио-

Электрофизические свойства $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

x	Режим термообработки	Рентгеновская плотность, d , кг/м ³	Содержание Mn^{4+} , %	Параметры* элементарной ячейки a , нм; α' , град.	Энергия активации проводимости, ΔE , кДж/моль	$\text{КТР} \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$
0	М. о.	6816	24	0,5468 $\alpha' = 60,57$	10,6 \pm 0,3 (300—520 К)	9,3 (325—650 К)
	З.					16,2 \pm 0,4 (300—520 К)
0,1	М. о.	6593	22	0,5460 $\alpha' = 60,40$	13,0 \pm 0,3	7,2 (320—490 К)
	З.					16,7 \pm 0,4
0,2	М. о.	6288	20	0,3877	11,5 \pm 0,3	6,3 (320—520 К) 10,6 (550—1050 К)
	З.		16	—	11,8 \pm 0,3	8,6 (350—550 К) 10,3 (550—1050 К)
0,3	М. о.	6027	25	0,3873	8,1 \pm 0,3	10,4 (350—1050 К)
	З.		22	—	13,3 \pm 0,3	—
0,4	М. о.	5796	30	0,3862	8,8 \pm 0,3	9,3 (350—1050 К)
	З.		25	—	20,5 \pm 0,5	—
0,5	М. о.	5590	32	0,3848	16,9 \pm 0,4	10,7 (350—1050 К)
	З.		33	—	10,1 \pm 0,4	—

Примечания: М. о.— 1720 К, 4 ч и последующее медленное охлаждение с печи; З.— 1720 К, 4 ч, закалка.

* Параметры приведены с точностью $\pm 0,0001$ нм.

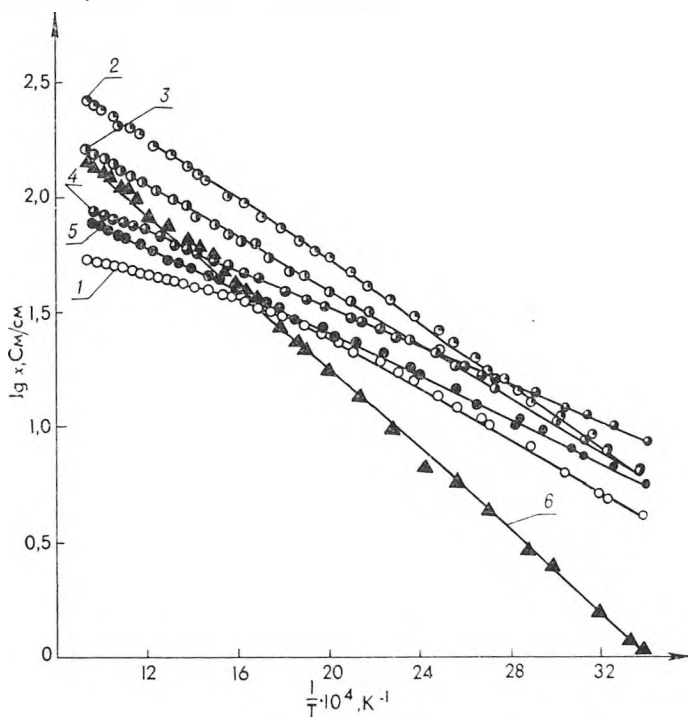


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности образцов системы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$:

$x=0$ (1); 0.1 (2); 0.2 (3); 0.3 (4); 0.4 (5); 0.5 (6)

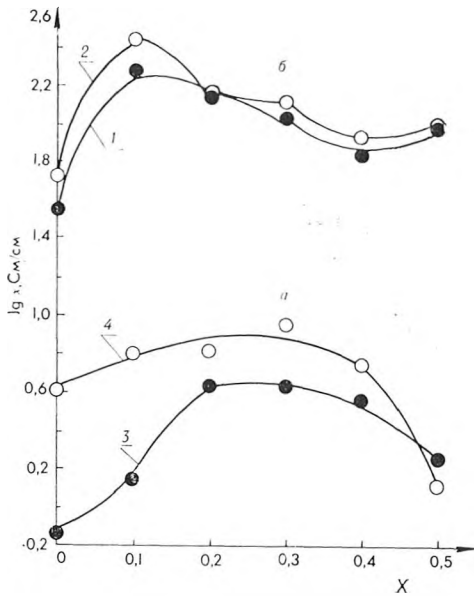


Рис. 2. Концентрационная зависимость электропроводности закаленных (1, 3) и медленно охлажденных (2, 4) образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при 300 К (а) и 1073 К (б)

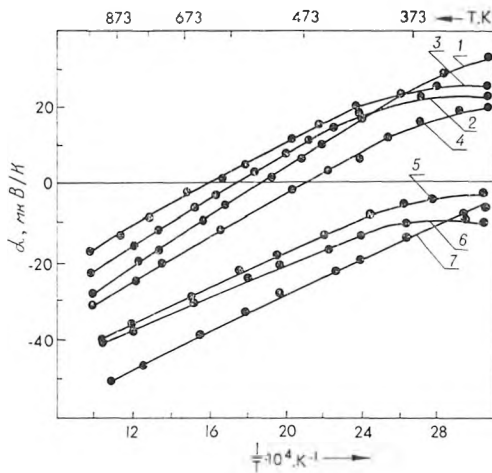


Рис. 3. Зависимость коэффициента термо-ЭДС от температуры образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$:
 $x=0.1$ (1); 0 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,4 (7); 0,5 (6);
 0,1 (5) — после отжига в среде аргона

По данным измерения термо-ЭДС (рис. 3), образцы состава с $x=0-0,3$ при комнатной температуре обладают p -типом проводимости. Примесная проводимость p -типа вызвана присутствием катионов Mn^{4+} вследствие частичного замещения ионов La^{3+} на ионы Ca^{2+} . Характерной особенностью является малое значение коэффициента термо-ЭДС α (20—40 мкВ/К) для $x=0-0,3$ и уменьшение α с ростом x . В области температур 450—570 К наблюдается инверсия типа проводимости. Отрицательный знак подтверждает, что манганит лантана, легированный кальцием, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,4$ и 0,5) при комнатной температуре обладает n -типом проводимости.

метрией по кислороду. В нашем случае с ростом x (при $x=0,2$) не происходит существенного увеличения количества ионов Mn^{4+} , что соответствует возрастающему дефициту по кислороду при высоких температурах. Процесс потери кислорода увеличивается при отжиге в среде аргона, но является обратимым при замене среды отжига вновь на воздух.

Как видно из рис. 1, легирование манганита лантана кальцием до $x=0,4$ приводит к незначительному росту электропроводности. Все исследованные образцы в области температур 300—1100 К проявляют полупроводниковый характер проводимости. Повышение электропроводности с увеличением концентрации оксида кальция при малых содержаниях последнего, по-видимому, связано с возрастанием подвижности носителей тока, поскольку концентрация Mn^{4+} практически не изменяется (рис. 2). С дальнейшим увеличением концентрации кальция проводимость x уменьшается, что является следствием упорядочения дефектов и перехода перовскитной структуры в сторону повышения симметрии (от ромбоэдрической к кубической) или возможного взаимодействия дефектов и их ассоциатов, т. е. образования менее проводящих комплексов, включающих ионы кальция.

Уменьшение проводимости при комнатной температуре для состава $x=0,5$ объясняется прежде всего его неоднородностью, образованием ионов Mn^{2+} (на дифрактограммах обнаружены слабые линии, относящиеся к Mn_3O_4 и La_2O_3).

Следует заметить, что в зависимости от условий синтеза и последующей термообработки в различных газовых средах можно получать образцы как дырочного, так и электронного типа проводимости. Так, например, образцы с $x=0,1$ при дополнительном отжиге в инертной атмосфере (аргон, 1450 К; 4 ч) при комнатной температуре проявляют n -тип проводимости (см. рис. 3, кривая 5).

Исследования электропроводности и термо-ЭДС поликристаллических образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0-0,3$) показали, что при малых x механизм проводимости достаточно хорошо описывается в рамках теории локализованных электронов моделью прыжков поляронов малого радиуса, что связано с присутствием ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . Низкие значения энергии активации проводимости подтверждают поляронный механизм электропроводности. Величины энергий активации проводимости для медленно охлажденных и закаленных образцов находятся в пределах $(8,0-17,3) \pm 0,3$ и $(10,0-16,7) \pm 0,3$ кДж/моль соответственно (см. таблицу).

Исследовано термическое расширение образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, подвергнутых термообработке на воздухе при 1723 К в течение 4 ч с последующим медленным охлаждением ($x=0-0,5$), и образцов с $x=0-0,2$ — закаленных. Отмечен линейный рост относительного удлинения образцов с температурой. Для составов с $x=0-0,2$ на кривых относительного удлинения образцов отмечаются незначительные изломы в области температур 420—500 К. Как видно из таблицы, значения КТР в области температур 300—1000 К существенно не изменяются при замещении лантана на кальций в манганите лантана и составляют $(6,3-11,0) \cdot 10^{-6}$ и $(3,6-10,3) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ для обеих партий образцов соответственно. Анализ показывает, что величины КТР для закаленных образцов несколько ниже, чем медленно охлажденных. Наличие изломов, возможно, связано с проявлением структурных превращений, вызванных как термообработкой материала, так и вводимыми добавками.

Таким образом, исследования электрических и теплофизических свойств $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ позволили определить оптимальные составы образцов ($x=0,2-0,3$), которые по своим электрофизическим характеристикам могут быть рекомендованы как электродные материалы в различных электрохимических устройствах с твердыми электролитами.

Список литературы

1. Baukal W., Kuhn W., Kleinschmager, Rohr F.-J. // Journ. Power Sources. 1976/77. V. 1. N 1. P. 203.
 2. Meadowcroft D. B. // Energie Convers. 1972. V. 12. N 1. P. 145.
 3. Tedmon C. S., Spacil H. S., Mitoff S. P. // Journ. Electrochem. Soc. 1969. V. 116. N 9. P. 170.
 4. Libby W. F. // Science. 1971. V. 171. N 3970. P. 499.
 5. Жук П. П., Самохвал В. В., Вечер А. А. // Вести, Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Бюл. Геогр. 1985. № 1. С. 3.
 6. Easler T. E., Flandermeyer B. K., Claar T. D., Dusch D. E., Fousek R. J., Picciolo J. J., Poeppel R. B. Electrode development for monolithic fuel cells: Fuel Cell Seminar / Tucson, Arizona, USA, Oct. 26—29, 1986. P. 72.
 7. Рубинчик Я. С. Соединения двойных окислов редкоземельных элементов. Минск, 1974. С. 144.
 8. Kivelson D., Lee S. K. // Journ. Chem. Phys. 1964. V. 41. № 7. P. 1896.
- А. С. Методы исследования термоэлектрических свойств полупроводников. М., 1969.

УДК 541.67

А. И. ВРУБЛЕВСКИЙ, П. В. КУЗОВКОВ

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭКСТРАКОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ ВАНАДИЛА И СЕРЕБРА

Синтетические металлопорфирины, в частности производные меди и кобальта, применяются для исследования явления экстраординации в ряду хлорофиллоподобных молекул [1—6], тогда как экстракомплексы

других металлов изучены менее детально. Настоящая работа посвящена исследованию методами ЭПР и спектроскопии электронного поглощения экстракомплексов порфиринов серебра и ванадила. Подобные данные в литературе отсутствуют.

Использовались производные этих металлов с этиопорфирином II (ЭП), мезопорфирином IX (МП), дейтеропорфирином IX (ДП), октаэтилпорфином (ОЭП) и тетрабензопорфином (ТБП), синтезированные по известным методикам [1]. Инертным растворителем служил толуол, а экстралигандами — пиридин (Py) и пиперидин (Pip). Концентрация комплексов в растворах при изучении спектров ЭПР составляла 10^{-3} моль/л, а в случае электронных спектров поглощения (ЭСП) — 10^{-5} моль/л. Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометрах E-12 и ERS-220, а ЭСП — на спектрофотометре M-40. Значения магнитно-резонансных параметров определялись по сигналу ДФПГ с использованием автоматического ЯМР-калибратора магнитного поля MJ-110 R. Для расчета g -факторов в случае спектров ЭПР порфиринов ванадила применялись уравнения, учитывающие вклады второго порядка по проекции ядерного спина. Соответствующие выражения приведены в работе [7].

Спектры ЭПР изученных металлопорфиринов в жидком и замороженном толуоле и его смесях с экстралигандами такие же, как и для ранее исследованных комплексов этого класса в бензоле, хлороформе, касторовом масле [8—11], и в настоящей работе не приводятся. Значения магнитно-резонансных параметров спектров ЭПР приведены в таблице. Анализ этих данных показывает, что образование экстракомплексов металлопорфиринов с пиридином и пиперидином влияет на параметры спектров ЭПР: в случае порфиринов ванадила величина g_{\parallel} возрастает, а значения сверхтонких констант A_0^V , A_{\parallel}^V и A_{\perp}^V уменьшаются. Для порфиринов серебра g -фактор увеличивается, а константы СТС от ядер серебра A_0^{Ag} , A_{\parallel}^{Ag} и A_{\perp}^{Ag} и пиррольных атомов азота A_0^N , A_{\parallel}^N и A_{\perp}^N уменьшаются. Качественное объяснение наблюдающихся изменений магнитных констант можно привести в рамках следующей модели.

Для порфиринов ванадила (основное электронное состояние B_2 [7], симметрия ближайшего окружения иона металла C_{4v}) и серебра (основное электронное состояние B_{1g} , симметрия ближайшего окружения

Параметры спектров ЭПР порфиринов ванадила и серебра
(константы СТС даны в Гс)

Порфирин	Растворитель	g_0 $\pm 0,001$	$A_0^{Me} (A_0^N)$ $\pm 1(0,1)$	g_{\parallel} $\pm 0,001$	g_{\perp} $\pm 0,001$	$A_{\parallel}^{Me} (A_{\parallel}^N)$ $\pm 1(0,1)$	$A_{\perp}^{Me} (A_{\perp}^N)$ $\pm 1(0,1)$
VOЭП, VOMП, VODП, VOOЭП	толуол	1,980	99	1,960	1,990	175	62
	Py	1,978	95	1,966	1,986	170	57
	Pip	1,978	95	1,968	1,985	170	57
VOTБП	толуол	1,982	97	1,971	1,988	170	60
	Py	1,980	88	1,981	1,980	160	52
	Pip	1,980	87	1,982	1,979	161	51
AgЭП, AgМП, AgДП, AgОЭП	толуол	2,055	45 (22,5)	2,107	2,030	73 (20,5)	32 (23,5)
	Py	2,057	44 (22,0)	2,113	2,033	70 (20,4)	29 (23,4)
	Pip	2,059	43 (21,7)	2,115	2,035	69 (20,3)	28 (23,2)
AgТБП	толуол	2,061	43 (21,8)	2,113	2,034	70 (20)	30 (22,5)
	Py	2,066	40 (20,0)	2,118	2,039	65 (19,0)	25 (21,7)
	Pip	2,070	38 (19,0)	2,120	2,042	63 (18,7)	24 (21,4)

иона металла D_{4h} [1, 7]) выражения для компонент g -фактора в рамках теории молекулярных орбиталей имеют вид [12]:

$$g_{\parallel} = g_e - \frac{8\lambda\alpha^2\beta^2}{\Delta_{\parallel}}, \quad g_{\perp} = g_e - \frac{2\lambda\beta^2\delta^2}{\Delta_{\perp}}, \quad (1)-(2)$$

где λ — константа спин-орбитального взаимодействия, равная 248 и -840 см^{-1} для атомов ванадия и серебра соответственно; α^2 , β^2 и δ^2 — квадраты коэффициентов при d -орбиталях в молекулярных орбиталях комплексов типа b_1^* , b_2^* и e^* соответственно (орбиталь b_1 описывает плоскостную σ -связь Me-N металлов с пиррольными азотами, b_2 — плоскостную π -связь и e — внеплоскостную π -связь Me-N); Δ_{\parallel} соответствует разности энергий электронных переходов $B_2 \rightarrow B_1$, а Δ_{\perp} — разности энергий переходов $B_2 \rightarrow E$ в случае порфиринов ванадила и $B_{1g} \rightarrow E$ для порфиринов серебра; g — фактор свободного электрона, равный 2,0023 [7].

В порфиринах ванадила атом ванадия из-за наличия связи $V=O$ выходит из плоскости макроцикла на 0,017—0,028 нм [13], а при образовании аксиальной связи с молекулой пиридина или пиперидина с формированием шестикоординированного комплекса ион металла возвращается в плоскость макроцикла [13, 14]. При таком возврате создаются более благоприятные условия для перекрывания плоскостных d -орбиталей с соответствующими групповыми орбиталями пиррольных азотов, что приводит к повышению ковалентности связей b_1 , b_2 и увеличению энергетической разности Δ_{\parallel} . Как видно из выражения (1), такие изменения в электронной структуре комплекса при экстраординации и приведут к наблюдаемому в эксперименте увеличению параметра g_{\parallel} . Подобные эффекты лежат, очевидно, и в основе уменьшения перпендикулярной составляющей g -фактора. Следствием повышения степени ковалентности связей Me-N является и уменьшение констант СТС от ванадила.

Иначе влияет на структуру порфиринов серебра образование связи между металлом и экстралигандом. В исходном комплексе и инертном растворителе (толуол) ион серебра находится в плоскости макроцикла, как это характерно и для других четырехкоординированных металлопорфиринов [15]. Напротив, при образовании связи серебра с пиридином или пиперидином металл выходит из плоскости макроцикла [13, 14] на 0,02 нм. Такой процесс сопровождается удлинением связей серебра с пиррольными азотами и, следовательно, понижением степени ковалентности МО типа b_1 , b_2 и e (повышением коэффициентов α^2 , β^2 и δ^2 , а также уменьшением параметра $\Delta_{\parallel, \perp}$). Из выражений (1) и (2) видно, что при таком изменении электронной структуры величина g -фактора в спектрах ЭПР серебряных порфиринов при экстраординации должна увеличиться, что и наблюдается в эксперименте.

Из данных таблицы следует, что амплитуда изменения магнитных параметров при экстраординации слабо зависит от природы порфиринового основания; несколько большие изменения характерны для комплексов тетрабензопорфина. Аналогичное положение тетрабензопорфина в подобных экспериментах обнаружено нами ранее для производных с медью. Подробный анализ спектроскопических и термодинамических параметров экстраординации позволил заключить, что более резкие изменения в спектрах ЭПР тетрабензопорфиринов обусловлены большей координационной ненасыщенностью металлов в комплексе с этим порфириновым лигандом [16] и, как следствие, более прочной связью металла с экстралигандом. В случае порфиринов серебра на более ионный характер связи Ag-N для тетрабензопорфина по сравнению с другими порфиринами — лигандами указывает меньшее значение константы СТС от атомов азота пирролов (см. таблицу).

На фоне сравнительно малых изменений магнитных констант при дополнительном комплексообразовании зависимость параметров спектров ЭПР экстракомплексов от природы лиганда не просматривается, хотя

электронодонорные свойства пиридина и пиперидина различаются весьма значительно [16]. В этом характерное отличие порфиринов ванадила и серебра от порфириновых комплексов кобальта и меди, которые также можно изучать с помощью метода ЭПР. В случае ванадила малые изменения в спектрах ЭПР при экстраординации объясняются тем, что неспаренный электрон в комплексах этого металла находится на почти атомной по характеру орбитали d_{xy} , которая принимает малое участие в формировании молекулярных орбиталей порфиринового комплекса и практически не изменяет своей природы при экстраординации. Для изучения экстракомплексов порфиринов ванадила представляется более целесообразным использовать ЭСП. В случае металлопорфиринов ЭСП в видимой области обусловлены π - π^* -переходами сопряженной порфириновой системы и можно ожидать, что возмущение π -системы макроцикла при экстраординации будет более заметно отражаться на ЭСП, чем на спектрах ЭПР, поскольку на параметры спектров ЭПР в большей степени влияет природа орбиталей металла. Для проверки этого предположения нами были изучены спектры ЭПР комплекса ванадия с ЭП II в толуоле, пиридине и пиперидине. Установлено, что образование экстракомплексов действительно сопровождается значительными изменениями в ЭСП, причем эти изменения зависят и от природы экстралиганда. Так, максимум полосы *Sore* смещается в длинноволновую сторону для пиридина на 23,0, а пиперидина — 26,1 нм ($\pm 0,5$ нм). При таких довольно заметных спектральных изменениях ЭСП можно с успехом использовать для изучения экстракомплексов, так как даже для порфиринов меди, в случае которых подобные смещения полосы *Sore* составляют для Cu ЭП 9,3 (Pu) и 14,9 нм (Pip) [17], спектрофотометрия дает хорошие результаты в определении термодинамических параметров экстракомплексов [18].

Иные причины лежат в основе малых изменений в спектрах ЭПР при экстраординации для порфиринов серебра: неспаренный электрон находится на орбитали $4 d_{x^2-y^2}$, которая принимает существенное участие в формировании плоскостной σ -связи. Однако вследствие большей радиальной протяженности орбитали $4 d_{x^2-y^2}$ по сравнению с орбиталью неспаренного электрона $3 d_{x^2-y^2}$ для порфиринов меди ковалентность связей Ag-N значительно больше, чем Cu-N [8—11], и электронная насыщенность серебра в комплексе с порфирином меньше, чем для меди; в результате склонность порфиринов серебра к присоединению электронодонорных лигандов небольшая. Соответственно и изменения в ЭСП для порфиринов серебра незначительны; например, смещение полосы *Sore* даже в пиперидине составляет всего лишь 2 нм, а максимумы двух других полос в более длинноволновой части спектра вообще не смещаются.

Таким образом, исследования показали, что порфирины ванадила могут служить моделями при изучении экстракомплексов хлорофиллоподобных молекул с помощью методов ЭПР и спектрофотометрии. Менее удобны в этом плане порфирины серебра.

Список литературы

1. Гуринович Г. П., Севченко А. Н., Соловьев К. Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск, 1968.
2. Березин Б. Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианнина. М., 1978.
3. Порфирины: структура, свойства, синтез / Под ред. Б. Д. Березина. М., 1985.
4. Врублевский А. И., Глазков Ю. В. // Коорд. химия. 1981. Т. 7. № 6. С. 853.
5. Глазков Ю. В., Врублевский А. И., Круглик Е. К., Качура Т. Ф. // ЖПС. 1981. Т. 35. № 5. С. 865.
6. Гинзбург С. Ф., Бурцева Л. Н., Храпов В. В., Станко В. И. // ТЭХ. Т. 9. 1973. С. 850.
7. Куска Х., Роджерс М. ЭПР комплексов переходных металлов. М., 1970.
8. Kivelson D., Lee S. K. // Journ. Chem. Phys. 1964. V. 41. № 7. P. 1896.
9. Assour J. M. Ibidem. 1965. V. 43. № 7. P. 2477.

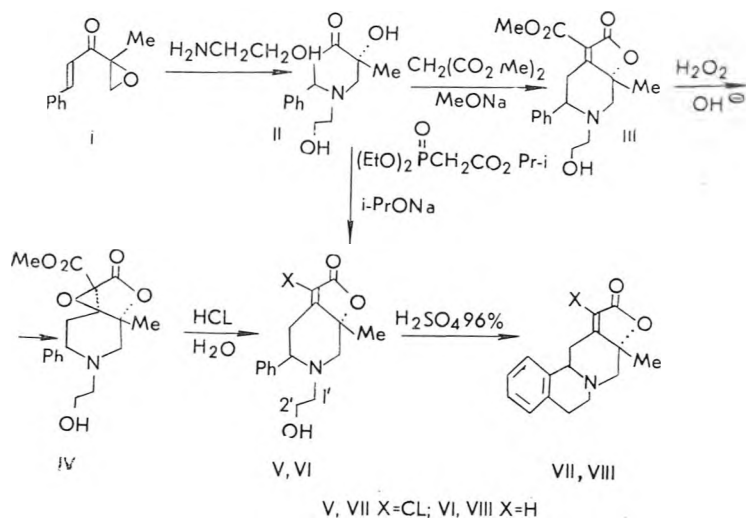
10. Mac Gragh A., Koski N. S. // Journ. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 2375.
 11. Kneubuhl F., Koski N. S., Gaughey N. S. Ibidem. 1961. V. 83. № 7. P. 1607.
 12. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М., 1975.
 13. Falk J. E. Porphyrins and metalloporphyrins. New York, 1975.
 14. Березин Б. Д., Койфман О. И. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 12. С. 2389.
 15. Соловьев К. Н. Строение молекул порфина и его производные / Препринт ИФ АН БССР. 1969. № 6.
 16. Врублевский А. И., Глазков Ю. В., Качура Т. Ф. // ЖПС. 1984. Т. 41. № 4. С. 620.
 17. Врублевский А. И. Спектроскопическое изучение ассоциатов и экстра-комплексов порфиринов меди: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск, 1985. 18 с.
 18. Гинзбург С. Ф., Бривина Л. П., Пономарев Г. В., Ольшанская Н. Б., Храпов В. В. // Коорд. химия. 1977. Т. 3. № 7. С. 77.

УДК 547.823

Г. В. ПШЕНИЧНЫЙ, В. А. МАШЕНКОВ, Л. С. СТАНИШЕВСКИЙ

**СИНТЕЗ БЕНЗО [a] ФУРО [2, 3-g] ХИНОЛИЗИНОВ
 ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛИЗАЦИЕЙ
 6-(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)-2-ОКСО-
 5-ФЕНИЛФУРО [2, 3-с] ПИПЕРИДИНОВ**

Ранее [1] мы сообщали о внутримолекулярной циклизации N-аллилзамещенных 2-оксофуоро [2, 3-с] пиперидинов в бензо[a]фуоро[2, 3-g] хинолизины с метильной группой у C₇, отсутствующей в природных соединениях. С целью синтеза более близких аналогов природных соединений нами осуществлен синтез N-(2-гидроксиэтил)пиперидона II, который далее превращен по предложенному ранее [1] пути в хинолизидин VII и через реакцию Виттига — Хорнера в хинолизидин VIII.



Следует отметить, что циклизация N-(2-гидроксиэтил)пиперидинов протекает медленнее соответствующих N-аллилзамещенных пиперидинов, что может быть связано с меньшей устойчивостью первичных карбкатионов по сравнению с вторичными [2]. Увеличение времени циклизации соединений V, VI приводит к частичному осмолению исходных веществ и продуктов реакции, что, естественно, снижает выход реакции. Так, при выдерживании реакционной смеси более 7 ч степень превращения увеличивается, но выход целевых продуктов не возрастает.

Состав и строение соединений II—VIII подтверждены данными

элементного анализа, масс-, ИК и ПМР спектров. Следует отметить, что хинолизидины VII, VIII имеют *транс*-В/С-сочленение, что следует из наличия полос Больмана [3] в ИК спектрах в области 2700—2850 см⁻¹.

Экспериментальная часть

ИК спектры растворов веществ в C₂Cl₄ сняты на спектрофотометре UR-20. Спектры ПМР растворов соединений в CDCl₃ получены на спектрометре Bruker WM-360 с ГМДС в качестве внутреннего стандарта. Молекулярные ионы регистрировались на масс-спектрометре Varian MAT-311 с прямым вводом образца в ионный источник при энергии ионизирующих электронов 70 эВ. Индивидуальность полученных соединений контролировали данными ТСХ на пластинках Silufol UV-254. Хроматографическое разделение веществ осуществляли методом колоночной хроматографии на силикагеле Л 40/100, соотношение сорбент — вещество 100 : 1, элюент эфир — гексан 2 : 1. Физико-химические характеристики синтезированных соединений приведены в таблице.

Характеристика синтезированных соединений II — VIII

Номер соединения	Выход	t _{пл} , °С	N, %		Брутто-формула	ИК спектр	M ⁺
			най-дено	вычислено			
II	71	84—85	5,74	5,62	C ₁₄ H ₁₉ NO ₃	3525, 1730	249
III	35	128—129	4,70	4,23	C ₁₈ H ₂₁ NO ₅	3625, 3550, 1790, 1715, 1660	331
IV	64	масло	4,15	4,03	C ₁₈ H ₂₁ NO ₆	3625, 3550, 1800, 1770	347
V	83	148—149	4,74	4,55	C ₁₆ H ₁₈ ClNO ₃	3625, 3550, 1800, 1665	303
VI	54	108—109	5,2	5,1	C ₁₆ H ₁₉ NO ₃	3625, 3550, 1785, 1665	273
VII	11	160—161	4,85	4,83	C ₁₆ H ₁₆ ClNO ₂	2810, 2765, 1790, 1670	289
VIII	10	152—154	5,39	5,47	C ₁₆ H ₁₇ NO ₂	2805, 2765, 1770, 1655	255

3ε-Гидрокси-1-(2-гидроксиэтил)-3α-метил-6ε-фенил-4-пиперидон (II). Растворяют 0,08 моль циннамопlockсирана I в 100 мл диоксана, добавляют 0,14 моль моноэтаноламина и 15 мл воды. Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре до исчезновения по данным ТСХ соединения I, упаривают и остаток растворяют в 10 %-ной соляной кислоте. Раствор выдерживают при комнатной температуре 10 ч и фильтруют. Фильтрат нейтрализуют, выделившийся продукт экстрагируют бензолом, сушат бензольный раствор сульфатом натрия, упаривают и остаток кристаллизуют из смеси изопропиловый спирт — гексан. Спектр ПМР: δ 1,62 (с, 3-CH₃); 2,08 (дт, 13,0 Гц, 3,5 Гц, 3,5 Гц, 1'-H); 2,30 (д, 11,0 Гц, 2-H_a); 2,53 (дд, 14,5 Гц, 3,5 Гц, 5-H_e); 2,68 (ддд, 13,0 Гц, 9,5 Гц, 5,5 Гц, 1'-H); 2,86 (дд, 14,5 Гц, 11,5 Гц, 5-H_a); 3,27 (д, 11,0 Гц, 2-H_e); 3,40 (ддд, 10,5 Гц, 5,5 Гц, 3,5 Гц, 2'-H); 3,51 (дд, 11,5 Гц, 3,5 Гц, 6-H_a); 3,65 (ддд, 10,5 Гц, 9,5 Гц, 3,5 Гц, 2'-H); 3,86 (с, OH); 7,23—7,37 (м, 5 H_{аром}) м. д.

6ε-(2-Гидроксиэтил)-3-карбметокси-8α-метил-2-оксо-5ε-фенилфуоро[2, 3-с]пиперидин (III), 6ε-(2-гидроксиэтил)-3-карбметокси-8α-метил-2-оксо-5ε-фенил-3, 9ε-эпоксифуоро [2, 3-с] пиперидин (IV) и 6ε-(2-гидроксиэтил)-8α-метил-2-оксо-5ε-фенил-3-хлорфуоро[2, 3-с]пиперидин (V) получены по методикам [4].

6ε-(2-Гидроксиэтил)-8α-метил-2-оксо-5ε-фенилфуоро [2, 3-с] пиперидин (VI). К 0,011 моль изопропилата натрия в 25 мл изопропилового спирта приливают 0,012 моль изопропилового эфира диэтилфосфонкуеусной кислоты и добавляют при перемешивании и охлаждении проточной водой 0,01 моль пиперидона II. После полного растворения пиперидона II

реакционную смесь нейтрализуют уксусной кислотой, упаривают, остаток растворяют в диэтиловом эфире и промывают водой. Эфирный раствор сушат сульфатом натрия, упаривают, остаток растворяют в 20 мл изопропилового спирта и добавляют 0,02 моль изопропилата натрия. Реакционную смесь выдерживают 5 ч и обрабатывают обычным образом. Лактон VI кристаллизуют из изопропилового спирта. Спектр ПМР: δ 1,66 (с, 8-CH₃); 2,00 (с, OH); 2, 10 (дт, 13,5 Гц, 4,0 Гц, 4,0 Гц, 1'-H); 2,13 (д, 10,5 Гц, 7-H_a); 2,58 (ддд, 13,2 Гц, 10,5 Гц, 1,8 Гц, 4-H_a); 2,65 (ддд, 13,5 Гц, 9,0 Гц, 5,0 Гц, 1'-H); 2,82 (дд, 13,2 Гц, 3,5 Гц, 4-H_c); 3,25 (дд, 10,5 Гц, 3,5 Гц, 5-H_a); 3,36 (ддд, 10,5 Гц, 5,0 Гц, 4,0 Гц, 2'-H); 3,45 (д, 10,5 Гц, 7-H_c); 3,58 (ддд, 10,5 Гц, 9,0 Гц, 4,0 Гц, 2'-H); 5,65 (д, 1,8 Гц, 3-H); 7,23 — 7,38 (м, 5 H_{аром}) м. д.

За, 4, 6, 7, IIb, 12-Гексагидро-3а-метил-1-Х-2-оксобензо[а]фуоро[2, 3-г]хинолизин (VII, VIII); 1г лактона V, VI выдерживают в 3 мл 96 %-ной серной кислоты при 110—115 °С в течение 7 ч. Реакционную смесь разбавляют 30 мл воды и выдерживают еще 1 ч при той же температуре. Раствор охлаждают, нейтрализуют содой и экстрагируют эфиром. Эфирный раствор сушат сульфатом натрия и упаривают. Хинолизидины VII, VIII отделяют от соединений V, VI хроматографически (выход в расчете на израсходованное исходное вещество соответственно 35 и 25 %). Спектр ПМР VII: δ 1,67 (с, 3а-CH₃); 2,36 (д, 10,8 Гц, 4-H_a); 2,38 (дд, 13,2 Гц, 10,8 Гц, 12-H_a); 2,67 (дт, 11,4 Гц, 11,4 Гц, 3,2 Гц, 6-H_a); 2,73 (ддд, 15,5 Гц, 3,2 Гц, 1,5 Гц, 7-H_c); 3,00 (ддд, 11,4 Гц, 5,0 Гц, 1,5 Гц, 6-H_c); 3,18 (ддд, 15,5 Гц, 11,4 Гц, 5,0 Гц, 7-H_a); 3,29 (д, 10,8 Гц, 4-H_c); 3,34 (дд, 10,8 Гц, 3,5 Гц, IIb-H_a); 3,50 (дд, 13,2 Гц, 3,5 Гц, 12-H_c); 7,14-7,28 (м, 4 H_{аром}) м. д. Спектр ПМР VIII: δ 1,62 (с, 3а-CH₃); 2,33 (д, 10,5 Гц, 4-H_a); 2,43 (ддд, 12,6 Гц, 10,5 Гц, 1,8 Гц, 12-H_a); 2,64 (дт, 11,5 Гц, 11,5 Гц, 3,0 Гц, 6-H_a); 2,72 (ддд, 16,2 Гц, 3,0 Гц, 1,5 Гц, 7-H_c); 2,98 (ддд, 11,5 Гц, 5,5 Гц, 1,5 Гц, 6-H_c); 3,17 (ддд, 16,2 Гц, 11,5 Гц, 5,5 Гц, 7-H_a); 3,27 (д, 10,5 Гц, 4-H_c); 3,30 (дд, 10,5 Гц, 3,0 Гц, IIb-H_a); 3,36 (дд, 12,6 Гц, 3,0 Гц, 12-H_c); 5,80 (д, 1,8 Гц, 1-H); 7,09—7,24 (м, 4 H_{аром}) м. д.

Список литературы

1. Пшеничный Г. В., Машенков В. А., Станишевский Л. С. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1987. № 1. С. 66.
2. Керн Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. М., 1981. Т. 1. С. 183.
3. Wohltann F. // Chem. Ber. 1958. Bd. 91. № 10. S. 2157.
4. Пшеничный Г. В., Машенков В. А., Станишевский Л. С. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1985. № 3. С. 17.

УДК 677.862.25:661.728.8

Т. Д. БИЛЬДЮКЕВИЧ, В. М. СИДЕРКО,
Л. А. СУДНИК, Д. Д. ГРИНШПАН, Ф. Н. КАПУЦКИИ

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПРИВITYХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ И ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ НИХ

Для стабилизации смесей полимеров, в частности целлюлозы и ее производных с синтетическими полимерами, используют соответствующие привитые сополимеры. Причем на скорость расслаивания смесей воздействуют и состав привитого сополимера, и молекулярная масса его боковых цепей [1]. В данной работе изучено влияние степени прививки (СП_р) и молекулярной массы (ММ) привитых цепей на свойства растворов и пленок сополимеров целлюлозы с полиметилметакрилатом (ПММА) с целью определения возможности их дальнейшего использования в качестве стабилизирующих добавок к смесям полимеров.

Условия синтеза и характеристика
привитых сополимеров

Номер пп.	ММА, моль/л	Инициатор, ммоль/л	Степень прививки, масс. %	Молекулярная масса привитого ПММА · 10 ⁻⁶
Инициатор — персульфат калия				
1	0,94	2,2	147	8,7
2	0,94	2,2	161	12,1
3	0,94	2,2	98	8,2
4	0,94	2,2	184	5,8
5	0,94	2,2	157	2,9
Инициатор — персульфат аммония				
6	0,47	23,7	32	2,4
7	0,47	11,8	58	4,1
8	0,7	2,2	87	5,6
9	0,7	2,8	84	4,4
10	0,7	3,5	84	3,5
11	0,7	4,4	66	2,2

Примечания: Образцы синтезированы в присутствии метанола (2), ацетона (3), диоксана (4) и ДМФА (5), остальные — из водной эмульсии мономера. Масса вискозного волокна 5 г; модуль ванны 40; время реакции 4 ч; температура 60 °С; соотношение вода: органический растворитель 80:20 (об. %).

Исходным целлюлозным материалом служило вискозное волокно со степенью полимеризации 350. Привитую сополимеризацию проводили в присутствии персульфата аммония или персульфата калия. Мономер и растворители подвергали очистке по известным методикам [2—3]. Гомополимер отмывали ацетоном, а затем смесью ацетона с толуолом в объемном отношении 1:1. Привитые цепи выделяли по методике [4]. Молекулярную массу ПММА определяли вискозиметрически (растворитель — толуол, температура 30 °С) [5].

Растворы привитых сополимеров целлюлозы с ПММА готовили в смеси диметилформамид (ДМФА) — оксид азота (IV). Поскольку привитые сополимеры обладают меньшей растворимостью, чем соответствующие гомополимеры [6], максимальная концентрация растворов ряда образцов в смеси ДМФА—N₂O₄ не превышала 3,5 %. Растворы с такой концентрацией и применяли для дальнейшего изучения. Реологические исследования проводили на реовискозиметре Реотест-2 и вискозиметре Гепплера типа ВН-2.

Из приготовленных растворов методом сухо-мокрого формования (осадитель — вода) получали пленки. Водопроницаемость пленок определяли при давлении 0,05 МПа и температуре 20 °С на мембранном фильтре ФМ02-200. Средний радиус пор рассчитывали по уравнению Пуазейля [7].

Нами были подобраны условия и получены привитые сополимеры с практически одинаковыми значениями степени прививки, но разными ММ привитых цепей, а также сополимеры с близкими ММ боковых цепей, но отличающиеся количественным содержанием привитого ПММА. Степень прививки сополимеров, как видно из данных табл. 1, зависит не только от вида и концентрации инициатора, но и типа используемого

Таблица 2

Вязкость и термодинамические параметры активации вязкого течения растворов привитых сополимеров Ц/ПММА

Номер пп.	СП _р , %	ММ·10 ⁻⁶	η, Па·с	ΔG, кДж/моль	ΔH, кДж/моль	TΔS, кДж/моль
1	32	2,4	0,08	16,3	15,1	-1,2
2	58	4,1	0,19	18,2	17,2	-1,0
3	66	2,2	0,27	19,2	16,8	-2,4
4	84	3,5	0,36	19,9	14,8	-5,1
5	84	4,4	0,52	20,8	15,3	-5,5
6	98	8,2	0,97	22,3	22,1	-0,2
7	147	8,7	0,92	22,2	23,0	0,8
8	157	2,9	0,42	22,2	16,7	-5,5
9	161	12,1	1,02	22,4	18,6	-3,8
10	184	5,8	1,00	22,4	28,6	6,2

органического растворителя. В ряду диоксан > метанол > ДМФА > вода > ацетон СП_р закономерно уменьшается, что согласуется с данными [8].

С увеличением СП_р до ~100 % значение вязкости возрастает, а затем остается практически постоянным (~1 Па·с, табл. 2). Исключением является образец со степенью прививки 157 %, вязкость которого приблизительно в два раза ниже, что обусловлено меньшей ММ привитых цепей. В случае примерно одинаковой длины привитых цепей вязкость раствора сополимера возрастает с повышением степени прививки. При близких СП_р вязкость раствора тем больше, чем длиннее боковые цепи (см. табл. 2). Увеличение СП_р и ММ привитых цепей ведет к увеличению вязкости эквипонцентрированных растворов. При высоких степенях прививки (~100 % и выше) и большой длине привитых цепей (ММ > 5 · 10⁶) вязкость растворов оказывается практически одинаковой.

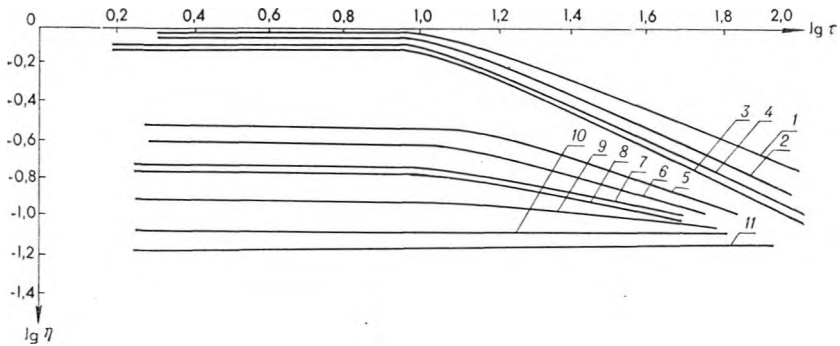
Из температурной зависимости вязкости растворов рассчитана теплота активации вязкого течения. Значение ΔH и других термодинамических параметров активации вязкого течения (ΔG, ΔS) также представлены в табл. 2.

Максимальная величина ΔH характерна для раствора сополимера со степенью прививки 184 %. Свободная энергия активации вязкого течения растворов сополимеров возрастает с увеличением степени прививки до ~100 %, а затем практически не изменяется, оставаясь на уровне ~22 кДж/моль. Энтропийная составляющая невелика и имеет для большинства растворов отрицательное значение.

Растворы сополимеров со степенями прививки 32 и 58 % во всем изученном интервале напряжений сдвига ведут себя как ньютоновские жидкости (см. рисунок). Для растворов сополимеров с большим процентом прививки характерна аномалия вязкости. В наибольшей степени она проявляется у растворов четырех образцов сополимеров (СП_р 98, 147, 161 и 184 %), которые обладают вязкостью ~1 Па·с и большими значениями ΔH (см. табл. 2). Для них характерно практически одинаковое значение критического напряжения сдвига, вызывающего начало разрушения их структуры. По-видимому, это связано с образованием схожей структуры растворов этих сополимеров.

Из изученных растворов сформованы пленки и исследованы их некоторые свойства.

Удельная проницаемость и средний радиус пор пленок также зависят от степени прививки сополимера и ММ боковых цепей (табл. 3). Для образцов с близкими СП_р наименее пористые пленки получаются из



Кривые течения растворов привитых сополимеров при 20 °С. Степень прививки:

1 — 147; 2 — 184; 3 — 98; 4 — 161; 5 — 157; 6 — 84; 7 — 87; 8 — 84; 9 — 66; 10 — 58; 11 — 32 масс. %

Таблица 3
Значения водопроницаемости и средних размеров пор пленок, полученных из растворов различных привитых сополимеров

Номер пп.	СП _р , %	Q, л/м ² ·ч	R·10 ¹⁰ , м
1	32	90	430
2	58	110	200
3	98	120	300
4	147	240	460
5	157	520	650
6	161	220	360
7	184	320	520

растворов сополимеров с большими значениями ММ привитого ПММА. В случае близких ММ боковых цепей наибольшая пористость наблюдается у пленок, полученных из растворов сополимеров с большей степенью прививки.

Таким образом, установлено, что и свойства растворов привитых сополимеров целлюлозы с ПММА, и свойства получаемых на их основе пленок определяются двумя факторами: СП_р и ММ боковых цепей. Кроме того, можно предположить, что для стабилизации смеси Ц-ПММА в бинарном растворителе ДМФА — N₂O₄ при близких степенях прививки предпочтительнее использование сополимеров с более длинными боковыми цепями. Именно

они должны обеспечивать создание наиболее прочной структуры системы, затрудняющей расслоение ее компонентов. Для сополимеров с близкими значениями ММ привитых цепей на основании данных этой работы и результатов [9] можно сделать вывод о том, что оптимальными стабилизирующими добавками должны быть сополимеры с СП_р не более 100 %, так как иначе высокая СП_р приведет к экранированию целлюлозной матрицы сополимера привитыми цепями, что будет препятствовать проникновению соответствующих участков привитого сополимера в фазу целлюлозы.

Список литературы

1. Полимерные смеси / Под ред. Д. Пола, С. Ньюлина. М., 1981. Т. 2.
2. Вайсберг А. и др. Органические растворители. М., 1958.
3. Сидерко В. М. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1980. № 4. С. 54.
4. Морни Б. П., Береза М. П. // Химические волокна. 1977. № 1. С. 42.
5. Лосев И. П., Федотова О. Я. Практикум по химии высокополимерных соединений. М., 1962.
6. Баттерд Г., Трегер Д. У. Свойства привитых и блоксополимеров. М., 1970.
7. Дубяга В. П. и др. Полимерные мембраны. М., 1981.
8. Gradhapa A. K. et al. // Journ. Macromol. Sci. 1982. V. 17A. № 8. P. 1225.
9. Билъдюкевич Т. Д. и др. // Тез. докл. 1-й Всесоюз. конференц. Смеси полимеров. Иваново, 1986. С. 106.



УДК 577.391-619.006

М. Ф. КУКУЛЯНСКАЯ, И. П. ХРИПЧЕНКО, Т. М. КОРЖЕНЕВСКАЯ

ВЛИЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ И СВЧ ГИПЕРТЕРМИИ НА АКТИВНОСТЬ ГЕКСОКИНАЗЫ САРКОМЫ 45

Биохимические аспекты действия таких сенсibilизаторов опухоли, как гипертермия, гипергликемия, изучены недостаточно. Учитывая особую важность углеводного обмена для роста опухоли [1], мы изучали активность узлового фермента гликолиза — гексокиназы (ГК, 2.7.1.1 КФ) в саркоме 45 крыс на различных сроках после СВЧ гипертермии в сочетании с локальным рентгеновским облучением опухоли.

Материал и методика

Исследования проведены на беспородных крысах самцах массой 150—200 г. Перевивку опухолевого штамма саркомы 45 осуществляли по известной методике [2]. Схема эксперимента разработана в НИИ онкологии и медицинской радиологии МЗ БССР. На 12-й день крыс-опухоленосителей подвергали локальному (в область саркомы) рентгеновскому облучению в дозе 20 Гр на установке РУМ-11 при напряжении 200 кВ, силе тока 20 мА, фильтре 3 мм Al, мощности экспозиционной дозы 0,6 Гр/мин. Локальная СВЧ гипертермия проводилась в течение 30 мин при +42 °С. Кроме того, животных облучали на фоне гипертермии; декапитировали через 6, 18, 24, 48 и 120 ч после последнего воздействия. За 20 мин до облучения крыс наркотизировали путем подкожного введения смеси дроперидол-фентанин (2 : 1) в дозе 0,3 мл на 1 кг массы.

Субклеточные фракции выделяли методом дифференциального центрифугирования. Активность ГК определяли по [3].

Состояние опухоли контролировали в основном морфологически, функциональную оценку ее вели по активности ацетилхолинэстеразы (3.1.1.7 КФ), которую определяли методом [4], а белок — по Лоури.

Полученные данные обработаны статистически [5] и представлены на рис. 1, 2 в процентах к уровню у наркотизированных опухоленосителей, принятому за 100 %, так как наркотическое воздействие практически не влияло на определяемые показатели [6].

Результаты и их обсуждение

Опухолевый штамм саркомы 45 занимает среднее положение в ряду опухолей по радио- и термочувствительности. В процессе многократной перевивки соединительнотканная саркома меняет свою чувствительность, воздействуя на механизмы, участвующие в реализации радиационного поражения [7].

Локальное облучение саркомы рентгеновскими лучами в дозе 20 Гр (см. рис. 1, а) привело к значительным изменениям активности гексо-

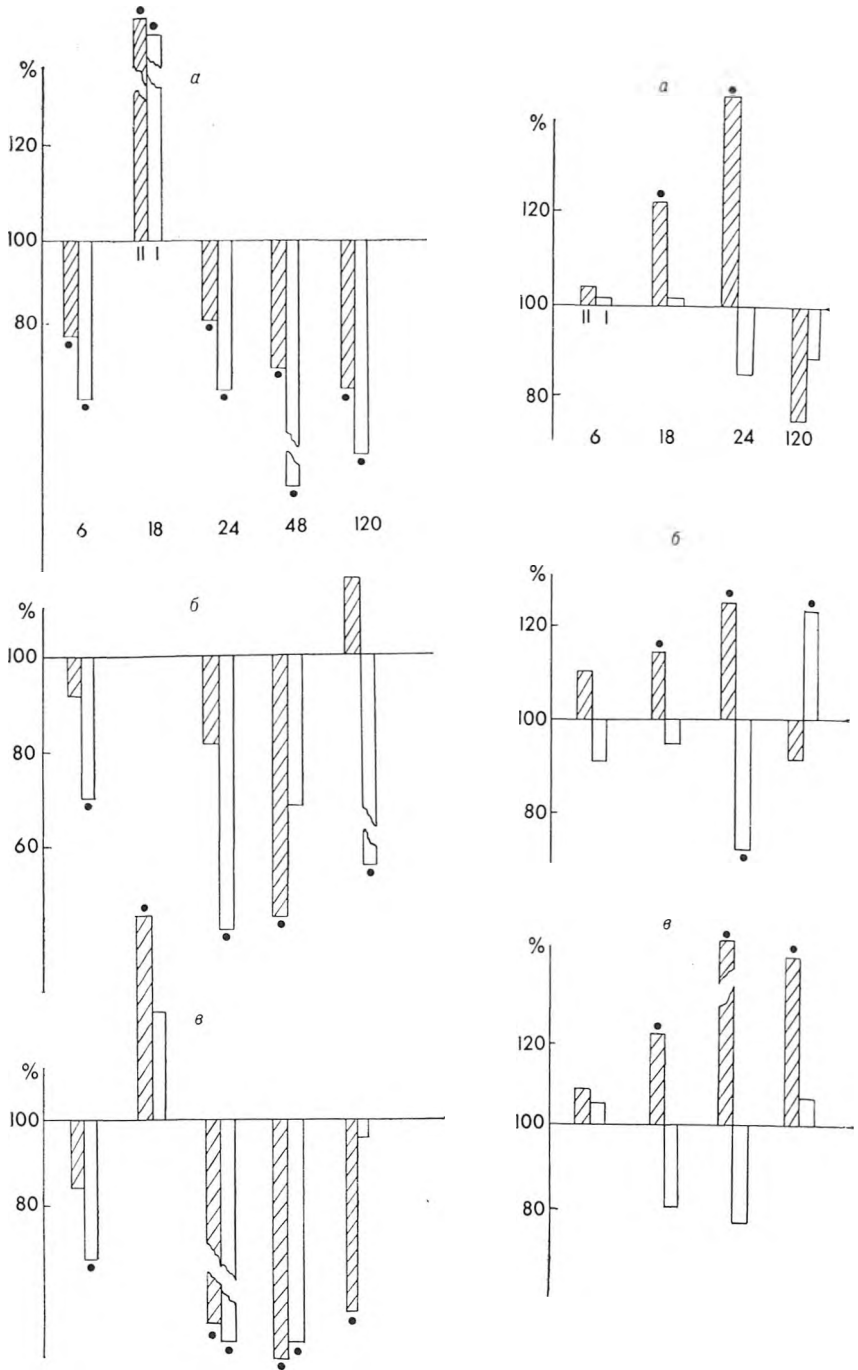


Рис. 1. Изменение активности гексокиназы в саркоме 45 крыс-опухоленосителей на различных сроках после облучения в дозе 20 Гр (а), СВЧ гипертермии (б), облучения и гипертермии (в); ● — достоверные данные

Рис. 2. Изменение активности ацетилхолинэстеразы в саркоме 45 крыс-опухоленосителей (условия эксперимента см. рис. 1)

киназы на разных сроках после воздействия: и в надосадочной жидкости, и в митохондриях происходили однонаправленные сдвиги, заключающиеся в торможении активности через 6 ч после рентгенотерапии до 16—32 % соответственно. Однако через 18 ч активность гексокиназы резко возрастала, достигая от исходного уровня в митохондриях 226 % и 146 % в надосадочной жидкости (см. рис. 1, а). Важную роль в акти-

визации гексокиназы, вероятно, играет нарушение регуляции активности фермента, связанное с изменением взаимодействия фермента и клеточных структур [8], а также с выявленными у онкологических больных животных изменениями гормонального фона после локального рентгеновского облучения [19]. К концу первых суток и в последующем происходит падение активности фермента на 41—54 % в надосадочной жидкости и 26—36 % в митохондриях.

Эти данные полностью согласуются с результатами работы [10], свидетельствующими о снижении общей активности гексокиназы на 24 % у онкологических больных после лучевой терапии. К 120 ч после воздействия рентгеновских лучей происходит дальнейшее понижение уровня гексокиназной активности в саркоме 45: на 33 % в митохондриях и почти на 60 % в надосадочной жидкости. Снижение выработки энергии гликолитическим путем в тканях опухоли на разных сроках после лучевой терапии отмечено рядом авторов [11].

Изменения, выявленные нами в активности ГК, могут быть связаны и с угнетением митотической активности опухоли под влиянием радиации [12], и накоплением *SH*-групп в белках, что способствует регрессии опухоли.

В настоящее время большое внимание уделяется вопросам модификации радиационной реакции злокачественных и нормальных тканей и клеток. Такие воздействия, как гипербарическая оксигенация, гипертермия, гипергликемия создают условия, обеспечивающие максимальный повреждающий эффект облучения на опухоль и минимальный — на окружающие нормальные ткани. Поскольку в опухолях обычно наблюдаются дефекты сосудистой системы, способствующие развитию гипоксических клеток, радиочувствительность таких клеток следует повысить. Установлено [13], например, что умеренная гипертермия (+42—+43 °С) подавляет процессы восстановления даже в радиорезистентных клетках. Кроме того, если комбинировать гипертермию и облучение, можно преодолеть затруднения, связанные с различной чувствительностью опухолевых клеток к повреждающим факторам в разные периоды клеточного цикла.

На всех сроках исследования, проведенного после гипертермии, нами обнаружено угнетение активности ГК в цитоплазме и митохондриях опухолевых клеток саркомы 45, а в митохондриях к концу пятых суток таковая превышает исходный уровень на 18 % (см. рис. 1, б).

Таким образом, действие СВЧ гипертермии приводило к отмеченному многими исследователями снижению ферментативной активности и гликолиза в целом [14]. По-видимому, происходит также активизация работы системы гипофиз — надпочечники — щитовидная железа [9]. Эти явления происходят на уровне организма, тогда как в опухоли искусственная СВЧ гипертермия ведет к накоплению органических кислот, сдвигает рН в кислую сторону, и активизация ферментативной активности на этом фоне вызывает гибель клеток.

Действительно, активация, в первую очередь, лизосомальных ферментов [15] и изменения мембран при действии повышенных температур приводят к гибели опухоли, и гипертермия может быть весьма эффективна как сенситизатор при лучевой терапии.

Судя по изменениям гексокиназной активности, выявленным нами в саркоме 45, можно заключить, что сочетание гипертермии и облучения не вызывает существенного изменения характера сдвигов активности ГК: сохраняется та же направленность, что и при «чистом» облучении. Необходимо отметить лишь снижение активности ГК в митохондриях на 42 % через 120 ч после воздействий (см. рис. 1, а). Кроме того, нами выявлено значительное увеличение медиаторной чувствительности опухоли на всех сроках исследования, которая, судя по уровню ацетилхолинэстеразной активности, резко возросла в митохондриях через сутки после отдельного и сочетанного воздействия на саркому рентгеновскими лучами и СВЧ гипертермии. Можно полагать, что со-

храняется, особенно на периферии, способность к опухолевому росту (см. рис. 2).

Таким образом, на основании изучения общей активности гексокиназы в саркоме 45 мы не можем утверждать, что СВЧ гипертермия оказала существенное модифицирующее действие и отразилась на радиационных изменениях скорости фосфорилирования глюкозы. Вероятно, установленное резкое увеличение гексокиназной активности (18 ч) связано с высокой чувствительностью термостабильного изофермента к развивающемуся ацидозу и, таким образом, опухоль обеспечивает поддержание достаточно высокого уровня гликолиза для собственного энергообеспечения. Однако в отдаленные от терапевтических воздействий сроки (с первых по пятые сутки) гексокиназная активность падает и гликолитические процессы оказываются неэффективными.

Список литературы

1. Шапот В. С. Биохимические аспекты опухолевого роста. М., 1975.
2. Чернов В. А. Методы экспериментальной химиотерапии. М., 1971. С. 357.
3. Long O. // Journ. Biol. Chem. 1951. V. 193. P. 265.
4. Hestlin S. Ibidem. 1949. V. 180. № 1. P. 249.
5. Рокницкий П. Ф. Биологическая статистика. Минск, 1973.
6. Кукулянская М. Ф., Мохорова С. И. и др. // Науч. техн. прогресс в мед. и биохим. Киев, 1985. Ч. 1. С. 125.
7. Холли В. В. Радиобиологические аспекты лучевой терапии злокачественных опухолей. М., 1979.
8. Данцевич В. М. Первичные и начальные процессы биологического действия радиации. М., 1972. С. 195.
9. Верещагина Г. В., Харченко В. П. и др. Радиобиологические основы лучевой терапии. Л., 1980. Ч. 1. С. 30.
10. Бергут Ф. А., Соколова И. И. и др. Гипербарическая оксигенация. М., 1975. С. 19.
11. Деркачев Э. Ф. // Биоэнергетика при лучевом поражении живых организмов. Л., 1973. С. 137.
12. Геринштейн И. Г., Колесникова Г. С., Дедух Н. В. // Экспериментальная и клиническая радиология. Киев, 1977. Вып. 12. С. 79.
13. Жарбин Е. А., Хансон К. П. и др. Радиобиологические основы лучевой терапии. Л., 1980. Ч. 2. С. 11.
14. Storm F., Morton D. // Cancer. 1983. V. 33. № 1. P. 44.
15. Волков Е. И., Полежаев А. А. // Успехи современ. биол. 1983. Т. 96. № 3(6). С. 353.

УДК 574.583

С. А. БОЙКОВА

ЗООПЛАНКТОН ОЗЕР, ПОДВЕРЖЕННЫХ АНТРОПОГЕННУМУ ЭВТРОФИРОВАНИЮ

Исследования реакции зоопланктонного сообщества на антропогенное воздействие проводили на четырех эвтрофных водоемах с различными биогенными нагрузками: оз. Медведно, Потех и Ильменок (Браславский), Забельское (Глубокский район Витебской области). Минимальной внешней фосфорной нагрузкой характеризуется небольшое лесное оз. Медведно, максимальной — мелководное гиперэвтрофное оз. Забельское, на берегу которого расположена птицеферма (табл. 1).

В основе материалов лежат трехразовые летние сборы на водоемах Медведно, Потех, Ильменок в 1981—1983 гг. и одно-двухразовые на оз. Забельское в 1975, 1977—1980 гг. Пробы отбирали 10-литровым планктоночерпачком Вовка (сито № 70), качественные — цепелиновой сетью и сетью Апштейна. Обработано 260 качественных и количественных проб.

Зоопланктонное сообщество оценивали по количеству видов, видовому составу, структурному соотношению групп, количественному развитию. Видовой состав рассматривали только в группе ветвистоусых рачков и коловраток, так как при обработке количественных проб неко-

Таблица 1

Морфометрические показатели озер,
фосфорная нагрузка

Озера	Площадь, км ²	Глубина, м		Средняя внешняя на- грузка Р _{общ.} г/м ² в год
		макси- мальная	средняя	
Медведно	0,44	9,9	4,30	0,05
Потех	1,35	9,1	3,44	0,26
Ильменок	0,20	6,2	3,10	1,29
Забельское	0,44	2,1	1,20	1,94

торые виды циклопов были определены до рода. При подсчете биомассы пользовались формулой связи длины и массы организмов применительно к массовым видам ветвистоусых ракообразных, родам циклопов и диаптомусов, а также аспланхны и синхеты из коловраток [1]. Биомассу всех остальных зоопланктеров вычисляли по стандартным массам.

Результаты и их обсуждение

В исследуемых озерах по мере увеличения биогенных нагрузок количество видов зоопланктона уменьшалось. Так, в оз. Медведно обнаружено 70, в оз. Потех — 61, в оз. Ильменок — 53 и в оз. Забельское — 30 видов. Наблюдалось сокращение относительного количества видов кладоцер и рост копепод и коловраток.

В видовом составе выделены зоопланктеры, имеющие индикаторное значение. В оз. Медведно и Потех олигосапробные организмы составляли 58—51 %, в оз. Ильменок — 47 % и в оз. Забельское — 20 %. Полисапробные виды такие, как *Brachionus rubens* Ehr., *Rotaria neptunica* Ehr., встречались только в оз. Забельское. Таким образом, с увеличением поступления биогенных веществ в водоемы процент видов-индикаторов, характерных для чистых вод, уменьшается, а число видов, распространенных в загрязненных водоемах, возрастает.

Процесс антропогенного эвтрофирования приводит к ухудшению качества воды. Для оценки его был рассчитан индекс сапробности по системе Пантле и Букка в модификации Сладечека [2]. При этом, кроме летних данных, дополнительно использовались материалы по весенним и осенним съемкам. Предел колебаний индекса сапробности в оз. Медведно составлял 1,39—1,69, в оз. Потех — 1,42—1,67, в оз. Ильменок — 1,53—1,82 и в оз. Забельское — 1,53—2,11, т. е. оценка качества воды этим методом в сезонном аспекте не показательна. Однако средние величины этого индекса (в оз. Медведно — 1,53, Потех — 1,56, Ильменок — 1,66 и Забельское — 1,98) указывают на ухудшение качества воды.

По мере антропогенного эвтрофирования прослеживались изменения численности отдельных видов (табл. 2). Так, уменьшалась численность ветвистоусых рачков *Daphnia cucullata* Sars, *Chydorus sphaericus* (O. F. Müller), *Diaphanosoma brachyurum* Liévin. Некоторые виды коловраток, наоборот, становились массовыми. Максимальное развитие отмечено для *Filinia longiseta* (Ehr.) и *Polyarthra* sp. Ehr. На других видах, например *Keratella cochlearis* Gosse, первоначально с ростом биогенной нагрузки также наблюдалось увеличение численности, однако при избыточной нагрузке в оз. Забельское численность этой коловратки снижалась вдвое.

В малоэвтрофированных водоемах брахиопусы встречались в весьма незначительном количестве, в основном в качественных пробах, но уже в оз. Ильменок их количество существенно возрастало, и в гиперэвтроф-

Средние показатели численности массовых видов
 летнего зоопланктона (N тыс. экз./м³)*,
 а также численности и биомассы ** (г/м³) Cyclopidae и Diaptomidae

Виды животных	N			
	Медведно	Потех	Ильменок	Забельское
<i>Daphnia cucullata</i>	20,9	19,0	10,9	1,9
<i>Bosmina longirostris</i>	26,2	1,2	23,3	1,0
<i>Bosmina coregoni</i>	7,2	1,7	—	0,4
<i>Chydorus sphaericus</i>	11,5	39,5	0,1	0,01
<i>Diaphanosoma brachyurum</i>	6,0	3,3	2,5	0,01
<i>Asplanchna priodonta</i>	3,7	0,2	8,7	1,1
<i>Keratella cochlearis</i>	14,8	8,8	101,5	43,5
<i>Filinia longiseta</i>	6,7	0,03	62,8	203,6
<i>Conochilus unicornis</i>	11,9	1,3	2,7	—
<i>Keratella quadrata</i>	4,5	5,4	20,6	38,2
<i>Polyarthra</i> sp.	6,9	1,8	44,9	124,2
<i>Kellicottia longispina</i>	0,3	5,2	27,4	—
<i>Pompholyx sulcata</i>	1,4	9,8	23,0	0,8
<i>Brachionus angularis</i>	—	0,05	3,4	51,3
<i>Brachionus diversicornis</i>	—	—	—	21,5
<i>Brachionus calyciflorus</i>	—	—	—	8,4
Остальные <i>Brachionus</i>	—	—	0,1	13,2
Cyclopidae	53,6 0,19	52,5 0,32	107,4 0,33	73,5 0,94
Diaptomidae	21,0 0,42	30,6 0,39	49,2 0,55	2,8 0,03

* Числитель

** Знаменатель

ном оз. Забельское в количественных пробах достигало значительной суммарной величины (94,4 тыс. экз./м³) при большом видовом разнообразии (см. табл. 2). Одновременно снижалась численность некоторых видов коловраток. Например, *Conochilus unicornis* (Roussel.) практически отсутствовал в количественных пробах оз. Забельское.

При сравнении соотношения различных групп зоопланктона в оз. Медведно и Потех обнаруживалось преимущественное развитие рачкового планктона как по численности, так и по биомассе (табл. 3). При этом в группе веслоногих рачков доли циклопид и диаптомид различны. По численности в этих озерах преобладали циклопиды, а по биомассе — диаптомиды (см. табл. 2). Коловратки в указанных водоемах развиты слабее, в основном здесь присутствовали мелкие формы; разница в биомассе коловраток этих озер объясняется развитием *Asplanchna priodonta* Gosse в оз. Медведно. Следовательно, можно заключить, что зоопланктон озер с умеренной биогенной нагрузкой развивается по кладоцерно-копеподному типу.

В более эвтрофированных водоемах резко снижалась численность ветвистоусых рачков, биомасса этой группы по сравнению с предыдущими озерами уменьшалась в два раза. Количество копепод достигало максимального значения в оз. Ильменок с доминированием циклопид по численности и диаптомид по биомассе с последующим снижением численности веслоногих рачков в оз. Забельское. Необходимо отметить,

Средние показатели численности и биомассы зоопланктона в озерах с различной биогенной нагрузкой*

Озера	Ветвисто- усые	% от об- щей чис- ленности и биомассы	Веслоно- гие	% от об- щей чис- ленности и биомассы	Колов- ратки	% от об- щей чис- ленности и биомассы	Общая числен- ность и биомасса
Медведно	79,5	39	71,0	35	52,3	26	202,8
	0,52	37	0,58	41	0,30	22	1,40
Потех	64,6	36	79,9	45	34,6	19	179,1
	0,55	45	0,67	54	0,01	1	1,23
Ильменок	37,9	7	153,6	31	307,7	62	499,2
	0,20	14	0,86	60	0,38	26	1,44
Забельское	11,5	2	76,3	13	516,5	85	604,3
	0,24	16	0,97	66	0,26	18	1,47

* Обозначения см. к табл. 2.

что в последнем гиперэвтрофном водоеме, характеризующемся избыточным поступлением биогенных веществ, диаптомиды обнаруживались в небольшом количестве и основная роль принадлежала циклопидам (см. табл. 2). Факт сокращения или исчезновения диаптомид под воздействием эвтрофирования отмечен и другими авторами [3].

В отличие от ракообразных численность коловраток в этих водоемах резко увеличивалась. Так, в оз. Ильменок она достигала 307,7, а в оз. Забельское — 516,6 тыс. экз./м³. Приведенные материалы дают основание отнести оз. Ильменок и Забельское с избыточной биогенной нагрузкой по фосфору к копеподно-ротаторному типу.

И наконец, рассмотрим общие показатели развития зоопланктона в исследуемых водоемах. С увеличением биогенной нагрузки численность зоопланктона растет. Так, если в оз. Медведно и Потех средняя численность составляла 202—179 тыс. экз./м³, то в оз. Ильменок и Забельское она возрастала в 2—3 раза. При этом увеличивалась доля мелких форм планктона, что в конечном счете не повлияло на общую биомассу.

Таким образом, исследования показали, что антропогенное эвтрофирование водоемов сопровождается увеличением общей численности зоопланктона в основном за счет мелких форм беспозвоночных, поэтому оно не сопровождается адекватным ростом биомассы.

Список литературы

1. Балущкина Е. В., Винберг Г. Г. // Экспериментальные и полевые исследования биологических основ продуктивности озер. Л., 1979. С. 58.
2. Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений. Л., 1983. С. 73.
3. Мордухай-Болтовской Ф. Д., Ривьер И. К. // Науч. основы контроля качества поверхностных вод по гидробиол. показателям. Л., 1977. С. 28.

УДК 574.583(476)

Г. Г. ВЕЖНОВЕЦ, В. М. САМОИЛЕНКО

ЛЕТНИЙ ФИТОПЛАНКТОН ОЗЕР БЕЛОРУССКОГО ПОЛЕСЬЯ

Гидробиологический режим Полесской низменности — района интенсивной мелиорации — исследован недостаточно. Кроме результатов комплексной экспедиции БГУ имени В. И. Ленина по изучению водоемов Полесья под руководством Г. Г. Винберга в июле — августе 1949—1950 гг., данные по гидробиологии полесских озер практически отсутствуют.

Цель предлагаемой работы — оценка современного состояния фитопланктона озер этого региона. Сведения об альгофлоре 23 водосмов получены впервые.

Материалом для настоящей статьи послужили результаты экспедиционных исследований, проведенных с 21 июня по 3 августа 1985—1986 гг. на 30 озерах лабораторией озераведения Белгосуниверситета имени В. И. Ленина.

Большинство исследованных озер характеризуются простым строением котловин, небольшими средними глубинами, высокой минерализацией воды, слабнокислой реакцией, благоприятным кислородным режимом в летний период, высокой степенью зарастания. Все озера в той или иной степени включены в мелiorативную сеть. По трофическому уровню 29 озер относятся к эвтрофному типу, оз. Соминское — к мезотрофному.

Отобрано и обработано 225 проб осадочного планктона с различных горизонтов на пелагических станциях и в литорали батометром Рутнера; пробы фиксировали по Утермёлю [1]. Численность клеток определяли в камере Фукс-Розенталя. Для определения биомассы фитопланктона пользовались данными по сырому весу 1 млн клеток для различных отделов [2].

В фитопланктоне исследованных озер обнаружено 297 таксонов водорослей, из них: синезеленых 45, зеленых 110, диатомовых 107, пиррофитовых 13, эвгленовых 15, золотистых 5 и желтозеленых 2 таксона.

Наиболее распространены (присутствуют более чем в 70 % озер): *Microcystis pulverea* (Wood) Elenk. f. *pulverea*, *Gomphosphaeria lacustris* Chod. f. *lacustris* — из синезеленых; *Dictyosphaerium pulchellum* Wood. v. *pulchellum*, *Coelastrum microporum* Naeg.; *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Bréb. v. *quadricauda*, *Tetraedron minimum* (A. Br.) Hansg. v. *minimum*, *Straurastrum Meyen* sp. — из зеленых; *Melosira granulata* (Ehr.) Ralfs. var. *granulata*, *Asterionella formosa* Hass., *Cyclotella comta* (Ehr.) Ralfs. var. *comta* — из диатомовых; *Cryptomonas marssonii* Skuja, *Rhodomonas pusilla* (Bachm.) Jav. — из пиррофитовых; *Trachelomonas volvocina* Ehr. — из эвгленовых водорослей. Указанные виды широко распространены в других озерах Белоруссии и, как правило, определяют характер альгофлоры благодаря своему интенсивному развитию [3, 4]. Наибольшее число видов обнаружено в высокоэвтрофном оз. Червоное — 106, наименьшее в мезотрофном оз. Соминское — 27 таксонов.

В большинстве исследованных озер в массовом количестве развивались синезеленые водоросли, в 23 озерах они доминировали по численности (45—99 % общего числа клеток). Среди представителей этого отдела наиболее многочисленными были *M. pulverea*, *Microcystis aeruginosa* (Kütz) Elenk. f. *aeruginosa*, *G. lacustris*, *Aphanizomenon flos-aquae* (L.) Ralfs. f. *flos-aquae*, *Merismopedia tenuissima* Lemm., виды родов *Anabaena* и *Oscillatoria*, часто вызывающие «цветение» воды. *Gloeotrichia echinulata* (J. S. Smith.) P. Richt. обусловила «цветение» в озерах Мульное (224,5 млн кл/л) и Жединье (122,0 млн кл/л).

Диатомеи по числу клеток преобладают в озерах Вылазское (46 %), Луково (50 %), Белое Дрогичинского р-на (60 %) и Литвиш (66 % общей численности). Основной фон дают *A. formosa*, виды родов *Melosira*, *Fragillaria*.

Из 110 таксонов зеленых водорослей в большинстве озер в значительных количествах развивались протококковые *S. quadricauda*, *D. pulchellum*, *Oocystis pusilla* Hansg., *Pediastrum duplex* Meyen. var. *duplex*, *P. boryanum* (Turp.) Menegh. var. *boryanum*, *Ankistrodesmus closteroides* (Printz.) Korschik. v. *closteroides*.

В маленьких заросших озерах Дикое и Дубок на долю протококковых приходится более половины всего числа клеток водорослей. Пиррофитовые (криптофитовые) широко распространены в исследованных водоемах, здесь в массе отмечены различные криптомонасы, *R. pusilla*. Наибольшая численность пиррофитовых отмечена в озере-старше Лы-

Фитопланктон озер Белорусского Полесья

Номер пп.	Озера	Дата обследования	Количество видов	Общая численность, млн кл/л	Общая биомасса, г/м ³	Биомасса водорослей по отделам, %					
						Синезеленые	Зеленые	Диатомовые	Пиррофиговые	Эвгленовые	Зоологические
1	Дикое	27.07.85	50	160,4	40,7	17	63	1	12	7	—
2	Червоное	13.07.85	106	104,2	26,7	41	18	39	1	1	—
3	Селяхи	22.06.86	58	165,0	25,3	96	2	2	—	—	—
4	Дворицкое	27.06.86	87	77,8	22,0	34	21	30	5	10	—
5	Черное	05.07.85	77	36,3	16,1	18	10	62	9	1	—
6	Вульковское	09.07.85	28	101,0	16,0	94	—	5	—	1	—
7	Лыбель	02.07.86	59	11,8	15,3	4	3	2	89	2	—
8	Безуменник	29.07.85	85	58,0	14,4	51	6	38	2	3	—
9	Литвин	27.07.85	80	11,6	11,4	3	2	67	27	1	—
10	Любань	31.07.85	66	36,4	10,3	38	13	14	1	34	—
11	Мульное	18.07.85	27	50,6	9,1	81	1	8	9	1	—
12	Погост	14.07.85	64	44,0	8,5	61	22	15	1	1	—
13	Луково	05.07.86	60	10,9	8,4	6	3	65	25	1	—
14	Рогозянское	30.06.86	81	26,4	7,2	45	7	28	16	4	—
15	Дубок	03.07.86	50	13,9	6,6	10	26	10	49	5	—
16	Жединье	24.07.85	58	25,3	5,3	68	2	2	27	1	—
17	Ореховское	25.06.86	65	7,3	4,8	17	2	9	46	19	7
18	Срадецкое	21.06.86	66	21,6	4,7	56	17	7	15	5	—
19	Завицкое	25.06.85	45	24,1	4,2	69	23	6	2	—	—
20	Кончицкое	23.06.85	44	10,4	3,8	31	7	16	33	13	—
21	Окунино	29.07.85	51	16,2	3,2	64	10	24	1	1	—
22	Городищенское	02.07.85	75	7,7	3,2	19	15	36	20	7	3
23	Олтушское	25.06.86	39	5,4	2,9	21	4	5	61	9	—
24	Белое Иван. р-н	29.07.85	31	10,8	2,8	49	6	6	39	—	—
25	Семиховичское	28.06.85	69	12,1	2,5	55	21	11	11	2	—
26	Мотольское	17.07.85	60	2,9	2,2	9	7	13	43	24	4
27	Белое Дрогич. р-н	23.07.85	29	2,0	1,6	4	3	78	14	—	1
28	Споровское	03.08.85	47	6,1	1,6	50	6	8	33	2	1
29	Вылазское	07.07.85	41	0,9	0,8	1	10	56	22	9	2
30	Сомнское	09.07.85	25	1,1	0,5	18	12	22	22	2	24

Процентное отношение и общая биомасса водорослей
в озерах в июле — августе 1949—1950 гг.
(по данным О. Д. Акимовой и Н. И. Сретенской, 1956)

Озера	Жгутниковые*	Зеленые	Дiatомовые	Синезеленые	Прочие водоросли	Общая биомасса фитопланктона, г/м ³
Олтуш	0,72	5,88	6,52	86,40	0,48	41,60
Луково	1,54	1,01	25,00	72,45	—	20,90
Ореховское	0,70	5,50	16,50	76,00	1,30	16,00
Черное	0,20	5,70	24,00	65,00	5,10	53,40
Споровское	0,90	9,80	34,90	54,10	0,30	15,20
Сомно	11,10	0,70	11,00	77,20	—	5,80
Вулька	6,60	6,70	15,10	71,60	—	6,00

* По-видимому, объединены пиррофитовые, эвгленовые и золотистые водоросли.

бель (5,076 млн кл/л). Самым многочисленным среди эвгленовых является *T. volvocina*, количество которого максимально в оз. Диком (1,030 млн кл/л). Золотистые водоросли слабо представлены в летнем планктоне озера Полесья. Только в мезотрофном оз. Соминское они достигают значительного развития (15 % общей численности).

Как отмечалось, все озера, кроме Соминского, по уровню и характеру развития в них летней альгофлоры относятся к эвтрофному типу различной степени эвтрофирования. Биомасса водорослей колеблется в широких пределах: от 0,81 г/м³ в оз. Вылазском до 40,76 г/м³ в оз. Диком.

Первые 14 озер (табл. 1) отличаются высокой биомассой водорослей — более 7 г/м³, что позволяет характеризовать их как высокоэвтрофные [2]. Это в основном мелководные озера с низкой прозрачностью воды, в среднем около 1,26 м по диску Секки. В большинстве из них в момент обследования наблюдалось «цветение» воды. Среднее число видов в этих озерах — 66. Синезеленые по весу в среднем составляют 42 %, а в некоторых озерах — более 80 % биомассы всего фитопланктона. Второе место занимают диатомеи — в среднем 26 %, а в озерах-водохранилищах Черное, Луково, высокопроточном оз. Литвин — 60 % всей биомассы. Роль зеленых (12 %) и пиррофитовых (14 %) водорослей в озерах этой группы примерно одинакова. В оз. Дикое отмечено «цветение» зеленых водорослей, причем половину биомассы составляет *S. quadricauda*. Как отмечено, в оз. Лыбель и по численности, и по биомассе доминируют пиррофитовые.

Следующие 12 озер (см. табл. 1, номера с 15 по 26) характеризуются более низким уровнем развития альгофлоры: от 2,56 до 6,6 г/м³.

Среднее число видов ниже, чем в предыдущей группе, — 50. Как большинство полесских озер, это мелководные водоемы с прозрачностью в среднем до 1,6 м. Характерной чертой фитопланктона является значительное развитие пиррофитовых, которые составляют в среднем 28 % общей биомассы, уступая первое место синезеленым; на долю последних приходится в среднем 39 % общего веса водорослей. В полностью заросших макрофитами озерах Олтушское, Ореховское, Дубок, Мотольское криптофитовые составляют до 43 % общей биомассы. Вклад диатомовых и синезеленых примерно одинаков: в среднем по 12 % общей биомассы. Роль представителей других отделов незначительна.

По степени развития альгофлоры озера № 27—29 (см. табл. 1) слабоэвтрофные, с биомассой от 0,81 до 1,62 г/м³. В этих озерах обнаружено в среднем 39 видов водорослей с преобладанием диатомовых и пиррофитовых. В оз. Споровское половину биомассы составляют синезеленые.

В мезотрофном оз. Сомнинское биомасса водорослей всех отделов, за исключением эвгленовых, примерно одинакова.

Фитопланктон семи озер (табл. 2) исследован О. Д. Акимовой и Н. И. Сретенской в июле — августе 1949—1950 гг. [5]. Однако провести сравнительную оценку с данными этих авторов затруднительно по двум причинам: во-первых, для сгущения материала ими применялся метод фильтрования через «предварительные» мембранные фильтры, пропускаемые для мелких представителей фитопланктона; во-вторых, как указывает Т. М. Михеева, вес доминировавших видов был сильно завышен [6]. Тем не менее необходимо заметить, что показатели биомассы этих семи озер летом 1985—1986 гг. оказались ниже приведенных в табл. 2 [5] (кроме оз. Вульковское). В общей биомассе фитопланктона заметно снизилась роль синезеленых водорослей, а пиропитовых возросла, хотя указанные изменения укладываются в рамки сезонных и многолетних колебаний биомассы, характерных для эвтрофных озер Белоруссии [3, 5]. Вероятно, именно в этих озерах существует тенденция к снижению биомассы водорослей, так как в настоящее время зарастаемость их макрофитами существенно увеличилась (по данным ОНИЛ озераведения). Уменьшение биомассы фитопланктона может быть следствием конкурентных взаимоотношений с высшей водной растительностью, что характерно для озер макрофитного типа [7].

Список литературы

1. Utermöhl H. *Methodik. Mitt. internat. verein. Limnol.* 1958. Bd. 9. S. 5.
2. Михеева Т. М. Озерный фитопланктон и его продукционные возможности в водоемах разного типа: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Минск, 1969. 25 с.
3. Михеева Т. М. Биологические основы рыбного хозяйства на внутренних водоемах Прибалтики. Минск, 1964. С. 201.
4. Михеева Т. М. Биопродуктивность озер Белоруссии. Минск, 1971. С. 48.
5. Акимова О. Д., Сретенская Н. И. // Тр. комплексной экспедиции по изучению водоемов Полесья. Минск, 1956. С. 247.
6. Михеева Т. М. Экологическая система Нарочанских озер. Минск, 1985. С. 33.
7. Покровская Т. Н. // Изв. АН СССР. Сер. геогр. 1978. № 2. С. 46.

УДК 591.524.12

Н. М. КРЮЧКОВА

ВЗАИМООТНОШЕНИЯ ФИТО- И ЗООПЛАНКТОНА В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОЧИСТНЫХ ПРУДАХ

В биологических очистных прудах с чрезвычайно высоким для многих видов содержанием биогенных элементов и низкой концентрацией кислорода (с резко выраженным его дефицитом в ночные часы) создаются благоприятные условия для массового развития отдельных, сравнительно немногих видов фито- и зоопланктона. В зависимости от того, какие организмы в них преобладают, круговорот веществ в прудах может осуществляться по автотрофному или гетеротрофному типу [1]. Особенности функционирования таких прудов рассмотрены нами ранее [2]. Цель настоящей работы — изучение трофических взаимоотношений фито- и зоопланктона биологических очистных прудов [3].

Исследования выполнены в июле 1982 г. на биологических прудах санатория Нарочь, заполненных хозяйственно-бытовой сточной жидкостью. Под наблюдением находился один пруд, на котором ежедневно в течение недели утром отбирались пробы фито- и зоопланктона. В первые три дня температура воды составила 14,8—16 °С, затем заметно потеплело (до 19 °С в утренние часы). В период наблюдения вода в пруду была зеленоватого цвета, прозрачность по диску Секки составляла 23 см (при средней глубине 50 см).

Пробы зоопланктона отбирали кружкой 0,5 л на длинной рукоятке (1,5 м) с двух точек пруда (недалеко от места слива воды в соседний

пруд), а затем отфильтровывали через сеть Апштейна (газ № 70). Для учета фитопланктона использовали осадочные пробы (0,5 л), которые просчитывали в камере Фукс-Розенталя (обработка проведена В. Х. Рыбак).

Как правило, планктон в пруду распределен крайне неравномерно. В отдельных его частях ветвистоусые раки (дафнии и мойны) могут образовывать скопления в виде так называемых улиц [1], поэтому отбрана серия проб на равномерность распределения планктона по периметру и в центральной части пруда (всего с 30 точек). Исследования по распределению планктона выполняли в тихую погоду, чтобы исключить ветровой стон.

Воду (100—150 мл) фильтровали через мембранные фильтры № 6 Мытищинской фабрики (диаметр пор около 4—5 мкм), высушивали в термостате до постоянного веса при температуре около 100 °С, затем взвешивали на аналитических весах.

В пруду четко выделялись зоны с преобладанием отдельных групп организмов, что визуально легко определяли по характеру взвеси на фильтрах. При средней концентрации sestона в воде 146,2 мг/л сухого вещества в зонах с фитопланктоном она была заметно ниже (54,8 мг/л), с зоопланктоном — выше (357,3 мг/л), при близком соотношении тех и других организмов (1 : 1) — 120 мг/л. Сопоставление осредненной пробы (вода из 30 точек сливалась в общую емкость, из которой проба зоопланктона отбиралась) с результатом стандартного отбора показало, что, если биомасса животных в осредненной пробе составляла 2,29 г/л, то с постоянного места отбора — 2,61 г/л, т. е. выразилась величиной одного порядка. Следовательно, место отбора было выбрано правильно, и результаты наблюдений за фито- и зоопланктоном в целом достаточно хорошо характеризуют планктонное сообщество этого водоема.

Первичную продукцию планктона определяли один раз (за 6 дней исследования) в светлое время суток (с 6 до 22 ч) кислородным методом при экспозиции склянок у поверхности в течение 4 ч.

Суточный ход содержания кислорода в пруду четко выражен. Насыщение воды кислородом отмечено к 10 ч утра (100,9 %), а, начиная с 14 ч, перенасыщение составляло 232 % и выше. Максимум фотосинтеза приходился на 12 ч дня, затем наблюдалось его постоянное снижение. Суточная величина первичной продукции, полученная суммированием результатов 4-часовых экспозиций за светлое время суток в поверхностном слое, составляла 24,3 мг О₂/л·сут. Это не столь уж большая величина первичной продукции для прудов, в которых наблюдалось и 75 мг О₂/л·сут. [2].

Всего за период исследования обнаружено 56 таксонов водорослей (из них 30 хлорококковых, по 5—6 синезеленых, эвгленовых, диатомовых, пирофитовых, по 1—2 вольвоксовых и десмидиевых). Общая численность фитопланктона колебалась от 373,0 до 451 млн кл/л при средней биомассе 239,7 мг/л (табл. 1). Наиболее многочисленны хлорококковые: от 56 до 78 % общей численности и 22—49 % биомассы водорослей. В отдельные дни в биомассе преобладали *Gloecapsa turgida* Kütz Hollerb. (26—46 %), *Oocystis solitaria* Wittrock, *Trachelomonas volvocina* Ehr., *Coelastrum reticulatum* (Dang) Senn.

В гидробиологических исследованиях для перехода от численности к биомассе принимается, что 1 млн клеток имеет сырую массу, равную 1 мг. Однако этот коэффициент зависит от трофности водоема [4]. По нашим материалам, в биологическом пруду (при доминировании хлорококковых), это отношение равно в среднем 0,58, что близко к соответствующему значению для эвтрофных вод.

Зоопланктон пруда представлен *Moina rectirostris* Leydig, родом *Cyclops* sp., *Brachionus angularis* Gosse, *Brachionus calyciflorus* Pallas, *Filinia longiseta* (Ehrb.), *Polyarthra* Ehr. Общая численность планктонных животных колебалась от 48 до 77 тыс. экз./л; на долю коловраток при-

Общая характеристика фитопланктона пруда (07.82)

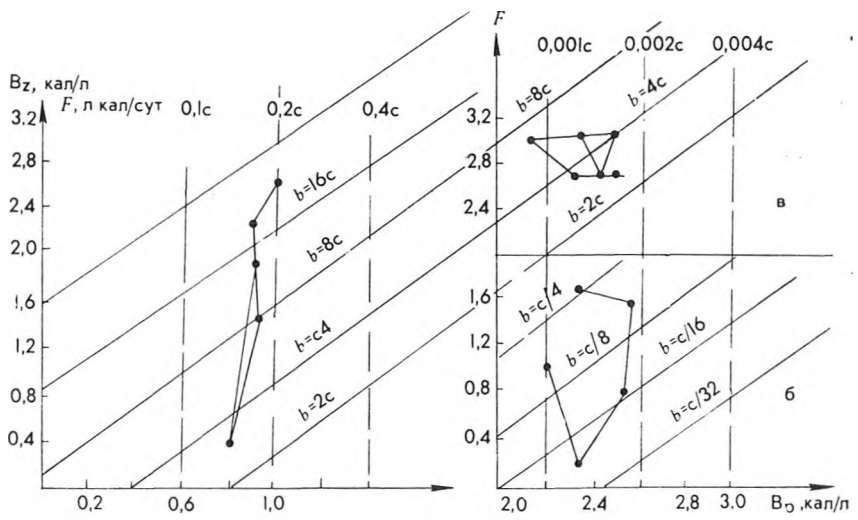
Дата	N , млн кл./л	$\frac{N_{\text{хлорок.}}}{N_{\text{общ.}}}, \%$	B , мг/л	$\frac{B_{\text{хлорок.}}}{B_{\text{общ.}}}, \%$	\bar{W} , 1 млн кл.-мг
6	397,0	78,1	209,8	38,1	0,52
7	404,0	56,1	272,1	26,1	0,67
8	451,0	59,9	307,9	21,8	0,68
9	399,0	58,5	134,3	49,2	0,34
10	373,0	56,4	204,4	29,3	0,55
11	423,0	73,5	306,8	37,1	0,72
				в среднем	0,58

ходило до 52 % этого количества. В среднем за период исследования биомасса составляла около 1,8 г/л сырой массы. Величины того же порядка отмечались ранее [5]: до 2,8 г/л (при массовом развитии мони). В наблюдаемом пруду также преобладал этот рачок (около 98 % общей биомассы). Абсолютное значение этой величины будет еще выше, если учесть массу яиц, отложенных мoinами (до 36 % ее биомассы).

В период наблюдения общая численность мoin снижалась с 50 до 15 тыс. экз./л, а средняя плодовитость оставалась практически без изменений, обеспечивая активное размножение животных. В принципе это возможно только при ощутимом прессе выедания на популяцию рачков [6]. Можно предположить, что элиминация осуществляется путем спуска воды с мoinной через постоянно действующий слив при отсутствии рыб в биологическом пруду. Если первоначально в популяции по численности преобладала молодь (до 84 %), в дальнейшем резко возросла доля взрослых (до 70 %). В целом биомасса рачков определялась соотношением этих возрастных групп и за период наблюдений снижалась с 2,7 до 0,8 г/л.

На протяжении всех дней наблюдения масса животных значительно превосходила массу водорослей (в среднем в 9 раз). Для выяснения, удовлетворяла ли продукция водорослей пищевым потребностям животных, был проведен анализ трофических взаимоотношений фито- и зоопланктона пруда графическим способом сопоставления их биомасс [3]. При стационарном состоянии планктонного сообщества можно считать, что вся продукция фитопланктона потреблялась зоопланктоном. Тогда $P=c$ или $bB_p=cB_z$; $b=B_z/B_p \cdot c$; $F=c/B_p$, где b — удельная суточная продукция фитопланктона или его P/B -коэффициент, сут.⁻¹; B_p — биомасса фитопланктона, кал/л; B_z — биомасса зоопланктона, кал/л; c — удельный суточный рацион, сут.⁻¹; F — интенсивность фильтрации, л/кал·сут. Когда $c=1$, суточный P/B -коэффициент водорослей при стационарном состоянии системы равен отношению биомасс зоо- и фитопланктона (B_z/B_p). Исходя из приведенных соотношений легко оценить, в каких случаях продукция фитопланктона удовлетворяла пищевым потребностям фильтраторов (см. рисунок).

Первоначально проведено сопоставление биомасс фито- и зоопланктона в гетеротрофном (см. рисунок, а) и автотрофном (см. рисунок, б) типах прудов, подробно изученных нами в 1972 г. [2]. Рассчитаны величины удельной скорости роста фитопланктона, или его P/B -коэффициент, а также объем воды, необходимый для удовлетворения пищевых потребностей зоопланктона. В пруду № 1, где биомасса животных почти в 25 раз превышала биомассу водорослей (табл. 2), стационарное состояние системы возможно при вполне реальных скоростях фильтрации воды (от 0,1 до 0,3 л/кал·сут.), близких к его значениям в эвтрофных водоемах [7, 8]. Однако b или P/B -коэффициент фитопланктона при



Соотношение биомассы фито- и зоопланктона в биологических очистных прудах в разные годы наблюдения:

а — пруд № 1 (07.72); б — пруд № 2 (07.72); в — пруд (07.82)

Таблица 2

Фито- и зоопланктон гетеротрофного (№ 1) и автотрофного пруда (№ 2) (07.72)

B_p , кал/л	B_z , кал/л	b	P/B	F
Пруд № 1				
8,25	81,1	9,8	—	0,12
6,50	2,1	0,32	1,04	0,15
8,30	28,7	3,4	5,1	0,12
7,80	189,4	24,3	12,8	0,13
10,05	406,0	40,4	1,8	0,10
Пруд № 2				
159,0	11,4	0,072	—	0,0063
219,6	2,0	0,0091	0,58	0,0046
331,2	6,5	0,0196	0,67	0,0030
329,0	—	—	0,99	—
325,0	39,0	0,12	0,74	0,0031
205,7	54,8	0,27	0,64	0,0043

Примечание: 1 мг сырой массы фитопланктона эквивалентен 1 кал; 1 мг зоопланктона — 0,5 кал.

этом в разные дни должен составлять от 0,32 до 40,4 сут.⁻¹. Насколько реальны такие величины, видно по результатам наших наблюдений в этом пруду. Первые два рассчитанные значения были даже ниже, чем полученные экспериментально. Затем при резком возрастании биомассы зоопланктона (до 380 мг/л) скорость продуцирования фитопланктона в поверхностном слое возросла до 12,8 сут.⁻¹. Даже столь высокий P/B -коэффициент не мог обеспечить пищевых потребностей зоопланктона и, хотя биомасса его росла (до 800 мг/л), скорость размножения водорослей резко упала (до 1,8 сут.⁻¹). Сомнительно, чтобы пищевые потребности столь высокой биомассы зоопланктона могли быть обеспече-

Таблица 3

Фито- и зоопланктон
биологического пруда (07.82)

V_p , кал/л	V_z , кал/л	b	F
209,8	1234,6	5,9	0,0048
272,1	512,0	1,9	0,0037
307,9	1332,6	4,3	0,0032
134,3	1315,2	9,8	0,0074
204,4	524,4	2,6	0,0049
306,8	604,1	2,0	0,0032

ны на протяжении длительного времени бактериями и детритом. Это в конечном счете должно привести к резкому снижению биомассы животных (отмиранию) и переходу пруда с гетеротрофного на автотрофный уровень.

В пруду № 2 (см. рисунок, б) автотрофного типа пищевые потребности зоопланктона обеспечиваются даже при низких скоростях фильтрации (0,003—0,006 л/кал·сут.), ниже предельно допустимых, известных в литературе, и вполне реальных (невысоких) скоростях продуцирования фитопланктона (не выше 0,27 сут.⁻¹). Полученные по наблюдениям в этом пруду

реальные скорости продуцирования были значительно выше (0,58—0,99 сут.⁻¹).

Как показали расчеты, в 1982 г. стационарное состояние в пруду может существовать при P/B -коэффициенте фитопланктона, в среднем равном 4 (табл. 3, рисунок, в). Данные исследований свидетельствуют о том, что такая величина в пруду в принципе возможна. Однако биомасса животных во все дни наблюдения была очень высока и составляла от 0,7 до 2,7 г/л. Наблюдения (1982) показали [2], что при высоких количествах зоопланктона (до 0,8 г/л) P/B -коэффициент фитопланктона резко снижается и не превышает 1—2. Следовательно, есть основания заключить, что, фильтруя даже с очень низкой скоростью (около 0,005 л/кал·сут.), животные не могут обеспечить своих пищевых потребностей за счет продукции фитопланктона, так как его P/B -коэффициент ниже необходимой величины. Определенная нами в специальных опытах на планктоне этого пруда средняя скорость фильтрации моллюска составляла в это время 0,029 л/мг сырого вещества·сут. или 0,058 л/кал·сут. (почти в 10 раз выше расчетной). Следовательно, для удовлетворения пищевых потребностей зоопланктона нужна еще более высокая величина P/B -коэффициента. При данном соотношении фитопланктона пруд не может длительно функционировать по гетеротрофному типу. Продукция бактерий и детрита, вероятно, тоже недостаточна для удовлетворения пищевых потребностей животных.

Таким образом, в прудах автотрофного типа пищевые потребности зоопланктона удовлетворяются при наблюдаемых скоростях продуцирования фитопланктона на протяжении длительного периода времени; в прудах гетеротрофного типа — до резкого возрастания биомассы зоопланктона (от 380 мг/л и выше). В этом случае заметно снижается скорость размножения водорослей, что в конечном счете приводит к отмиранию зоопланктона и переходу пруда с гетеротрофного на автотрофный тип функционирования.

Список литературы

1. Uhlmann D. // Karl-Marx Univ. Wiss. Z. Math.-Nat. Fac. Leipzig, 1958/59. Bd. 8. № 1. S 17.
2. Крючкова Н. М., Михеева Т. М. // Изв. АН СССР. Сер. биол. 1981. № 4. С. 626.
3. Винберг Г. Г. Гидробиол. журн. 1977. Т. 13. № 6. С. 14.
4. Михеева Т. М. // Антропогенное эвтрофирование природных вод: Тез. докл. на 3-м Всесоюзном симпозиуме. М.; Черноголовка, 1983. С. 69.
5. Крючкова Н. М. Роль зоопланктона в процессах самоочищения водоемов: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Минск, 1968. 25 с.
6. Камлюк Л. В., Ляхнович В. П. Гидробиол. журн. 1977. Т. 13. № 1. С. 48.
7. Гутельмахер Б. Л. Успехи современ. биол. 1974. Т. 78. № 5. С. 294.
8. Крючкова Н. М. Роль фильтраторов зоопланктона в трофодинамике пресных вод: Автореф. дис. ... докт. биол. наук. Л., 1984. 38 с.

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЗЕЛЕННЫХ ПИГМЕНТОВ И БЕЛКОВ В ПРОРОСТКАХ ЯЧМЕНЯ РАЗНОЙ ПРОДУКТИВНОСТИ В УСЛОВИЯХ ВОДНОГО ДЕФИЦИТА

На первых этапах органогенеза, особенно при переходе от гетеротрофного к автотрофному питанию, можно давать оценку потенциальной продуктивности генотипов [1, 2]. С одной стороны, отмечается положительная корреляция тех или иных физиологических свойств или морфологических признаков растения с урожайностью, с другой — особенности изменения этих показателей при неоптимальных условиях выращивания у растений разной продуктивности. В частности, под влиянием водного стресса у травянистых растений прослеживается изменение содержания и качественного состава белковых веществ, повышается отношение хлорофилла *a* к хлорофиллу *b* (X_a/X_b), увеличивается количество белков ФС1 [3—7]. Вместе с тем особенности формирования фотосинтетического аппарата проростков ячменя разной продуктивности в условиях неоптимального водоснабжения изучены еще не достаточно.

Мы исследовали содержание хлорофилловых пигментов и белковых веществ в первом листе 4—6-дневных проростков низкопродуктивного сорта экстенсивного типа Винер и высокопродуктивного сорта интенсивного типа Роланд в условиях водного дефицита. Оба сорта сравнительно неустойчивы к засухе.

Материал и методика

Растения выращивали в условиях климатотермокамеры КТЛК-1250 Файтрон (ГДР) при фотопериоде — 16 ч свет, 8 ч темнота; освещенность составляла 20000 лк; влажность 70—75 %; температура днем 20 °С, ночью 18 °С. Проростки опытного варианта оставляли без полива до достижения в первом листе водного дефицита 20—22 %. Содержание пигментов в листе оценивали спектрофотометрически [8], количество белковых веществ определяли по методу Лоурн [9]. При статистической обработке полученных данных определяли стандартную ошибку.

Результаты и их обсуждение

В условиях водного дефицита у 4- и 6-дневных проростков сорта Винер и Роланд, по сравнению с контрольным вариантом, происходит уменьшение сухой массы первого листа, причем у сорта Винер оно более выражено: 41 % для 4-дневных и 44 % — 6-дневных растений в отличие от 16 и 31 % для сорта Роланд соответственно (см. таблицу).

В опытном варианте 4-дневные проростки низкопродуктивного сорта характеризовались уменьшением содержания белковых веществ по сравнению с контролем, хотя показатель белки/сухая масса увеличивался. У проростков интенсивного типа на фоне снижения содержания сухого вещества количество белков не уменьшалось, что приводило к увеличению показателя белки/сухая масса. При недостаточном водоснабжении в 4-дневных проростках исследуемых сортов наблюдалось уменьшение содержания зеленых пигментов, причем уменьшение количества хлорофилла у низкопродуктивного сорта происходило преимущественно за счет снижения содержания хлорофилла *b*, а у сорта Роланд — за счет изменения количества хлорофилла *a* и хлорофилла *b*. Отношение X_a/X_b у проростков сорта Винер при этом увеличивалось в большей степени, чем у сорта Роланд, в результате величина этого показателя становилась большей для растений экстенсивного типа.

Проростки 6-дневные сортов Винер и Роланд характеризовались

Содержание хлорофилла, белковых веществ и сухой массы в первом листе 4—6-дневных проростков ячменя сортов Винер и Роланд в опытном (О) и контрольном (К) вариантах

Сорт	Возраст проростка, дни	Вариант	Сухая масса, $\times 10^{-3}$ г	Хлорофилл сухая масса, мг/г	Хлорофилл в 1 листе, $\times 10^{-3}$ мг	Белки сухая масса, г/г	Белки в 1 листе, $\times 10^{-3}$ г	Хлорофилл белки, %	X_a/X_b
Винер	4	К	1,70 \pm 0,17	1,96 \pm 0,10	3,33 \pm 0,17	0,183 \pm 0,012	0,311 \pm 0,02	1,07 \pm 0,11	2,13 \pm 0,10
		О	1,00 \pm 0,15	1,79 \pm 0,08	1,79 \pm 0,20	0,250 \pm 0,020	0,250 \pm 0,02	0,72 \pm 0,04	4,20 \pm 0,09
	6	К	4,50 \pm 0,27	3,95 \pm 0,17	17,78 \pm 0,43	0,144 \pm 0,008	0,648 \pm 0,03	2,70 \pm 0,18	2,44 \pm 0,03
		О	2,50 \pm 0,12	5,60 \pm 0,20	14,00 \pm 0,21	0,126 \pm 0,010	0,315 \pm 0,01	4,40 \pm 0,20	3,06 \pm 0,08
Роланд	4	К	1,25 \pm 0,10	1,97 \pm 0,08	2,46 \pm 0,18	0,200 \pm 0,015	0,250 \pm 0,01	0,99 \pm 0,09	2,75 \pm 0,10
		О	1,05 \pm 0,08	1,33 \pm 0,20	1,40 \pm 0,28	0,234 \pm 0,010	0,246 \pm 0,01	0,56 \pm 0,10	4,01 \pm 0,07
	6	К	3,90 \pm 0,30	3,77 \pm 0,21	14,70 \pm 0,43	0,182 \pm 0,004	0,710 \pm 0,03	2,07 \pm 0,21	2,88 \pm 0,02
		О	2,70 \pm 0,14	5,58 \pm 0,18	15,07 \pm 0,32	0,154 \pm 0,010	0,416 \pm 0,14	3,53 \pm 0,19	2,86 \pm 0,05

уменьшением содержания белковых веществ в листе и в единице сухой массы в опытном варианте по сравнению с контролем. Количество пигментов в листе снижалось только у сорта Винер, у растений же интенсивного типа оно не уменьшалось, при этом величина показателей хлорофилл/сухая масса и хлорофилл/белки возрастала у обоих сортов. В условиях водного дефицита 6-дневные проростки сорта Винер характеризовались повышением относительного содержания хлорофилла *a* в листе, сопровождающимся и увеличением отношения X_a/X_b . Растения интенсивного типа по этому показателю не отличались от контрольных.

Таким образом, под влиянием водного дефицита у проростков интенсивного типа изменение содержания зеленых пигментов, белковых веществ и показателя X_a/X_b происходит в меньшей степени, чем у проростков экстенсивного типа. Прослеживается зависимость ответной реакции растений на недостаточное водоснабжение от возраста листа.

Список литературы

1. Ничипорович А. А. // Физиология фотосинтеза. М., 1982. С. 7.
2. Насыров Ю. С. // С.-х. биология. 1982. Т. 17. № 6. С. 834.
3. Кушниренко М. Д., Крюкова Е. В., Печерская С. Н., Канаш Е. В. // Физиология растений. 1976. Т. 23. № 3. С. 473.
4. Жученко А. А., Кибенко Т. Я., Харитон А. М., Король А. Б. // Физиология и биохимия культурных растений. 1984. Т. 16. № 5. С. 466.
5. Becker T. M., Horre M., Fock H. P. // Photosynthetica. 1986. V. 20. № 2. P. 163.
6. Tuba Z. // Journ. Plant Physiol. 1984. V. 115. № 4. P. 331.
7. Hsiao T. C. // Ann. Rev. Plant Physiol. 1973. V. 24. P. 519.
8. Шлык А. А. // Биохимические методы в физиологии растений. М., 1971. С. 154.
9. Lowry O., Rosenbrough N. J., Farr L., Randall R. J. // Biol. Chem. 1951. V. 193. № 5. P. 265.

УДК 596.768.2

М. ГАРИБ

ФЕНЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПОПУЛЯЦИИ ЛИСТОЕДА *Gonioctena viminalis* (L.) БЕРЕЗИНСКОГО БИОСФЕРНОГО ЗАПОВЕДНИКА

Фенетические подходы и методы занимают важное место в изучении структуры популяций животных, в частности при определении популяционных границ [1]. Фенетические исследования, начатые в СССР с 70-х годов, приобрели в настоящее время широкий размах в связи с тем, что генетическое изучение большинства видов животных является чрезвычайно сложным или вообще невозможным. Фены как дискретные альтернативные вариации признаков особей отражают генетическую конституцию данной особи, а своей частотой — генетическую структуру популяции и других групп особей данного вида [2]. В энтомологических работах фенетические подходы используются нередко, особенно при изучении внутривидовой изменчивости [3].

Занимаясь сравнительно-морфологическим и экологическим изучением насекомых, мы попытались выяснить пределы морфологической изменчивости видовых популяций, характерных для определенных районов Белоруссии, используя для этого методы фенетики.

Материал и методика

Объект исследования — один из широко распространенных и массовых видов жуков-листоедов *Gonioctena viminalis* (L.), ареал которого охватывает северные и умеренные районы Евразии [4]. Жуки и личинки этого вида питаются открыто на листьях тополей и ив, местами сильно их повреждая. В пределах своего ареала этот вид распадается на большое количество популяций, которые то переходят одна в другую, обра-

зую континуум, то изолированы друг от друга различными преградами. Систематики [5] выделяют два подвида: западный *G. v. minimalis* (L.) и восточный — *G. v. rufus* Krtz. Первый из них распространен в Европе и Западной Сибири, второй — в Восточной Сибири, КНР и КНДР.

Имея в виду в дальнейшем провести сравнительное изучение нескольких географических популяций западного подвида, мы выбрали в качестве модельной популяции Березинского биосферного заповедника, расположенного в Лепельском районе БССР.

Материал собирался в течение мая — июня 1987 г. в Рожнянском лесничестве (урочище Забоенье) и в районе деревни Кветча, Нивки, Крайцы, Домжерицы, Бедино и Савский бор. Всего было собрано и проанализировано 1356 экземпляров жуков из 7 выборок.

Аналізу подверглись рисунки надкрылий и переднеспинки.

Результаты и их обсуждение

По характеру рисунка надкрылий выделено 44 фена, различающихся степенью развития черных пятен. Полный набор фенов представлен на рисунке.

Ни в одной из выборок фенетическое разнообразие жуков не находит полного выражения: в отдельных выборках число фенов колеблется от 16 до 28. Мы считаем, что выборки были взяты из локальных популяций, а их совокупность образует одну географическую популяцию, которую предлагаем впредь называть «березинской».

При подсчете частот фенов оказалось, что среди них можно выделить обычные, доминирующие, а также редкие и единичные. Так, фены 2, 15, 22, 23, 42 и 44 пока оказались уникальными. Если дальнейшие исследования покажут, что такие фены характерны только для определенных локальных популяций, их можно будет использовать как фены-маркеры. Пока фены 2 и 22 отмечены только для выборки, взятой в д. Забоенье, фен 23 — только для окр. д. Бедино, а фены 42, 43 и 44 — только для выборки из Кветчи. С другой стороны, фены 1, 3, 4, 6, 10, 11, 13, 21, 24 и 41 присутствуют во всех выборках, независимо от района взятия выборок.

Исследование частоты встречаемости фенов в отдельных выборках дало следующие результаты.

Выборка 1. Урочище Забоенье 2 км сев.-зап. д. Рожно, 15.06.87. Объем выборки 142 экз. Всего фенов 23. Из них частота встречаемости превышает 10 % у 4 фенов (1, 3, 4, 11). Менее 1 % у фенов 2, 12, 14, 18, 22, 39. Фены 2 и 22 обнаружены только в этой выборке.

Выборка 2. Окр. д. Нивки, 17.06.87. Объем выборки 127 экз. Всего фенов 22. С частотой встречаемости свыше 10 % фены 6, 14 и 41. Менее 1 % у фенов 17, 20, 25 и 28.

Выборка 3. Окр. д. Савский бор, 12.06.87. Объем выборки 200 экз. Всего фенов 16. Из них с частотой встречаемости 20 % фен 6, свыше 10 % фены 1, 3 и 11. Менее 1 % у фена 20.

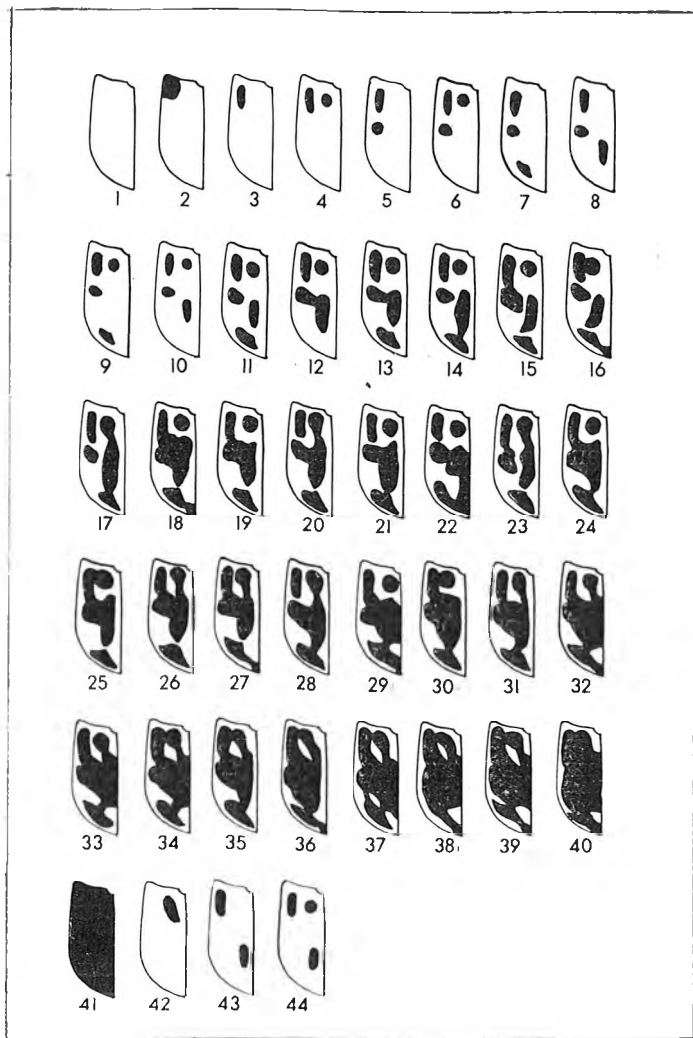
Выборка 4. Окр. д. Домжерицы, 13.06.87. Объем выборки 114 экз. Всего фенов 16. С частотой встречаемости свыше 20 % фен 11, свыше 10 % фены 4, 6 и 9. Менее 1 % у фенов 1, 5 и 26.

Выборка 5. Окр. д. Кветча, 10.06.87. Объем выборки 232 экз. Всего фенов 25. Доминирует фен 11 (свыше 16 %), с частотой около 10 % фены 6, 13 и 41. Менее 1 % у фенов 7, 17, 28, 30 и 43.

Выборка 6. Окр. д. Кветча, 11.06.87. Объем выборки 132 экз. Всего фенов 18. С частотой встречаемости свыше 10 % фены 3, 6 и 41. Менее 1 % у фенов 8, 12 и 38.

Выборка 7. Окр. д. Кветча, 12.06.87. Объем выборки 409 экз. Всего фенов 28. С частотой встречаемости свыше 10 % фены 6, 11 и 41. Менее 1 % у фенов 14, 16, 25, 30, 36 и 40.

В выборках из Кветчи присутствуют уникальные фены 32, 43 и 44. Набор фенокombинаций по всем 7 выборкам распределяется следующим образом.



Изменчивость рисунка надкрылий (фены 1—44)

Выборка 1: 1, 2, 3, 4, 6, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 18, 19, 21, 22, 24, 26, 29, 33, 34, 36, 39, 41.

Выборка 2: 1, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 17, 19, 20, 21, 24, 25, 27, 28, 32, 35, 41.

Выборка 3: 1, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 11, 13, 19, 20, 21, 24, 26, 32, 41.

Выборка 4: 1, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 11, 13, 18, 21, 24, 26, 29, 31, 41.

Выборка 5: 1, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 17, 19, 21, 24, 26, 28, 30, 31, 41, 42, 43, 44.

Выборка 6: 1, 3, 4, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 19, 21, 24, 26, 31, 33, 38, 41.

Выборка 7: 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 19, 21, 24, 25, 26, 29, 30, 31, 36, 37, 38, 39, 40, 41.

Поскольку наиболее постоянным оказался фен 6 и частота его встречаемости, как правило, не ниже 10 %, а в некоторых выборках до 20 %, его можно принять за стандарт.

Фены 2 и 22 можно предварительно считать маркерами локальной популяции из Забоевья, а фены 42, 43 и 44 — маркерами локальной популяции из Кветчи. Дальнейшие исследования этих популяций покажут, действительно ли перечисленные фены являются стабильными маркерами или это случайное явление.

Продолжением работы должно быть, с одной стороны, повторное

взятие выборок в тех же местах, чтобы проследить динамику фенотипа, с другой — взятие выборок в других географических районах для выяснения фенотипической изменчивости изучаемого вида.

Список литературы

1. Яблоков А. В. // Фенетика популяций. М., 1982. С. 3.
2. Яблоков А. В. Популяционная биология. М., 1987.
3. Захаров В. М. // Зоол. журн. 1976. Т. 55. № 12. С. 1816.
4. Лопатин И. К. // Жуки-листоеды фауны Белоруссии и Прибалтики. Минск, 1986. С. 57.
5. Bechyne J. // Acta Mus. Natur. Prag. 1947. Т. 3b. С. 89.

УДК 582.282.11

А. С. ШУКАНОВ, И. С. ГИРИЛОВИЧ, Н. А. ЛЕМЕЗА

МУЧНИСТОРОСЯНЫЕ ГРИБЫ (сем. Erysiphaceae) ЮГО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ЦЕНТРАЛЬНО-БЕРЕЗИНСКОГО ГЕОБОТАНИЧЕСКОГО РАЙОНА

Патогенные грибы широко распространены на территории Белоруссии. Они вызывают различные заболевания культурных и дикорастущих растений, снижая их фотосинтетическую продуктивность и, следовательно, хозяйственный урожай, приводят к гибели отдельных экземпляров растений в различных фитоценозах. Это обуславливает необходимость изучения видового состава, распространения и вредности фитопатогенных грибов с целью прогнозирования появления болезней сельскохозяйственных культур в различных областях республики и разработки эффективных мер борьбы с ними.

Исследования впервые проводились нами в 1985—1987 гг. в юго-западной части Центрально-Березинского геоботанического района (Осиповичский район Могилевской области и Старо-Дорожский район Минской области) Березинско-Предполесского округа [1].

Обследования различных фитоценозов (пойменные и суходольные луга, болота, различные типы леса, агрофитоценозы и др.) вели маршрутным методом. Видовой состав грибов определяли по [2, 3, 4—7], питающих растений по [8] с уточнениями, опубликованными в книге С. К. Черепанова [9]. Собранный материал хранится в гербарии БГУ имени В. И. Ленина.

Результаты и их обсуждение

В исследуемом нами регионе встречается 67 видов мучнисторосяных грибов, принадлежащих к 9 родам (табл. 1). Доминирующим по числу видов, распространенности и вредности является род *Erysiphe*, представленный в сборах 27 видами, которые были отмечены на 136 видах растений-хозяев из 92 родов, принадлежащих к 23 семействам.

Второе место по числу питающих растений занимает род *Sphaerotheca*: 14 видов этого рода обнаружены на 45 видах из 33 родов и 12 семейств.

Роды *Microsphaera* и *Blumeria* паразитировали соответственно на 18 и 23 видах питающих растений из 14 и 17 родов, принадлежащих к 9 и 1 семействам.

На 7 видах из 6 родов и 2 семейств отмечено 6 видов рода *Podosphaera*. Другие роды грибов в наших сборах представлены сравнительно небольшим числом видов.

Состав питающих растений, на которых выявлены мучнисторосяные грибы, отличается также большим разнообразием. Они отмечены на 252 видах цветковых растений из 46 семейств 175 родов (табл. 2). Наибольшее число пораженных видов (51 из 35 родов) отмечено в семейст-

Распределение видов грибов сем. Erysiphaceae по родам и питающим растениям

Род грибов	Виды грибов		Питающие растения, количество		
	количество	%	семейств	родов	видов
<i>Erysiphe</i> Hedw. fil.: Fr.	27	40,30	23	92	136
<i>Sphaerotheca</i> Lév.	14	20,90	12	33	45
<i>Microsphaera</i> Lév.	14	20,90	9	14	18
<i>Podosphaera</i> Kunze	6	8,96	2	6	7
<i>Sawadaia</i> Miyabe in Sawada	2	2,98	1	1	2
<i>Blumeria</i> Golov. ex Speer	1	1,49	1	17	23
<i>Oidium</i> Saccardo	1	1,49	6	13	16
<i>Uncinula</i> Lév.	1	1,49	1	2	4
<i>Phyllactinia</i> Lév.	1	1,49	1	1	1

ве астровых (Asteraceae). На них паразитировало 6 видов из родов *Erysiphe*, *Sphaerotheca* и *Oidium*. На представителях сем. бобовых (Fabaceae) встречались виды родов *Erysiphe* и *Microsphaera*. Они выявлены на 23 видах из 11 родов. В семействах розоцветных (Rosaceae), мятликовых (Poaceae) и яснотковых (Lamiaceae) было поражено соответственно 22, 23 и 19 видов питающих растений из 14, 17 и 13 родов. На представителях семейства мятликовых развивался лишь один вид из рода *Blumeria*, розоцветных — 7, а на яснотковых — 3 вида мучнисторосяных грибов. Это связано с тем, что указанные семейства включают большое количество родов и видов, широко распространенных на исследуемой нами территории. Другие семейства представлены в сборах небольшим количеством питающих растений; на них развивалось и меньшее количество патогенных организмов. Разнообразие видового состава высших растений в различных фитоценозах создает благоприятные условия для развития многочисленных фитопатогенных грибов, которые, как правило, приурочены к определенным биотопам. Не случайно поэтому наибольшим видовым разнообразием обладают лесные фитоценозы. Здесь отмечены мучнисторосяные грибы практически из всех родов, выявленных в данном регионе. Они интенсивно развивались на древесных, кустарниковых и травянистых растениях.

Среди древесных растений часто наблюдалось поражение *Quercus robur* L. грибом *Microsphaera alphitoides* Griff. et Maubl., конидиальное и сумчатое спороношение которого ежегодно отмечалось не только на самосеве и поросли молодых, но и на листьях полновозрастных деревьев. На листьях *Alnus glutinosa* (L.) Gaertn. в виде мицелиальных пятен и сумчатого спороношения был отмечен гриб *M. penicillata* (Wallr.: Fr.) Lév. Обильное спороношение гриба *M. europaea* (Braun) Geluta отмечалось на *Betula pendula* Roth. и *B. pubescens* Ehrh. в различных типах фитоценозов. Часто поражались *Corylus avellana* L., *Fragula alnus* Mill., *Padus avium* Mill., *Sorbus aucuparia* L., *Viburnum opulus* L., виды рода *Salix* соответственно *Phyllactinia guttata* (Wallr.: Fr.) Lév., *M. divaricata* (Wallr.: Link) Lév., *Podosphaera tridactyla* (Wallr.) De Bary, *P. clandestina* (Wallr.: Fr.) Lév. var. *aucupariae* (Eriks.) Braun, *M. sparsa* Howe., *Uncinula adunca* (Wallr.: Fr.) Lév..

Ежегодно можно было видеть развитие конидиальной стадии мучнисторосяного гриба на *Daphne mezereum* L.. В сентябре 1987 г. впервые для условий БССР нами выявлена и сумчатая стадия патогена на этом растении. При сопоставлении телеморфы с таковой для Московской области [3] им оказался возбудитель *M. gorlenkoi* Fan Tyk Chjen.

Распределение мучнисторосяных грибов
по семействам, родам и видам питающих растений

Семейство питающих растений	Род растений		Вид растений		Количество видов грибов
	количество	%	количество	%	
Asteraceae	35	20,00	51	20,24	6
Fabaceae	11	6,29	23	9,13	5
Poaceae	17	9,71	23	9,13	1
Rosaceae	14	8,00	22	8,73	7
Lamiaceae	13	7,43	19	7,54	3
Apiaceae	11	6,29	12	4,76	1
Brassicaceae	9	5,14	10	3,97	1
Ranunculaceae	6	3,43	11	4,37	2
Scrophulariaceae	6	3,43	9	3,57	3
Boraginaceae	6	3,43	6	2,38	2
Caprifoliaceae	3	1,72	3	1,19	3
Salicaceae	2	1,14	4	1,59	1
Rubiaceae	1	0,57	5	1,98	1
Betulaceae, Onagraceae, Polemoniaceae	по два рода	по 1,14	по три вида	по 1,19	по два вида
Grossulariaceae	2	1,14	2	0,79	2
Polygonaceae	2	1,14	4	1,59	1
Convolvulaceae, Cucurbitaceae, Dipsacaceae	по два рода	по 1,14	по два вида	по 0,79	по одному виду
Aceraceae, Erycaceae, Plantaginaceae	по одному роду	по 0,57	по два вида	по 0,79	по два вида
Begoniaceae, Euphorbiaceae, Hypericaceae, Urticaceae, Violaceae	по одному роду	по 0,57	по два вида	по 0,79	по одному виду
Balsaminaceae, Berberidaceae, Cannabinaceae, Caryophyllaceae, Celastraceae, Chenopodiaceae, Corylaceae, Fagaceae, Geraniaceae, Linaceae, Lythraceae, Papaveraceae, Rhamnaceae, Solanaceae, Thymelaceae, Valerianaceae, Verbenaceae	по одному роду	по 0,57	по одному виду	по 0,39	по одному виду

Довольно часто наблюдалось поражение кустарничков *Vaccinium myrtillus* L. и *V. uliginosum* L. грибами *Podosphaera myrtillina* (Schub.: Fr.) Kunze и *P. major* (Juel) Blumer. Поражение отмечено и других видов древесных и кустарниковых растений.

Из травянистых растений лесных фитоценозов обильное поражение наблюдалось *Galeobdolon luteum* Huds., *Glechoma hederaceae* L., *Lamium maculatum* (L.) L., *Stachys sylvatica* L. видом гриба *Erysiphe galeopsidis* DC. На *Astragalus arenarius* L., *A. glycyphyllus* L., *Galium odoratum* (L.) Scop., *Pastinaca sylvestris* Mill., *Ranunculus lanuginosus* L., *Thymus ovatus* Mill. и *T. serpyllum* L. развивались такие виды, как *M. astragalii* (DC.) Trev., *E. galii* Blum., *E. heraclei* DC., *E. aquilegiae* DC. var. *ranunculi* (Grev.) Zheng et Chen, *E. biocellata* Ehrenb. Виды *Milium effusum* L., *Poa palustris* L., *P. pratensis* L. и др. злаки поражались патогеном *Blumeria graminis* (DC.) Speer.

Следует подчеркнуть, что мучнисторосяные грибы встречаются также на некоторых редких для флоры БССР растениях. Так, почти 100 %-ное поражение популяции *Arnica montana* L. отмечено в окр. пос. Да-

раганово в 1985—1986 гг., несколько слабее — в 1987 г. Поражение вызывал гриб *Sphaerotheca fusca* (Fr.) Blumer.

В 1985 г., а затем и в последующие годы, впервые для БССР нами отмечено почти 100%-ное поражение нового редкого питающего растения *Lathyrus pisiformis* L. грибом *Erysiphe trifolii* Grev. Популяция данного растения находится в окр. железнодорожной станции Града в меловом карьере. Уже в начале июня многие экземпляры растения покрыты белым мицелиальным налетом, состоящим из конидиеносцев и конидий патогена, на котором вскоре формируются клейстотеции. В конце августа и в начале сентября удалось обнаружить всего несколько экземпляров растений с плодовыми телами патогена. Интенсивность поражения составляет 3—4 балла. В связи с тем, что коэффициент размножения *Arnica montana* составляет 15—17 %, а у *Lathyrus pisiformis* небольшая репродуктивная способность, встает вопрос о необходимости разработки комплекса мероприятий по сохранению указанных популяций от гибели. Там же впервые для условий БССР нами выявлены 2 вида питающих растений мучнисторосяных грибов — *Chondrilla juncea* L. и *Sisymbrium altissimum* L. Правда, на этих видах телеморфы в летний и осенний периоды обнаружить не удалось. Возбудитель болезни собран в конидиальной стадии.

Довольно часто встречались некоторые виды мучнисторосяных грибов и в луговых фитоценозах. В пойме р. Птичь отмечено поражение некоторых видов злаков грибом *Blumeria graminis*. На *Filipendula ulmaria* (L.) Maxim., *Geum rivale* L., *Comarum palustre* L., *Rubus nensensis* W. Hall., *Potentilla erecta* (L.) Raeusch. развивалась *Sphaerotheca aphanis* (Wallr.) Braun, а на *Sanguisorba officinalis* L., *Ranunculus lingua* L. и *Cnidium dubium* (Schkuhr) Thell соответственно *S. ferruginea* (Schlecht.: Fr.) Junell, *E. aquilegiae* var. *ranunculi*, *E. heraclei* DC. *Valeriana officinalis* L. часто обильно поражалась грибом *Erysiphe valeriana* (Jacz.) Blumer, а, *Alliaria petiolata* (Bieb.) Cavara et Grande — *E. cruciferarum* Opiz ex Junell.

Среди культурных растений часто можно было видеть поражение ржи, несколько слабее — пшеницы, овса и ячменя видом *Blumeria graminis*. Встречалось поражение и на представителях сем. тыквенных (Cucurbitaceae), патоген развивался в конидиальной стадии. В поселке Радутичи наблюдалось обильное развитие анаморфы на *Brassica oleracea* L. в частных огородах. Обильное поражение клевера лугового грибом *Erysiphe trifolii* Grev. отмечалось во второй половине лета на полях в колхозе им. Ульянова.

Мучнисторосяные грибы паразитировали на декоративных древесных (*Crataegus submollis* Sarg., *Rosa canina* L., *R. pulverulenta* Bieb., *Acer negundo* L., *A. platanoides* L., *Caragana arborescens* Lam., *Robinia pseudacacia* L.), травянистых цветочных растениях (*Phlox drummondii* Hook., *Chrysanthemum coronarium* L., *Petunia hybrida* Vilm., *Verbena hybrida* Voss.) и многих других.

Некоторые сеgetальные растения часто поражались возбудителями мучнистой росы в различных культурценозах (посевы ржи, пшеницы, овса, картофеля и др.). Отмечалось поражение *Elytrigia repens* (L.) Nevš, *Apera spica-venti* (L.) Beauv, *Lolium perenne* L. грибом *Blumeria graminis*. *Viola arvensis* L., *Sonchus arvensis* L., *S. asper* (L.) Hill — грибом *Erysiphe cichoracearum* DC., *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medik-E. *cruciferarum* и многие другие.

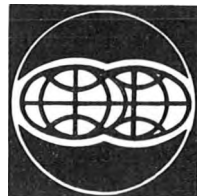
Состав рудеральных растений широко представлен на территории населенных пунктов, вдоль автомобильных и железных дорог. Многие из них были поражены мучнисторосяными грибами. Так, растения *Alyssum calycinum* L., *Berteroa incana* (L.) DC., *Descurainia sophia* (L.) Webb. ex Prantl, *Sisymbrium officinale* (L.) Scop. обильно поражались грибом *Erysiphe cruciferarum*, а на видах родов *Arctium* и *Cirsium* встречается гриб *Erysiphe depressa* (Wallr.) Schlecht. и многие другие.

Анализ количественного распределения мучнисторосяных грибов по

жизненным формам растений показывает, что преобладающее количество их (45 видов) отмечены на травянистых, на кустарниковых — 14 видов, на полукустарниках — 2 вида и на древесных — 12 видов. Поражение отмечено на 252 видах растений. Из них 217 видов травянистых растений (однолетников 55, двулетников 24, многолетников 138), 17 кустарников, 2 кустарничков, 2 полукустарников и 14 видов древесных растений. Хорошо заметно, что мучнисторосяные грибы преобладали на травянистых растениях, где развивались представители родов *Blumeria*, *Erysiphe*, *Microsphaera*, *Sphaerotheca*, *Oidium*, а на древесных — *Microsphaera*, *Podosphaera*, *Phyllactinia*, *Sawadaia*, *Uncinula*.

Список литературы

1. Юркевич И. Д., Голод Д. С., Адериho В. С. Растительность Белоруссии, ее картографирование, охрана и использование. Минск, 1979.
2. Гелюта В. П., Тихоненко Ю. Я., Бурдюкова Л. И., Дудка И. А. Паразитные грибы степной зоны Украины. Киев, 1987.
3. Горленко М. В. Мучнисторосяные грибы Московской области. Семейство Erysiphaceae. М., 1983.
4. Voesewinkel H. J. // The Botanical Review. 1980. V. 46. № 2. P. 167.
5. Blumer S. Echte Mehltauipilze (Erysiphaceae). Ein Bestimmungsbuch für die in Europa vorkommenden Arten. Jena: Fischer, 1967.
6. Junell L. // Symbolae Botanicae Upsaliensis. Uppsala, 1967. V. 19. № 1.
7. Zheng Ru-yong // Mycotaxon. 1985. V. 22. № 2. P. 209.
8. Маевский П. Ф. Флора средней полосы европейской части СССР. Л., 1964.
9. Череланов С. К. Сосудистые растения СССР. Л., 1981.



УДК 556.53

В. М. ШИРОКОВ, В. Н. ПЛУЖНИКОВ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ И ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДНЫХ РЕСУРСОВ БЕЛОРУССИИ

Водные ресурсы Белоруссии широко используются в различных сферах народного хозяйства: свыше 3 км³ воды в год забирается крупными промышленными предприятиями, теплоэлектростанциями из водотоков и водоемов, при этом более 1 км³ потребляется безвозвратно. Если иметь в виду, что ресурсы речных вод республики в средний по водности год составляют 57,1 км³, то из них на хозяйственные нужды идет не более чем 8 %. Водообеспечение народного хозяйства, в частности сельского, пищевой и легкой промышленности, осуществляется и за счет подземных вод. Суммарный отбор подземных вод из многочисленных скважин, шахтных колодцев в современных условиях составляет свыше 1,1 км³ в год, т. е. большую часть из разведанных эксплуатационных запасов промышленных категорий. По отношению к прогнозным запасам использование подземных вод в целом по республике имеет резерв к значительному росту [1].

Для более экономного сбережения воды в Белоруссии получили распространение системы оборотного водоснабжения в промышленности и теплоэнергетике. Валовое водопотребление в этих целях достигло 7 км³, более чем вдвое превышая забор свежей воды. Коэффициент использования воды в системах оборотного и повторного водоснабжения составляет 80 %.

Проведенная за истекшее десятилетие работа по освоению резервов водообеспечения в промышленности, применению прогрессивных схем водоснабжения при создании новых и реконструкции существующих объектов способствовала стабилизации потребностей в воде на фоне заметного роста промышленности республики [2]. Однако ряд промышленных предприятий потребляет воды больше, чем это требуется по технологии производства. Перерасход воды в среднем по республике составляет около 20 % общего водопотребления [3].

В водоемы Белоруссии от всех отраслей народного хозяйства сбрасывается в настоящее время около 3,2 км³ использованных вод. До 70 % этого объема составляют воды охлаждения, в том числе оборотные через пруд, не требующие очистки [3]. Оставшаяся часть сточных вод проходит в основном биологическую или механическую очистку на более чем 1500 функционирующих очистных сооружениях, что позволяет одновременно за год очистить до 1 км³ загрязненных вод. Принятые меры позволили стабилизировать загрязнение природных вод в республике. Разрабатываются и осуществляются комплексные научно-технические программы водоохранной деятельности по бассейнам рек, промышленным и другим районам и центрам БССР, тем не менее до сих пор более 100 предприятий загрязняют реки и водоемы неочищенными водами.

Следует отметить, что в засушливые сезоны года возникает необходимость увлажнения мелнирируемых земель, так как неблагоприятные (по естественному увлажнению почв) погодные условия в Белоруссии повторяются не менее двух-четырех раз за каждые 10 лет. В настоящее время подготовлены системы орошения дождеванием, обеспечивающие подачу до $0,2 \text{ км}^3$ воды за период вегетации. Осушительно-увлажнительные системы в условиях средnezасушливого года (обеспеченность влагой 75 %) способны дополнительно дать до $0,5 \text{ км}^3$ воды за счет шлюзования и подпитывания систем из поверхностных водоисточников [4].

При комплексном использовании водных ресурсов кроме водопотребителей приобретают все большее значение и водопользователи. Так, для целей водного транспорта в Белоруссии эксплуатируется около 4 тыс. км водных путей (рр. Припять, Сож, Неман, Западная Двина, Березина), в том числе Днепровско-Бугский канал, обеспечивающий водно-транспортные связи СССР и ПНР. Проводится отлов рыбы на реках общей длиной до 3 тыс. км, а также на многочисленных озерах и водохранилищах. В республике действуют крупные прудовые рыбные хозяйства (рр. Оресса, Морочь, Лань и др.). Значительная часть водных объектов используется в рекреационных целях: водоемы Белоруссии посещают туристы и отдыхающие из многих районов страны. Все это предъявляет высокие требования к сохранению благоприятного режима водности рек и урвеного режима озер и водохранилищ, к качеству воды в поверхностных источниках. К сожалению, в реки, озера и водохранилища до сих пор сбрасывается до 200 тыс. т биогенов в год, что вызывает эвтрофикацию водоемов. Велик объем твердого стока в связи с большой распаханностью территории. В результате, по данным ОНИЛОЗ БГУ имени В. И. Ленина, до 20 % озерного фонда заилено, 8 % полностью уничтожено и 30 % преобразовано. Если же учесть и малые озера Полесья, ущерб будет в три-четыре раза больше. В то же время для гарантированного обеспечения водой в республике необходимо создать значительный водохранилищный фонд. В настоящее время создано более 130 водохранилищ с полным объемом $2,45 \text{ км}^3$ воды, полезным — $1,2 \text{ км}^3$. Площадь их водного зеркала достигла 715 км^2 , т. е. около 50 % площади всего озерного фонда республики. Достаточно велик и прудовый фонд. Создано 2013 прудов с полным объемом $0,64 \text{ км}^3$. Площадь их водного зеркала составляет около 400 км^2 [5].

В результате создания водохранилищ и прудов 13 % общей протяженности рек было ими зарегулировано, а водный режим преобразован.

Неблагоприятное состояние малых рек в республике: водность их устойчиво снижается в основном за счет интенсивного и неупорядоченного водопотребления. Происходит истощение, засорение и загрязнение малых рек в результате того, что более 1,5 млн га земель загрязнены выбросами вредных веществ и ядохимикатами (в воздушный бассейн каждый год выбрасывается около 3 млн т вредных веществ [6]).

Таким образом, с водосбросных бассейнов в малые реки идет достаточно большой объем загрязненных вод. Около 1,5 тыс. малых рек на мелнирированных землях канализованы и спрямлены. В результате проведенной мелнирации на таких землях создана коллекторно-дренажная сеть, общая протяженность которой превышает 800 тыс. км. Если на 1 км^2 площади республики в среднем приходится $0,4 \text{ км}$ естественной гидрографической сети, то созданных различного рода каналов прибавляется еще $0,25 \text{ км}$. В настоящее время около 40 % этой коллекторно-дренажной сети нуждается в реконструкции, а площадь вторично заболоченных мелнирированных земель достигла 1 млн га.

Первоочередной мерой по улучшению состояния малых рек является отказ от выправительных и углубительных работ, сохранение пойм, организация рационального водопользования и их охраны (выделение и постоянное поддержание водоохраных зон, ликвидация в первую очередь неупорядоченного стока загрязненных вод и другие необходимые виды работ).

Вместе с тем возникает необходимость в предотвращении катастрофических явлений, которые отмечаются в первую очередь в Белорусском Полесье. Так, в апреле 1981 г. пыльными бурями были охвачены многие районы Гомельской и Брестской областей. В результате общий объем эоловых выносов с полей составил 420 тыс. м³. Количество снесенного торфа на отдельных участках достигало 40 т с 1 га. В Пинском районе засыпано эоловым материалом каналов общей протяженностью до 536 км. Значительный объем наносов был вынесен со стоком рек в Припять. Все это связано с отсутствием на вновь освоенных землях внедрения всего комплекса противэрозионных мероприятий. Так, например, в настоящее время 30 % всех лесных полос, созданных в Белорусском Полесье, уничтожено.

Велик ущерб от наводнений, которые периодически происходят в бассейне Припяти и создают угрозу для жизни людей и хозяйственного освоения этого края. Так, наводнение зимой 1974—1975 гг. принесло убытки в сотни млн руб. Для ликвидации наводнений в 1978 г. разработано технико-экономическое обоснование по обвалованию Припяти до г. Мозыря. Однако проведенные мероприятия в недостаточной степени учитывают экологические изменения, которые могут возникнуть при столь глубоких водохозяйственных преобразованиях рек, и в настоящее время ведется дополнительная проработка по предотвращению нежелательных последствий обвалования поймы Припяти.

Для более рационального и комплексного использования водных ресурсов осуществляется государственный учет потребления вод всеми народнохозяйственными объектами и предприятиями республики. Разрабатываются схемы комплексного использования и охраны вод по бассейнам рек и отдельным районам Белоруссии, выполняются прогнозные исследования перспектив освоения и преобразования вод. Основываясь на этих данных [1, 4], можно дать характеристику развития использования вод в Белоруссии на предстоящие 10—12 лет в следующем виде.

Будет продолжаться рост потребления воды в коммунально-бытовых целях. Наряду с увеличением числа городских жителей под влиянием процессов урбанизации ожидается дальнейшее повышение уровня благоустройства жилищ, развития коммунальных услуг. Удельное потребление воды в настоящее время составляет примерно 200 л/сут, т. е. эта величина еще не достигла уровня стабилизации (по опыту крупных благоустроенных городов — 300—400 л/сут на одного жителя).

Потребности в воде сельского хозяйства будут изменяться в перспективе под влиянием разных тенденций: сокращения числа жителей в сельской местности, с одной стороны, роста сельскохозяйственного производства и степени оборудования сельских поселений водопроводом и канализацией — с другой. Удельное потребление воды и в настоящее время, и в будущем в расчете на одного жителя села примерно сопоставимо с водопотреблением городского жителя, хотя и отличается по структуре. Здесь ожидается как некоторый рост отбора воды, так и более значительный (в связи с канализованьем сельских объектов) рост количества сточных вод. Намечаются меры по повторному использованию сточных вод для орошения земель, технического водоснабжения животноводческих помещений.

Противоположные по знаку тенденции воздействуют на динамику показателей использования воды в промышленности. Так, в промышленности сокращению потребностей в свежей воде способствуют внедрение оборотного водоснабжения, применение безводных и маловодных технологий. Следует отметить, что возможности этого по отдельным отраслям различны. Например, в теплоэнергетике республики уже сейчас преобладают водооборотные системы. В то же время на объектах легкой и пищевой промышленности, машиностроения, химии не все сточные воды могут быть вовлечены в повторное использование по условиям принятой технологии. Большие резервы имеются в области кооперации водного хозяй-

ства предприятий, когда стоки одних производств используются как источники воды для других объектов в пределах промышленных центров.

Увеличение потребностей в отборе воды для промышленных целей связано с ростом промышленного производства в республике, которое достигает 4—5 % ежедневно. По сравнению с достигнутым уровнем потребность промышленности в свежей воде если и будет расти, то более медленными темпами за счет водосбережения, курс на которое начал интенсивно развиваться в последние годы. Прогресс ожидается и в развитии повторного использования воды в оборотных системах при значительном сокращении сброса условно чистых вод в водоемы и водотоки.

Одним из крупнейших потребителей воды в Белоруссии становится мелнирация земель. К уже орошаемым землям намечается дополнительно орошать свыше 100 тыс. га. Будет осушено свыше 1 млн га заболоченных и переувлажненных земель. На значительной части этих и существующих осушенных землях будет проводиться дополнительное увлажнение в засушливые годы. На нужды мелнирации земель в перспективе может понадобиться, по самой скромной оценке, до 2 км² воды, используемой безвозвратно, хотя в литературе приводятся и большие цифры [1, 3]. В целом отбор воды из источников в предстоящие 12—15 лет может достигнуть 4—5 км³ ежегодно, в том числе свыше 2 км³ подземных вод. Это потребует дополнительного регулирования речного стока. Так, за прошедшие 10 лет в республике создавалось в среднем 8—10 водохранилищ в год полезным объемом до 10—12 млн м³ и полным — 15—18 млн м³. Если принять эти темпы строительства водохранилищ как наиболее реальные на ближайшие 10—12 лет, можно надеяться, что до конца этого века в Белоруссии будет создано еще 90—100 водохранилищ. Их полезный объем составит 0,9—1,2, а полный 1,35—1,6 км³. В результате к 2000 г. водохранилищный фонд республики достигнет 220—230 искусственных водоемов; их полезный объем составит 2,1—2,4, полный — 3,8—4,0 км³, что позволит компенсировать недостаток в водных ресурсах.

Должно получить дальнейшее развитие прудовое рыбное хозяйство, которое, что особенно характерно и для Белорусского Полесья, является крупным водопотребителем. Вода в этих целях нужна в весенний период (для заполнения прудов за счет паводочного стока рек) и в летнюю межень для восполнения потерь от фильтрации и испарения, а также для создания в прудах необходимой проточности [5]. Одним из путей решения этой задачи является задерживание и повторное использование фильтрационных и сбросных вод рыбхозов с предварительной, если необходимо, аэрацией воды.

Со временем возрастает значение речных систем для судоходства, развития водного спорта и рекреации. Необходимо также резервировать в реках достаточно большие объемы воды, не подлежащие отбору в критических условиях маловодья, для разбавления остаточных загрязнений, поступающих с коммунально-бытовыми и промышленными сточными водами, а также со стоками с городских территорий и сельскохозяйственных угодий, поддержания в реках благоприятного гидробиологического режима, сохранения рек как объектов природы. Белоруссия одной из первых в стране ввела нормирование минимально необходимых расходов в реках для охраны природы. В условиях минимальных среднемесячных расходов (95 % обеспеченности) не допускается осуществлять отбор воды (без регулирования стока) из малых рек. В более крупных водотоках в расчетных экстремальных гидрологических условиях предусматривается сохранение (или обеспечение путем соответствующих мероприятий) до 3/4 естественных расходов реки [7]. По отношению к характеристикам речного стока на территории республики для выполнения всех перечисленных требований необходимо иметь до 7 км³ воды в маловодный год [1, 3]. В условиях значительного преобразования водных ресурсов такое нормирование не полностью отвечает экологическим критериям, поскольку может привести к прекращению паводкового стока и затопления пойм в маловодные годы, когда возникают наиболее сложные задачи

поддержания благоприятной экологической обстановки в речных системах. В связи с этим разрабатываются дополнительные требования к нормированию гидрографов резервируемого стока, учитывающих указанные обстоятельства [8]. Применительно к территории республики в год 95 %-ной обеспеченности по стоку минимальный объем воды должен составить 12 км³.

Рост требований к отбору воды из источников, ожидаемое уменьшение водных ресурсов под воздействием проводимых хозяйственных мероприятий в водосборах рек на фоне некоторого ужесточения требований к их охране от истощения и загрязнения осложняют соотношения в системе «Водные ресурсы — потребности в воде» по Белоруссии в целом. Неблагоприятное положение усугубляется, если принять во внимание значительную неравномерность в распределении водных ресурсов и потребителей воды по территории и по отношению друг к другу. Это ведет к необходимости осуществления ряда специальных мер по обеспечению водой. К ним относится созданная система переброски вод из р. Вилии в р. Свислочь для организации водоснабжения Минского промышленного района и ее расширение в будущем. Необходимо разработать более рациональную организацию водоснабжения крупных городов республики (Бобруйск, Могилев, Молодечно и др.), экономически обоснованные схемы водообеспечения мелиоративных нужд на притоках р. Припяти и в других районах Белоруссии. Рост водопользования повышает актуальность проблемы сохранения водных объектов (рек, озер) как важнейших элементов природной среды.

Список литературы

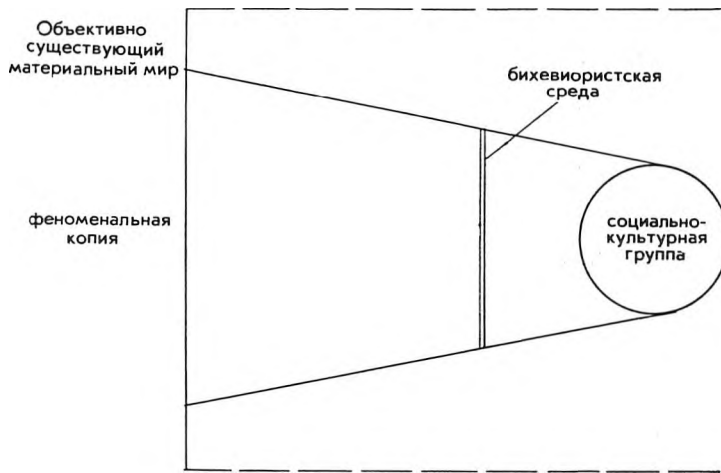
1. Широков В. М., Плужников В. Н. // Влияние хозяйственной деятельности на природу Белоруссии. Минск, 1981. С. 6.
2. Киреенко Е. Г. Водные ресурсы — фактор размещения промышленности. Минск, 1981.
3. Широков В. М., Свистунов А. И. // Водные ресурсы Белоруссии и их охрана. Минск, 1982. С. 4.
4. Булавко А. Г., Плужников В. Н. Использование водных ресурсов Белоруссии в сельском хозяйстве. Минск, 1982.
5. Широков В. М., Кирвель И. И. Пруды Белоруссии. Минск, 1987.
6. Забота о природе // Известия. 24 февраля 1988.
7. Гатилло П. Д., Филиппович И. М. Косплексное использование водных ресурсов. М., 1977. Вып. 5. С. 45.
8. Фащевский Б. В. // Водные ресурсы Белоруссии и их охрана. Минск, 1982. С. 85.

УДК 911.3

А. С. ПЕРЕПЕЧКО

ПСИХОЛОГИЧЕСКОЕ НАПРАВЛЕНИЕ В ЗАПАДНОЙ ЭЛЕКТОРАЛЬНОЙ ГЕОГРАФИИ

Психологический подход к изучению географии выборов, или электоральная психология, оказался своего рода ответом на кризис экологической школы, начавшийся в 50-е годы, когда в ряде развитых капиталистических стран в ходе структурно-пространственной перестройки и интернационализации капитала произошло перемещение полосы социальных потрясений из сельских районов в крупные городские агломерации. Экологический метод, нацеленный на изучение реализованного электорального поведения коллективов, связанных с территориальными единицами [1], и ориентированный на роль региональных политических субкультур, традиций, хорошо улавливал закономерности расстановки политических сил в условиях относительной политической стабильности, когда болезненные процессы смены классовой и социальной принадлежности затрагивали в основном крестьянство. В современный период про-



Модель бихевиористской среды У. Кёрка

цессы трансформации коснулись широких слоев городского населения с более диверсифицированной социальной структурой. Картина осложнилась массовой безработицей, новыми общественными тенденциями, вызванными НТР. В американской электоральной географии к этому времени окончательно сформировалось психологическое направление, сущность которого состоит в исследовании электорального поведения отдельно взятого избирателя как личности. Статистическая информация при этом собирается с помощью анкеты, опроса и т. п.

Методологическую основу электорально-психологической школы составляет бихевиоризм — социологическая концепция, проповедующая изучение только поведения человека, а не его сознания. Поведение понимается как совокупность связей стимул — социально-психологическое состояние организма, где стимулы превращаются в ответные поступки — реакция ($S-O-R$).

Бихевиоризм является философской основой так называемой бихевиористской географии, трактующей деятельность человека как ответы на стимулы, побудительные причины [2—4]. Бихевиористская география пытается выявить, как различные индивидуумы отвечают на одни и те же стимулы в различных ситуациях, вычленив соотносительные моменты в этих изменяющихся ответах и создать модель, позволяющую предсказать поведение.

В бихевиористской географии общепризнана модель бихевиористской среды (см. рисунок), предложенная английским географом У. Кёрком [5, 6]. По его мнению, познание человеком окружающей среды может быть связано с двумя различными уровнями. На первом индивидуум находится в непосредственном контакте с воспринимаемыми чувствами «феноменальной» средой, их взаимное физическое воздействие ведет к изменениям и индивидуума, и среды, и взаимоотношения между ними. На этом уровне процесс познания осуществляется человеком посредством интуиции, чувств, эмоций. На втором уровне явления феноменальной среды влияют на бихевиористскую среду человека, пронизывают ее в той степени, в какой осознаны людьми, и проявляются в виде мотивов, предпочтений, образов мышления, традиций, обусловленных социально-культурной средой обитания людей. У. Кёрк определяет, таким образом, бихевиористскую среду как психофизическое пространство, в котором воспринимаемые чувствами феноменальные явления систематизируются, кристаллизируются в модели и обретают ценность в социально-культурной среде.

Исследования электорально-психологической школы опираются на положения, выдвигаемые бихевиоризмом и бихевиористской географией.

Политико-географы бихевиористы выделяют три эффекта, связанные с влиянием бихевиористской среды на электоральное поведение избирателя.

Эффект соседства трактуется как определяющее воздействие стереотипов политических предпочтений социально-культурной группы населения, проживающей в определенном районе, на голосование в нем живущего или вновь прибывшего избирателя за ту или иную партию. Например, в Великобритании мелкая буржуазия и интеллигенция, так называемый средний класс, в основном голосуют за консервативную, а рабочие — за лейбористскую партию [7]. Рабочий, который переселился в район, где в структуре социального состава большинство составляют представители среднего класса, под влиянием вновь приобретенных контактов с соседями постепенно воспринимает и их стереотипы электоральных предпочтений: раньше он голосовал за кандидата лейбориста, сейчас голосует за консерватора.

Английские политико-географы Д. Батлер и Д. Стоукс [8] сравнивают два типа избирательных округов в ряде районов Великобритании: на территории, где развита горная промышленность (преимущественно лейбористские), и в районах морских курортов (преимущественно консервативные). В горно-промышленных районах средний класс отдает предпочтение кандидатам лейбористской партии, в то время как в округах на территории морских курортов рабочие-избиратели голосуют в основном за консерваторов.

Эффектом соседства некоторые ученые [9] объясняют успехи республиканской партии США на выборах в предместьях больших городов: пригород перестраивает электоральную психологию индивидуума. Переселившись в предместье, влившись в новую общину, новую социально-культурную группу, обзаведшись новыми формальными и неформальными контактами, избиратель становится сторонником республиканской партии, тогда как будучи жителем большого города он отдавал предпочтение демократам.

В Канаде политико-географ Дж. Лапонс [10] связывает влияние эффекта соседства со стороны англо-канадского населения на электоральную психологию франко-канадца с показателями географической концентрации (удельным весом франко-канадского населения в провинции и долей избирательных округов в ней с наименьшей численностью населения, говорящего на французском языке) и верности этнической группе (на уровне провинции определяется по проценту франко-канадков, состоящих в браке с франко-канадцами), характеризующими бихевиористскую среду его местожительства. Если франко-канадец проживает в районе, для которого указанные показатели низки, воздействие эффекта соседства на его электоральное поведение положительно и политические предпочтения его ориентированы на таковые англо-канадского большинства. Наоборот, влияние эффекта соседства отрицательно, если франко-канадский избиратель живет там, где эти показатели высоки. В районах с высоким коэффициентом верности этнической группе (за пределами Квебека) франко-канадец с большей вероятностью проголосует за федералистскую либеральную партию, чем его соотечественники в этой франко-язычной провинции. Там же, где этот показатель низок, вероятность голосования франко-канадца за кандидата-либерала ниже, чем в Квебеке (по крайней мере, в районах, где англо-канадцы отдают предпочтение другой партии).

Эффект спорной проблемы политико-географы бихевиористы выделяют тогда, когда определенная тема на выборах более важна для избирателей одних районов, чем других. Английские ученые И. Бадж и Д. Фарли [11] выделили и ранжировали для двадцати трех стран с буржуазно-парламентарными политическими режимами четырнадцать спорных проблем. Предполагается, что электоральная психология избирателя определяется преобладающим воздействием определенной темы: эффект региональной спорной проблемы наиболее высок для канадского избирателя,

этнической — бельгийского, социального водораздела между городскими и сельскими классами¹ — финского [11] и т. д.

Эффект друзей-соседей связан с получением кандидатом на выборах дополнительных голосов у себя дома, т. е. с оказанием избирателями максимальной поддержки кандидату вблизи его местожительства. В качестве примера часто приводят президентские выборы 1984 г. в США. Демократ Мондейл, предвыборные позиции которого были слабее, чем у республиканца Рейгана, одержал, тем не менее, победу в федеральном округе Колумбия и в своем родном штате Иллинойс [13].

Очевидно, что при изучении современной электоральной географии США, Великобритании, Канады нельзя не принимать во внимание воздействия рассмотренных «эффектов» на политическое поведение избирателей. Готовясь к выборам, мозговые центры партий в этих странах тщательно учитывают данные электорально-психологических исследований. Однако методологические пороки, присущие бихевиоризму и бихевиористской географии, находят отражение в работах электорально-психологической школы. Бихевиористы стремятся установить зависимость электорального поведения абстрактного среднего человека от явлений и процессов абстрактного пространства. Социальная принадлежность, классовый характер расселения и использования пространства, как ведущие причины формирования и изменения электорального поведения избирателя, приуменьшаются, что приводит на практике к психологическому редукционизму. Представители электорально-психологической школы считают, что местожительство определяет политические склонности избирателя, влияет на его максимальную поддержку, пространственная локализация спорной проблемы предопределяет политический выбор избирателя. В действительности, социальное положение определяет местожительство и политическое лицо избирателя, максимальную поддержку кандидата вблизи его местожительства, отношение избирателя к спорной проблеме.

В работах представителей электорально-психологической школы чисто локальные закономерности поведения политического человека на выборах неправомерно глобализируются, объявляются всеобщими, внеисторическими, поскольку оценка поведения избирателя на основе общей и детализированной статистики выборов оказывается отодвинутой на задний план опросами более или менее репрезентативной выборки избирателей. Ориентация только на количественные методы побуждает политико-географов бихевиористов к игнорированию качественных показателей, которые не поддаются количественному описанию.

Таким образом, искажается фактическая ситуация, а результаты конкретных электорально-географических исследований подгоняются правящими кругами под заранее отработанные пропагандистские схемы, призванные «научно» подкрепить, оправдать политическую систему буржуазного общества.

Список литературы

1. Перелечко А. С. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1986. № 3. С. 70.
2. Hufford J. // *Antipode: A Radical Journ. of Geography*. 1980. V. 12. № 3. P. 18.
3. Джонстон Р. Дж. География и географы: Очерк развития англо-американской социальной географии после 1945 г. М., 1987. С. 219.
4. Leach B., Politechnic T. // *Antipode: A Radical Journ. of Geography*. 1978. V. 10. № 2. P. 33.
5. Kirk W. // *Geography*. 1963. V. 48. № 221. P. 357.
6. Kirk W. // *The Indian Geographical Society Silver Jubilee Souvenir and N. Subrahmanyam Volume*. Madras. 1952. P. 151.
7. Muir R., Paddison R. *Politics, Geography and Behaviour*. London, 1981. P. 98.

* Согласно теории С. Липсета и С. Роккана [12], в основе современных социальных водоразделов между центром и периферией, церковью и государством, городским и сельским населением, буржуазией и рабочим классом лежат исторические противоречия и конфликты, уходящие корнями в период формирования территории государств, в эпоху буржуазных революций.

8. Butler D. E., Stokes D. E. Political Change in Britain Forces Shaping Electoral Choice. London, 1970.
9. Miller W. E., Levitin T. E. Leadership and Change: The New Politics and American Electorate. Cambridge, 1976. P. 22.
10. Laponce J. A. // Political Geography Quarterly. 1987. V. 6. № 1. P. 75.
11. Budge I., Farlie D. J. Explaining and Predicting Election: Issue Effect and Party Strategies in Twenty-three Democracies. London, 1983. P. 36, 150.
12. Lipset S. M., Rokkan S. // Party Systems and Voter Alignments: Cross-national Perspectives. New York, 1967.
13. The Singer More than the Song // The Economist. 1984. V. 293. № 7367. P. 31.

УДК 631.873

Т. А. КУДЛО, А. В. ГОРБЛЮК

ОПТИМИЗАЦИЯ ФОСФАТНОГО РЕЖИМА ПОЧВ ВЫСОКИМИ ДОЗАМИ САПРОПЕЛЕЙ

Дерново-подзолистые песчаные и супесчаные почвы, занимающие в Белоруссии около 52,5 % пахотных земель [1], характеризуются низким естественным плодородием и нуждаются в органических и минеральных удобрениях.

В республике все шире применяются в качестве удобрений сапропели, прогнозируемые запасы которых оцениваются в 3,7 млрд м³ [2]. Являясь источником органических веществ, а также минеральных элементов питания растений, сапропели воздействуют на водно-физические и агрохимические свойства почвы, способствуют существенному повышению урожая как зерновых, так и картофеля [3]. Следует отметить, однако, что влияние сапропелей на групповой состав минеральных фосфатов в почвах исследовано недостаточно. В условиях производственного опыта (колхоз имени В. И. Ленина Житковичского района Гомельской области) нами изучалось влияние высоких доз сапропелей на групповой состав минеральных фосфатов почв легкого механического состава.

Сапропели вносили на участках с дерново-подзолистой и дерново-глеевой песчаными почвами. По фону N₆₀P₉₀K₉₀ под однолетние травы в 1983 г. сапропели вносили на дерново-подзолистой песчаной почве в дозах 100, 200, 300, 400, 800 т/га (в расчете на абсолютно сухое вещество), а на дерново-глеевой песчаной почве — 100, 200, 300, 400 т/га. В 1984—1985 г. на дерново-глеевой песчаной почве после многолетних трав возделывали картофель. Перед закладкой опытов на почвах проводились агротехнические мероприятия (выборочный закрытый дренаж, дискование, вспашка на глубину 22—26 см и др.). Сапропели (влажность 45—50 %) вносили обычными навозоразбрасывателями типа РПТУ-2 и равномерно заделывали в почву. В опытах использовались сапропели оз. Червоное, которые относятся к органо-минеральным кремнеземистым и характеризуются следующими показателями: содержание органического вещества — 40—55 %; азота — 2,4; фосфора — 0,5; калия — 0,5; кальция — 2,5 % сухого вещества; рН в KCl — 5,4—5,6; подвижных форм P₂O₅ — 30—40; K₂O — 15—20 мг/100 г почвы; аммиачного азота — 1 % общего; гуминовых кислот — 14,5 %; присутствовали и другие биологически активные вещества.

Закладывали стационарные разрезы на каждом варианте опыта с отбором образцов по генетическим горизонтам, а также смешанных образцов почв для изучения изменения агрохимических свойств, в том числе группового состава минеральных фосфатов. Основные группы минеральных фосфатов в почве определяли методом Чанга и Джексона в варианте Аскинази, Гинзбург, Лебедевой [4].

Под влиянием внесения сапропелей улучшились агрохимические свойства почв: повысилось содержание гумуса, общего азота, подвижных форм фосфора и калия, увеличилась степень насыщенности основаниями (табл. 1). Внесение сапропелей дало следующую прибавку урожая зеленой массы в среднем за четыре года на дерново-подзолистой песчаной почве: 1,2 ц/га при дозе сапропелей 100 т/га; 21,4 — при дозе 200; 61,5 —

Влияние сапропелей на оптимизацию химических свойств почв

Варианты опыта	рН в КСl	<i>H</i>	<i>S</i>	<i>T</i>	<i>V</i> , %	Al_2O_3	P_2O_5	K_2O	<i>N</i> общ.	Гумус, %
		мг-экв/100 г почвы				мг/100 г почвы				
Дерново-подзолистая песчаная почва										
Фон	6,50	1,20	2,90	4,1	70	0,18	14,6	0,12	0,067	1,08
Фон + 100	5,09	1,22	3,65	4,7	79	0,82	9,9	1,75	0,074	1,48
Фон + 200	6,78	1,29	6,56	8,8	85	0,18	13,9	4,20	0,060	1,34
Фон + 300	6,63	1,59	10,53	10,7	87	0,17	17,1	4,50	0,110	2,06
Фон + 400	6,56	1,84	7,50	9,0	85	0,40	18,8	6,70	0,110	2,32
Фон + 800	6,23	2,64	11,50	11,2	77	0,50	16,4	4,50	0,260	5,27
Дерново-глеевая песчаная почва										
Фон	5,60	6,5	4,9	11,4	43	1,26	3,7	0,20	0,21	4,00
Фон + 100	5,54	4,9	11,1	10,6	70	0,83	8,7	4,90	0,40	8,21
Фон + 200	5,29	3,5	11,3	13,1	75	0,73	12,4	5,10	0,65	7,87
Фон + 300	5,89	2,6	11,9	14,6	81	0,66	9,8	4,55	0,24	4,87
Фон + 400	5,03	3,8	8,2	11,2	68	0,72	9,9	4,11	0,29	6,47

Примечание. *H* — гидролитическая кислотность; *S* — сумма обменных оснований; *T* — емкость поглощения; *V* — степень насыщенности основаниями.

при дозе 300; 56,4 — при дозе 400 и 84,1 ц/га при дозе 800 т/га сапропелей. В опыте на дерново-глеевой песчаной почве прибавка клубней картофеля в среднем за три года составила 44 ц/га при дозе сапропелей 100 т/га; 69 — при дозе 200; 103 — при дозе 300; 149 ц/га — при дозе 400 т/га.

Изучение фракционного состава минеральных фосфатов в почвах опытных участков показало, что в фоновых вариантах они представлены в основном фосфатами полуторных окислов (табл. 2). Содержание наиболее доступных растениям рыхлосвязанных фосфатов в дерново-подзолистой песчаной почве составило 3,9, а на дерново-глеевой — 4,4 % от суммы минеральных фосфатов; количество фосфатов кальция 10,4 и 19,6 % соответственно.

Внесение сапропелей в дерново-подзолистую песчаную почву в дозе 100 т/га почти не изменило количественного и качественного состава минеральных фосфатов почвы; дозы 200—800 т/га значительно повысили сумму минеральных фосфатов, причем максимальное количество наблюдалось в варианте с внесением 300 т/га. Обогащение почвы минеральными фосфатами шло в основном за счет фракции алюмофосфатов, фосфатов железа и кальция. Количество рыхлосвязанных фосфатов возросло незначительно. В варианте с внесением 800 т/га сапроелей отмечалось увеличение содержания фосфатов железа за счет уменьшения фракции алюмофосфатов.

Внесение сапропелей в дерново-глеевую песчаную почву также увеличило сумму минеральных фосфатов, однако максимальное накопление их наблюдалось в варианте с внесением 100 т/га (см. табл. 2). Эта почва, как и дерново-подзолистая песчаная, обогащалась минеральными фосфатами в основном за счет фракции алюмофосфатов, фосфатов железа и фосфатов кальция.

Таким образом, внесение высоких доз сапроелей в дерново-подзолистую и дерново-глеевую песчаные почвы оказало положительное влияние

**Влияние сапропелей на фракционный состав
минеральных фосфатов почв**

Варианты опыта	Фракции минерального фосфора								Сумма минеральных фосфатов	Накоплено минеральных фосфатов
	рыхлосвязанные		Al — P		Fe — P		Ca — P			
	мг/100 г почвы	%	мг/100 г почвы	%	мг/100 г почвы	%	мг/100 г почвы	%		
Дерново-подзолистая песчаная почва										
Фон	1,4	3,9	14,6	40,2	16,5	45,5	3,8	10,4	36,3	—
Фон + 100	1,4	3,7	14,5	38,7	17,1	45,6	4,5	12,0	37,5	1,2
Фон + 200	1,8	3,9	20,1	43,5	18,1	39,2	6,2	13,4	46,2	9,9
Фон + 300	2,4	4,0	23,9	40,1	21,5	36,1	11,8	19,8	59,6	23,3
Фон + 400	2,4	4,5	20,8	39,2	21,5	40,5	8,4	15,8	53,1	16,8
Фон + 800	2,5	4,7	13,4	25,2	25,5	47,9	11,8	22,2	53,2	16,9
Дерново-глеявая песчаная почва										
Фон	1,2	4,4	11,1	41,0	9,5	35,1	5,3	19,6	27,1	—
Фон + 100	1,5	2,8	19,8	37,2	20,8	39,1	11,1	20,9	53,2	26,1
Фон + 200	2,0	4,1	18,0	37,3	21,7	45,1	6,5	13,5	48,2	21,1
Фон + 300	1,5	3,7	14,3	34,5	19,6	47,3	6,0	14,5	41,4	14,3
Фон + 400	1,5	3,5	14,8	34,2	21,4	49,4	5,6	12,9	43,3	16,2

на их агрохимические свойства, групповой состав минеральных фосфатов, урожайность сельскохозяйственных культур. Наибольшее накопление количества минеральных фосфатов в дерново-глеявой песчаной почве отмечено при внесении сапропелей в дозе 100 т/га, а в дерново-подзолистой песчаной — 300 т/га.

Список литературы

1. Кулаковская Т. Н., Смеян Н. И. // Рациональное использование земельных ресурсов Белоруссии, Прибалтики, Северо-Запада и Нечерноземного Центра РСФСР. Минск, 1972. С. 125.
2. Романенкова М. М., Виновец Г. В., Сиденко В. Т., Лопатко М. З. // Земледелие. 1978. № 8. С. 69.
3. Величко В. А., Кирдун Е. А., Виновец Г. В. Временные рекомендации. Минск, 1980.
4. Агрохимические методы исследования почв. М., 1975. С. 127.

УДК 528.9:553(476)

В. А. ВИТОВЕЦ, В. П. КЛЕМЕНТЬЕВ,
П. С. ЛОПУХ, С. Ф. ШЕМЕТ

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНЖЕНЕРНО-ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА СОЛЕОТВАЛАХ ДЕЙСТВУЮЩИХ КАЛИЙНЫХ КОМБИНАТОВ

При добыче галитовых пород для производства калийных удобрений неизбежно образование больших объемов галитовых отходов в виде солеотвалов на поверхности земли, что приводит к явлениям, отрицательно сказывающимся на природе прилегающей территории. В результате современных экзогенных процессов происходит разрушение галитовых пород и засоление почв, грунтовых и поверхностных вод. Проблема усугубляется

губляется расположением солеотвалов, которые в рельефе представляют террикообразные нагромождения галитовых пород, на малом водосборе Солигорского водохранилища.

В минералогическом отношении эти породы характеризуются преобладанием галита (NaCl до 92 %), небольшим содержанием сильвина (KCl 3 %) и незначительной примесью (до 2 %) других включений (CaCl_2 , MgCl_2 , CaSO_4). Кроме легкорастворимых соединений, в состав отходов входит нерастворимый глинистый остаток (до 4 %).

По гранулометрическому составу галитовые отходы, поступающие на солеотвал, условно можно отнести к среднезернистым пескам влажностью до 8—12 % вследствие наличия технологических хлоридно-натриевых рассолов. По истечении трех — пяти суток после отсыпки они превращаются в твердую полускальную породу в результате кристаллизации солей в поровом пространстве из рассолов. Основным компонентом отходов является галит, обладающий хорошей растворимостью в воде, поэтому на солеотвалах интенсивно протекает ряд инженерно-геологических процессов, при этом скорость развития их гораздо выше, чем в других грунтах.

С момента появления таких техногенных образований, как солеотвалы, к ним постоянно в большей или меньшей степени приковано внимание многих исследователей. Отдельные процессы выявлялись на стадии их зарождения. Наиболее изучен процесс засоления геологической среды [1—5], отдельные процессы и явления на солеотвалах Солигорских калийных комбинатов описаны в работах [3, 4, 6]. Широко изучен карстовый процесс на солеотвалах [7, 8].

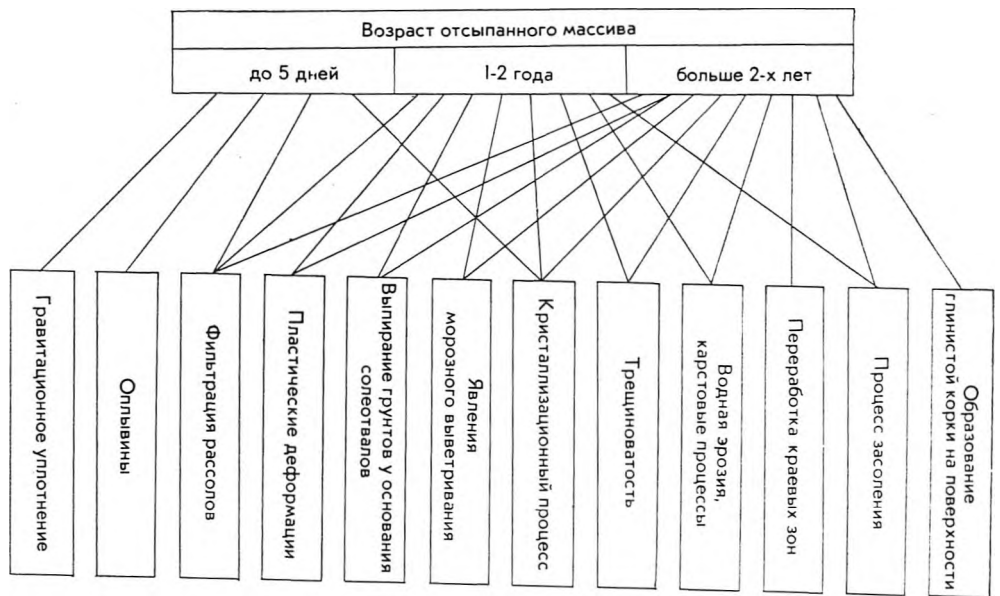
В настоящее время все инженерно-геологические процессы получили широкое развитие, особенно на старых солеотвалах, что позволило дать полную количественную и качественную оценку и сравнить их с аналогичными явлениями в естественных природных условиях, а также выявить степень воздействия на окружающую среду. С этой целью в 1985—1986 гг. была осуществлена детальная инженерно-геологическая съемка солеотвалов производственного объединения «Белорускалий». При этом проводились режимные наблюдения за развитием аналогичных явлений как на естественных месторождениях солей, так и в других геоморфологических системах с учетом сезонов года, поскольку интенсивность этих процессов имеет тесную связь с климатическими условиями.

Исследования проводились также на опытных участках рекультивации солеотвалов, которая заключалась в совместном складировании шламовых грунтов из отработанных шламохранилищ с галитовыми отходами. Обследования этих участков показали, что они покрыты карстовыми воронками (60 % территории) до 2 м в диаметре и глубиной до 1,5 м. Поверхность участков оказалась выше на 1,2—1,5 м окружающей. Таким образом, этот способ рекультивации оказался малоэффективным.

Инженерно-геологические процессы на солеотвалах по возрасту объединены нами в три группы (см. рисунок).

Гравитационное уплотнение наблюдается на протяжении всего времени отсыпки солеотвалов. Так, в работе [5] указывается, что объемный вес изменяется от 1,50 г/см³ в свежееотсыпаемых отходах до 1,95 г/см³ в плотных монолитных. Процесс уплотнения отходов сопровождается отжатием рассолов, трещинообразованием и пластическими деформациями в нижних слоях (по данным наблюдений маркшейдерской службы), высота солеотвалов сразу после отсыпки уменьшается на 1,5—2,5 м в год.

Оплывины. С повышением влажности отсыпаемых отходов более 12 %, а также с увеличением угла откоса больше 50° происходит оползание отдельных масс отходов объемом от 2 до 5 м³ по склону. При этом на поверхности склона остается желоб овальной формы шириной 1—1,8 м и глубиной до 0,5 м. Это явление наблюдается только при отсыпке в течение одних суток, до упрочнения грунта. Оплывины представляют собой опасность для технологического оборудования и людей у подножья солеотвала.



Инженерно-геологические процессы, характерные для солеотвалов Солигорских рудников

Фильтрация рассолов. В исходном состоянии галитовые отходы содержат 8—12 % рассолов, которые по порам (пористость в начальный период отсыпки составляет больше 45 % [5]) фильтруются в нижележащие слои и в сторону склонов. Коэффициент фильтрации при этом составляет 10 м/сут и более. С течением времени галитовые отходы уплотняются, пористость их уменьшается до 5%, а коэффициент фильтрации понижается до 0,0005 м/сут и меньше. Фильтрующиеся рассолы, встречая на своем пути более плотные породы, выходят на поверхность в виде источников и стекают по склонам в рассолосборники у подножья солеотвалов.

Пластические деформации. Солеотвалы, состоящие на 92 % из галита, обладают высоким коэффициентом пластичности под воздействием постоянной нагрузки, стремящейся к бесконечности [9]. Под действием нагрузки вышележащих масс галитовых отходов породы нижнего слоя начинают «течь» в стороны от центра солеотвала. Процесс сопровождается уменьшением их высоты. На наличие такого рода деформаций указывает также наклон крепи в старой штольне на солеотвалах, которая имеет наклон около 50° в сторону к выходу.

Выпирание грунтов. При наличии в основании солеотвалов слабых грунтов и насыщении их водными растворами под давлением вышележащих отходов происходит их выпирание с образованием вала выпора у подножия. Валу выпора овальной формы высотой до 0,8—1,0 м и шириной 1,5—2,0 м имеют локальное распространение длиной до 10—15 м.

Явления морозного воздействия. Зимой у подножия солеотвала наблюдается образование островных конусообразных бугров пучения высотой до 0,3—0,4 м, длиной до 3—5 м. На поверхности старых солеотвалов отмечено откалывание породы от основного массива (плитки породы разнообразной формы толщиной до 10 см и в диаметре до 30 см) в результате попадания осадков в трещины и последующего их замерзания. По всей длине трещин откалывания наблюдается выпирание глинистого материала, высота валиков выпирания достигает 1—2 см. Наблюдается это явление и на отсыпках двухлетней давности. Одновременно при низких отрицательных температурах (21° и ниже) идет интенсивное образование гидрогалита ($\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), который кристаллизуется на поверхности отдельными скоплениями в виде своеобразных кружев.

Кристаллизационный процесс. Из рассолов, образующихся на солеот-

валах, происходит постоянный процесс кристаллизации и осаждения солей, наиболее интенсивно — в зимнее и летнее время, когда рассолы легко переходят в перенасыщенное состояние. Формы и размеры кристаллов зависят от температурных условий, конкретного типа кристаллизующейся соли и положения на солеотвалах. В течение года кристаллические образования непостоянны, неоднократно размываются атмосферными осадками и возникают вновь. Большое значение для увеличения прочности солевых отходов имеет кристаллизация солей из рассолов в поровом пространстве. При этом отходы из сыпучего состояния превращаются в полускальную породу с коэффициентом одноосного сжатия более 80 кг/см².

Явление трещиноватости широко распространено на солеотвалах. Основная часть трещин появляется на поверхности из-за первоначального уплотнения и упрочнения свежесыпанного массива отходов. Система трещин сплошь покрывает поверхность солеотвала. Видимая глубина таких трещин до 1 м, при ширине у поверхности до 10—20 см, а иногда и более. Направление трещин в основном от вершины конуса к периферии параллельно фронтальной линии смещения массы отходов. Кроме трещин такого типа, на солеотвалах встречаются и трещины, образовавшиеся в результате перемещения центра тяжести отдельных блоков в массиве солеотвала. Проникновение этого типа трещин вглубь наблюдается значительно чаще, чем трещин первого типа. Видимая глубина их достигает более 2 м, при раскрытии до 0,6—0,8 м. Оба типа трещин с течением времени под растворяющим воздействием атмосферных осадков увеличивают свои размеры. Наличие трещин способствует карстовому процессу и уменьшает прочность и монолитность солеотвала в его верхней части.

Водная эрозия. В результате выпадения атмосферных осадков происходит повсеместный размыв поверхности солеотвалов с образованием различных форм, напоминающих карстовые. Вследствие поверхностного размыва высота солеотвала ежегодно понижается на 0,25 м. При выходе источников на склонах солеотвала водным потоком выносятся мелкие частички техногенной породы, и, таким образом, происходит образование внутренних полостей, которые впоследствии приводят к обрушению пород с образованием воронок суффозионно-обвального типа. На местах движения потоков по поверхности солеотвала в период обильных осадков происходит формирование промоин. У подножия солеотвалов в точках выхода потоков рассолов образуются конусы выноса с мощностью отложений в вершине конуса до 1,5 м.

Этот процесс — один из распространенных на солеотвалах, особенно на более старых, где на отдельных участках поверхность солеотвала сплошь покрыта воронками выщелачивания. В настоящее время можно выделить поверхностное и внутреннее выщелачивание. Для поверхностного выщелачивания характерны следующие формы: соляные зубья, останцы, поноры, колодцы, воронки, русловые промоины, овраги, для внутреннего — поноры, провалы, пещеры.

Переработка краевых зон солеотвалов. К подножию солеотвалов прижимают рассолосборники. С выпадением атмосферных осадков минерализация уменьшается, и рассол становится агрессивным к грунтам солеотвалов. При этом происходит размыв контактной зоны с образованием ниш и последующим обрушением пород солеотвалов по образному обвальному типу с формированием вертикальных стенок (бровки). Большую роль в интенсивности переработки краевой зоны играет трещиноватость пород, а также контакт рассолов с породами солеотвалов.

Процессы засоления геологической среды отходами калийной промышленности в Солнгорском промышленном районе наиболее изучены. Образующиеся рассолы на участках с отсутствием подстилающих экранов фильтруются в нижележащие водоносные горизонты четвертичного и палеоген-неогенового комплексов. По данным электропрофиллирования, проведенного в разные годы лабораторией охраны окружающей среды БФ ВНИИГА, среднегодовая скорость продвижения ореола засоления

подземных вод достигает 20—30 м в год. Засоление палеоген-неогенового водоносного горизонта идет интенсивнее в 1,2—2 раза.

Интегральным показателем рассмотренных инженерно-геологических процессов является существенное повышение минерализации водной массы малого водосбора Солигорского водохранилища. Наряду с засолением поверхностных вод и почв происходит и загрязнение атмосферы при ветровой эрозии солеотвалов. Выявленные процессы происходят на всех солеотвалах производственного объединения «Белоруськалий», интенсивность и стадии их развития зависят от возраста солеотвалов.

Солеотвалы являются удобным полигоном для изучения инженерно-геологических процессов этой категории: они находятся в климатической зоне с хорошим увлажнением, имеют достаточно низкий базис эрозии, что способствует увеличению интенсивности протекания процессов.

Исследование инженерно-геологических процессов на солеотвалах действующих калийных комбинатов позволяет разработать мероприятия по безопасному проведению работ складирования галитовых отходов в солеотвалы, а также по устранению загрязнения природной среды отходами калийных производств.

Список литературы

1. Богомолов Г. В., Роткин С. М., Козлов М. Ф. // Охрана окружающей среды калийных производств. Минск, 1979. С. 25.
2. Клементьев В. П., Еременко Ю. П., Колпашников Г. А. // Докл. АН БССР. 1973. № 3.
3. Колпашников Г. А. // Гидрогеология и инженерная геология Белоруссии. Минск, 1975.
4. Колпашников Г. А., Еременко Ю. П., Курбатова Н. М. и др. Там же.
5. Еременко Ю. П., Рябцева Т. В. // Формирование ореолов засоленных вод. Минск, 1974.
6. Колпашников Г. А. // Гидрогеология и инженерно-геологические условия Белоруссии. Минск, 1978.
7. Шпаков О. Н., Клементьев В. П. // Охрана окружающей среды калийных производств. Минск, 1979. С. 65.
8. Bogomolov G. W., Klementev V. P., Turensov V. I. // Erosion and Sediment Transport Measurement (Proceeding of the Elorence Symposium, Jump. 1981) IAHN Publ. 1981. P. 513.
9. Гончарова М. В., Амосова Л. Е., Волченко Е. Г. // Поваренная соль и ее растворители. Л., 1970.

УДК 551.526

Г. М. БАЗЫЛЕНКО, Л. А. БЛАЖЕВИЧ

РАДИАЦИОННЫЙ РЕЖИМ НАРОЧАНСКИХ ОЗЕР

Актинометрические наблюдения на озерной гидрометеостанции Нарочь, выполненные Л. А. Блажевич в течение 1982—1985 гг., эпизодические гидрооптические исследования озер К. А. Мокневским [1, 2], обработка многолетних актинометрических и метеорологических материалов наблюдений И. А. Савиковским [3, 4 и др.] явились основой для количественной оценки процессов изменения во времени взаимно связанных поступающей и отраженной радиации, излучения атмосферы, поглощения и отражения радиации поверхностью деятельного слоя методом радиационного баланса, рассчитанного авторами настоящей работы за 25-летний безледный период (1961—1985).

Нарочанские озера расположены в единой гидрографической сети, в радиусе до 50 км, в относительно однородных гидрометеорологических условиях (средние облачность, суммарная солнечная радиация, температура воздуха и поверхности воды); различие в величине радиационных параметров (эффективное излучение, альbedo, проникновение поглощенной радиации на глубину) может быть обусловлено особенностями морфометрии и гидрооптическими показателями (табл. 1).

Сравнительные показатели Нарочанских озер

Показатель	Нарочь	Мястро	Баторино
Площадь зеркала, км ²	79,6	9,0	3,0
Глубина средняя/максимальная, м	9,0/24,8	5,4/11,3	3,0/5,5
Цветность воды по платино-кобальтовой шкале, °	5—20	20—50	40—70
Прозрачность по диску Секки, м, безледный период	3,5—8,0	1,0—2,7	0,4—1,3

Радиационный баланс озер (B) получен расчетным методом:

$$B = Q(1 - A) - E_{\text{эф}}, \quad (1)$$

где Q — суммарная солнечная радиация; A — альbedo водной поверхности; $E_{\text{эф}}$ — эффективное излучение. Радиация выражена в МДж/м² горизонтальной поверхности; ее суммы в шкале МРЭ (мировой радиометрич. эталон).

Суммарная солнечная радиация. Наблюдения прямой и суммарной радиации над оз. Нарочь проводились в течение 1982—1985 гг. с учетом среднемесячных за этот период коэффициента прозрачности и фактора мутности; месячные суммы Q приведены в табл. 2.

Суммарная радиация конкретного месяца года за период 1961—1981 гг. рассчитана по следующей методике с использованием формулы Н. И. Гойса [5]:

$$Q = Q_0(1 - kN), \quad (2)$$

где Q_0 — возможные месячные суммы суммарной радиации при безоблачном небе; N — средневзвешенное количество общей и нижней облачности; k — эмпирический коэффициент, учитывающий влияние облачности на суммарную радиацию.

Принимая во внимание данные наблюдений опорной актинометрической станции Минск ($Q_{(M)}$):

$$Q/Q_{(M)} = Q_0(1 - kN)/Q_{0(M)}(1 - k'N'), \quad (3)$$

а также среднемноголетние месячные суммы радиации, вычисленные для оз. Нарочь ($\bar{Q}_{(H)}$) по осредненной за многолетие облачности [4], и среднемноголетние месячные суммы радиации по наблюдениям в Минске ($\bar{Q}_{(M)}$), получаем:

$$Q/Q_{(M)} = \bar{Q}_{(H)}/\bar{Q}_{(M)} \quad \text{или} \quad Q = (Q_{(M)} \cdot \bar{Q}_{(H)})/\bar{Q}_{(M)}. \quad (4)$$

Сопоставление месячных величин суммарной радиации по наблюдениям на оз. Нарочь за 1982—1985 гг. с рассчитанными по формуле (4) за тот же период показало, что коэффициенты корреляции для безледного периода (май—октябрь): $r=0,998$, для периода ноябрь—апрель $r=0,948$ соответственно.

Поглощенная водой суммарная солнечная радиация. Приходная часть радиационного баланса: $Q(1 - A) = Q_{\text{п}}$ (основной источник тепла, поступающего в водную массу водоемов) рассчитана за безледный период 1961—1985 гг. (табл. 2) в зависимости от среднемесячных значений A (%) для суммарной радиации озер соответствующей широты [6]. При

Месячные суммы суммарной (Q) и поглощенной водой суммарной радиации (Q_{II}) Нарочанских озер, МДж/м²

Год	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
1961	68	101	275	503	$\frac{543}{502}$	$\frac{655}{612}$	$\frac{612}{566}$	$\frac{468}{431}$	$\frac{326}{297}$	$\frac{191}{167}$	41	37
1962	51	118	306	419	$\frac{480}{444}$	$\frac{597}{558}$	$\frac{571}{528}$	$\frac{536}{493}$	$\frac{334}{304}$	$\frac{179}{157}$	59	40
1963	78	132	332	466	$\frac{659}{610}$	$\frac{651}{609}$	$\frac{771}{713}$	$\frac{564}{519}$	$\frac{366}{306}$	$\frac{144}{126}$	54	46
1964	68	146	283	404	$\frac{574}{531}$	$\frac{750}{701}$	$\frac{642}{594}$	$\frac{460}{423}$	$\frac{306}{278}$	$\frac{171}{150}$	63	22
1965	63	134	279	446	$\frac{515}{476}$	$\frac{577}{539}$	$\frac{614}{568}$	$\frac{525}{483}$	$\frac{373}{339}$	$\frac{172}{150}$	76	43
1966	64	104	195	375	$\frac{592}{548}$	$\frac{708}{662}$	$\frac{595}{550}$	$\frac{604}{556}$	$\frac{292}{266}$	$\frac{169}{148}$	66	43
1967	84	114	205	316	$\frac{595}{550}$	$\frac{688}{643}$	$\frac{727}{672}$	$\frac{539}{496}$	$\frac{366}{333}$	$\frac{127}{111}$	32	50
1968	78	128	301	397	$\frac{528}{488}$	$\frac{705}{659}$	$\frac{641}{593}$	$\frac{511}{470}$	$\frac{369}{336}$	$\frac{125}{109}$	46	35
1969	86	143	381	364	$\frac{477}{441}$	$\frac{586}{548}$	$\frac{711}{658}$	$\frac{497}{457}$	$\frac{365}{332}$	$\frac{175}{153}$	52	48
1970	77	152	227	350	$\frac{613}{567}$	$\frac{628}{587}$	$\frac{605}{560}$	$\frac{466}{429}$	$\frac{284}{258}$	$\frac{100}{87}$	46	33
1971	57	102	242	442	$\frac{654}{605}$	$\frac{630}{589}$	$\frac{720}{666}$	$\frac{580}{534}$	$\frac{281}{256}$	$\frac{146}{128}$	74	28
1972	86	90	301	374	$\frac{549}{508}$	$\frac{654}{611}$	$\frac{553}{511}$	$\frac{533}{490}$	$\frac{287}{261}$	$\frac{164}{143}$	50	43
1973	79	71	323	387	$\frac{497}{460}$	$\frac{601}{562}$	$\frac{616}{570}$	$\frac{623}{573}$	$\frac{284}{258}$	$\frac{165}{144}$	77	42
1974	63	87	356	484	$\frac{523}{484}$	$\frac{513}{480}$	$\frac{550}{509}$	$\frac{520}{478}$	$\frac{337}{307}$	$\frac{115}{101}$	46	22
1975	49	133	197	277	$\frac{584}{540}$	$\frac{503}{470}$	$\frac{625}{578}$	$\frac{599}{551}$	$\frac{406}{369}$	$\frac{154}{135}$	72	37
1976	79	157	237	424	$\frac{549}{508}$	$\frac{648}{606}$	$\frac{647}{598}$	$\frac{514}{473}$	$\frac{341}{310}$	$\frac{181}{158}$	33	28
1977	67	88	190	275	$\frac{326}{301}$	$\frac{604}{565}$	$\frac{404}{374}$	$\frac{407}{374}$	$\frac{295}{268}$	$\frac{124}{108}$	37	42
1978	58	113	216	385	$\frac{454}{420}$	$\frac{567}{530}$	$\frac{548}{507}$	$\frac{464}{427}$	$\frac{197}{179}$	$\frac{145}{127}$	40	41
1979	55	160	223	415	$\frac{596}{551}$	$\frac{697}{652}$	$\frac{493}{456}$	$\frac{505}{465}$	$\frac{294}{267}$	$\frac{187}{164}$	54	34
1980	73	125	334	379	$\frac{453}{419}$	$\frac{540}{505}$	$\frac{513}{474}$	$\frac{443}{408}$	$\frac{279}{254}$	$\frac{112}{98}$	66	39
1981	65	135	275	398	$\frac{626}{579}$	$\frac{543}{508}$	$\frac{613}{567}$	$\frac{467}{430}$	$\frac{294}{267}$	$\frac{160}{140}$	56	35
1982	52	122	301	359	$\frac{549}{508}$	$\frac{551}{515}$	$\frac{593}{548}$	$\frac{536}{493}$	$\frac{325}{296}$	$\frac{155}{136}$	64	24
1983	34	137	236	371	$\frac{600}{555}$	$\frac{609}{569}$	$\frac{622}{575}$	$\frac{620}{570}$	$\frac{298}{271}$	$\frac{141}{123}$	84	41
1984	54	148	302	505	$\frac{560}{518}$	$\frac{490}{458}$	$\frac{544}{503}$	$\frac{527}{485}$	$\frac{246}{224}$	$\frac{167}{146}$	77	40
1985	82	184	260	387	$\frac{685}{634}$	$\frac{537}{502}$	$\frac{606}{560}$	$\frac{555}{511}$	$\frac{311}{283}$	$\frac{139}{122}$	58	39

Примечание: Q — в числителе, Q_{II} — в знаменателе.

Таблица 3

Изменение проникающей солнечной радиации с глубиной от падающей на водную поверхность Нарочанских озер, $T_0 = Q_z/Q$, %

$Z_{с}, м$	Глубина, м								
	0,10	0,25	0,50	1,00	2,00	3,00	5,00	7,00	10,00
оз. Нарочь, за безледный период 1962 — 1981 гг.									
9,5—9,0	78,2—77,8	66,9—66,2	60,5—59,6	45,4—44,6	29,1—29,0	20,4—20,3	10,2—10,1	7,1—7,0	3,2—3,1
8,5—8,0	77,3—76,8	65,7—65,3	59,1—58,8	44,3—44,1	28,8—28,7	20,1—20,0	10,0—9,9	6,8—6,7	3,0—2,9
7,8—7,0	76,4—75,4	64,8—64,1	54,5—53,5	43,9—42,6	28,6—27,9	19,4—18,9	9,8—9,4	5,9—5,7	2,6—2,1
6,8—6,0	75,0—73,4	63,5—62,0	52,0—51,4	41,4—40,0	26,4—24,8	18,0—17,3	9,0—8,7	5,3—5,0	2,0—1,8
5,8—5,0	73,1—70,8	61,8—60,4	48,4—46,8	37,3—34,3	24,2—22,3	16,9—14,5	8,4—7,2	3,0—2,1	1,6—1,0
4,9—4,0	70,2—66,8	59,7—56,8	45,1—42,6	33,8—21,3	22,0—13,8	14,3—6,9	7,1—3,4	2,0—0,9	0,8—0,3
3,9—3,0	65,5—60,2	55,7—51,2	41,8—38,4	20,9—19,2	13,6—12,8	6,5—6,0	2,5—2,0	0,8—0,5	0,2—0,1
оз. Мясро, за безледный период 1964 — 1970 гг.									
	0,10	0,25	0,50	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	
4,0—3,0	66,8—60,2	50,1—45,1	34,8—31,5	17,4—15,8	4,6—4,0	1,84—1,6	0,55—0,2	0,24—0,1	
2,7—2,0	57,0—45,3	42,7—36,2	31,4—28,0	15,2—11,0	4,0—3,4	1,2—0,8	0,18—0,08	0,06	
1,8—1,5	40,7—38,0	32,6—18,0	18,3—6,7	4,3—1,7	1,8—0,78	0,52—0,1	0,06		
оз. Баторино, за безледный период 1964 — 1970 гг.									
2,0—1,4	45,3—23,9	22,7—12,0	11,4—6,0	2,85—1,5	1,14—1,0	0,24—0,17			
1,3—1,0	18,0—9,1	9,0—4,6	4,5—2,3	1,3—1,0	0,3—0,15	0,03			

этом для характеристики проникающей в водную массу солнечной радиации использован коэффициент пропускания [6, 8]:

$$T_0 = Q_z/Q, \quad \% \quad (5)$$

расчет которого выполнен нами для безледного периода в зависимости от измеренной прозрачности воды в озерах (табл. 3). Из отношения (5) убывание радиации с глубиной определено по экспоненциальному закону Буге: $Q_z = Q_n e^{-\alpha z}$, где Q_z — суммарная радиация, проникающая до глубины Z ; Q_n — поглощенная водой радиация; α — коэффициент ослабления радиации с глубиной, рассчитанный по Ф. Е. Арэ, Д. Н. Толстякову [9]: $\alpha = 2,39/\sqrt{Z_c} + 0,38$ (Z_c — прозрачность по диску Секки), где корреляция $\alpha = f(Z_c)$ равна $r = 0,95$. Расчет коэффициента T_0 выполнен (см. табл. 3) исходя из пределов измеренной прозрачности воды за безледный период и наибольшей прозрачности, которая отмечалась в июне 1963 г. в оз. Нарочь ($Z_c = 9,5$ м), Мястро ($Z_c = 4,0$ м), Баторино ($Z_c = 2,0$ м).

Эффективное излучение. Расходная часть радиационного баланса $E_{эф}$ определяется разностью потоков восходящей ($\delta \sigma T_n^4 + (1 - \delta) E_a$) и нисходящей (E_a) радиации, $E_{эф}$ рассчитана в зависимости от абсолютной влажности воздуха (e_{200}), общей (N_0) и нижней (N_n) облачности, измеренных температур воздуха над поверхностью на высоте 2 м (T_{200}) и поверхности воды (T_n) на испарительной установке оз. Нарочь за безледный период 1974—1981 гг., а также на рейдовых вертикалях оз. Мястро и Баторино — за 1964—1969 гг. по следующей методике.

$$E_{эф} = \delta \sigma T_n^4 + (1 - \delta) E_a - E_a \quad (6)$$

где $\delta = 0,95$ — коэффициент излучательной способности водной поверхности; σ — постоянная Стефана—Больцмана, равная $4,898 \cdot 10^{-9}$ МДж/($m^2 \cdot \text{сут} \cdot ^\circ C^4$); E_a — встречное излучение атмосферы [7]: $E_a = \sigma T_{200}^4 (b_1 + b_2)$. Отсюда из выражения (6):

$$E_{эф} = \delta \sigma T_n^4 - \delta \sigma T_{200}^4 (b_1 + b_2) \quad \text{или} \quad E_{эф} = \delta [\sigma T_n^4 - \sigma T_{200}^4 (b_1 + b_2)], \quad (7)$$

где параметры σT_n^4 , σT_{200}^4 , $b_1 = f(e_{200}, N_0)$, $b_2 = f(T_{200}, N_0, N_n)$ определены по таблицам [7]. За остальные годы 25-летнего безледного периода месячные суммы $E_{эф}$ получены из соотношения $E_{эф}/Q_n = d$ по усредненным данным для оз. Нарочь за 1974—1981 гг. и оз. Мястро и Баторино — за 1964—1969 гг. Средние многолетние величины $E_{эф}$ приведены в табл. 4.

Радиационный баланс (остаточная радиация, задерживаемая в деятельном слое озер) получен как разность между Q_n и $E_{эф}$; средние многолетние величины B приведены в табл. 4.

Анализ основных компонентов B в 25-летнем режиме позволяет сделать следующие выводы.

Годовая величина суммарной радиации за 1961—1985 гг. изменяется от 2859 до 4263 (в среднем 3708) МДж/ m^2 . Сумма средних месячных величин Q за безледный период (в октябре — 152, в июне — 609 МДж/ m^2) составляет 74 % годовой, а за май—август — 83 % безледного периода.

Из суммы средних месячных величин $Q = 2753$ МДж/ m^2 за безледный период 92 % поглощается водой озер. В июне—июле рассматриваемого режима Q_n достигала 700—713 МДж/ m^2 . Результаты расчета относительной интенсивности проникающей радиации с глубиной по измеренной прозрачности (см. табл. 3) согласуются с исследованиями К. А. Мокневского и др. [2, 8], выполненными с помощью термоэлектрических пиранометров. При характерной прозрачности вод оз. Нарочь $Z_c = 6,0$ м на глубину 1 м проникает 40 % падающей на поверхность солнечной радиации; этот же процент радиации (при средней Z_c) достигает глубин в оз. Мястро и Баторино 0,25 и 0,10 м соответственно.

Средние месячные суммы $E_{эф}$ наибольшие в июле—августе (см. табл. 4), разница $E_{эф}$ между озерами не превышает 5—10 МДж/ m^2 ;

Средние месячные величины составляющих радиационного баланса Нарочанских озер за безледный период 1961—1985 гг., МДж/м²

Элемент	05	06	07	08	09	10	05—10
оз. Нарочь							
B	383	439	419	327	157	28	1753
$Q(1 - A) = Q_{\Pi}$	510	570	560	481	285	133	2539
$E_{эф}$	127	131	141	154	128	105	786
$E_{эф}/Q_{\Pi} = d$	0,25	0,23	0,25	0,32	0,45	0,79	0,31
оз. Мястро							
B	388	439	419	317	157	30	1750
$Q(1 - A) = Q_{\Pi}$	510	570	560	481	285	133	2539
$E_{эф}$	122	131	141	164	128	103	789
$E_{эф}/Q_{\Pi} = d$	0,24	0,23	0,25	0,34	0,45	0,77	0,31
оз. Баторино							
B	392	445	426	322	160	30	1775
$Q(1 - A) = Q_{\Pi}$	510	570	560	481	285	133	2539
$E_{эф}$	118	125	134	159	125	103	764
$E_{эф}/Q_{\Pi} = d$	0,23	0,22	0,24	0,33	0,44	0,77	0,30

абсолютный максимум в расчетном режиме достигает $E_{эф} = 170—195$ МДж/м². Доля $E_{эф}$ по отношению к величине Q_{Π} в среднем за безледный период составляет 30 %, в мае—июле — почти не меняется (около 25 %), в октябре — увеличивается в три раза, характеризуя начало интенсивного охлаждения водной массы.

За безледный период средний многолетний максимум радиационного баланса Нарочанских озер приходится на июнь, уменьшаясь в октябре почти в 15 раз. Сумма B за период нагревания (май—июль) составляет 71 % суммы за безледный период. Отношение B/Q в среднем за безледный период для озер равно 0,64.

Полученные величины составляющих радиационного баланса могут быть использованы в расчете теплового режима Нарочанских озер, а данные табл. 3 — для оценки интенсивности проникающей радиации с глубиной.

Список литературы

1. Мокневский К. А. // Первичная продукция морей и внутренних вод. Минск, 1961. С. 273.
2. Мокневский К. А., Ковалевская Р. З., Михеева Т. М. // Биологические основы рыбного хозяйства на внутренних водоемах Прибалтики. Минск, 1964. С. 165.
3. Материалы по радиационному режиму Белоруссии: Дополнение к Справочнику по климату СССР. Минск, 1977. Вып. 7. Ч. 1.
4. Таутнева З. Х., Савиковский П. А. Климат курорта Нарочь. Минск, 1985.
5. Гойса Н. П. Уточнение методики расчета суммарной радиации по наблюдениям над облачностью: Тр. УкрНИГМИ. 1961. Вып. 26.
6. Кириллова Т. В. Радиационный режим озер и водохранилищ. Л., 1970. С. 22.
7. Браславский А. П. Исследования и расчеты гидрологического режима озер и водохранилищ. Алма-Ата, 1966. С. 57.
8. Ковалевская Р. З., Мокневский К. А. // Экологическая система Нарочанских озер. Минск, 1985. С. 14.
9. Арэ Ф. Е., Толстяков Д. Н. // Метеорология и гидрология. 1969. № 6.

**ПРОЗРАЧНОСТЬ КАК ПОКАЗАТЕЛЬ УРОВНЯ
ТРОФИИ ОЗЕР БЕЛОРУССИИ**

В многочисленных отечественных и зарубежных публикациях однозначно указывается на то, что концентрация органического вещества и структура его компонентного состава являются надежным показателем трофического уровня водоема. При разработке принципов оптимизации режима озер возникает необходимость в доступных и легко интерпретируемых показателях уровня трофии, а также в статистических моделях, позволяющих прогнозировать величины биологической продуктивности и органического вещества в водоемах. Одним из таких показателей может стать значение летней прозрачности, измеряемой стандартным белым диском. Наличие тесных связей между уровнем продуктивности, органическим веществом и прозрачностью по диску Секки (ДС) отмечалось для озерных водоемов различных природных зон страны [1—4 и др.]. Вместе с тем существуют статистически достоверные связи между разнообразными показателями органического вещества в воде водоемов различных регионов [5, 6]. Например, соотношения между величинами перманганатной окисляемости и органического углерода стабильны и колеблются в пределах от 0,6 до 1,6.

Признавая, что аналогичные связи не могут в полной мере характеризовать функциональные взаимоотношения между компонентами водной системы [7], следует отметить, однако, что они позволяют решать некоторые практические вопросы, связанные с рациональным использованием и охраной озерных водоемов.

Цель настоящего исследования — определение зависимостей между величинами бихроматной и перманганатной окисляемости, БПК₅, цветностью, биомассой, численностью фито- и зоопланктона, а также прозрачностью по ДС с дальнейшим использованием обратных связей в качестве экспресс-метода определения уровня содержания органического вещества в водоеме.

Материал и методика

Исследования выполнены по материалам Отраслевой НИЛ озераведения БГУ имени В. И. Ленина, собранным с 1972 по 1985 г. В основу расчетов положены преимущественно результаты разовых съемок разнотипных озер Белоруссии [8, 9], выполненных в летние сезоны (июнь—август).

Прозрачность измеряли стандартным белым диском диаметром 30 см, без применения зачерненной трубки [10]. Величины перманганатной окисляемости определяли методом Кубеля, с применением 0,01 н. раствора перманганата калия в сернокислой среде при кипячении; бихроматной — методом окисления бихроматом калия в присутствии серной кислоты. Количество растворенного кислорода при нахождении значений БПК₅ устанавливали методом Винклера. Цветность определяли методом визуального сравнения со стандартами, содержащими бихромат калия и сернокислый кобальт.

Зоопланктонные пробы обрабатывали согласно [11], биомассу рассчитывали по стандартным весам; пробы фитопланктона фиксировали по методике [12].

Результаты и их обсуждение

При одноразовом измерении прозрачности озерной воды по ДС необходима оценка вариабельности этого значения; наиболее полные многолетние данные по прозрачности озер Белоруссии имеются для водосмов Нарочанской группы (см. таблицу).

Средние значения и вариабильность величин прозрачности по ДС
в разнотипных озерах Белоруссии

Озеро	Генетический тип	Среднее арифметическое значение, м	Среднее квадратическое отклонение	Коэффициент вариации, %	Количество измерений	Сроки исследований
Нарочь *	Мезотрофное, среднеглубокое	5,2	0,46	8,8	94	май — октябрь, 1956 — 1978
Мястро *	Эвтрофное, неглубокое	1,6	0,44	27,9	57	май — октябрь, 1961 — 1978
Баторино *	Эвтрофное, мелководное	0,8	0,14	17,5	57	»
Медведно	»	1,9	0,74	39,9	8	июнь — август, 1981 — 1984
Потех	»	1,3	0,29	19,9	10	июнь — август, 1981 — 1987
Ильменок	»	1,0	0,24	25,0	8	июнь — август, 1981 — 1984

* По данным отдела гидробиологии Лаборатории экспериментальной биологии БГУ имени В. И. Ленина.

Зависимости между указанными гидрохимическими и гидробиологическими показателями и прозрачностью по ДС хорошо описываются уравнениями степенного вида (см. рисунок).

Величины бихроматной окисляемости в пределах 9,8—85,1 мг О/л и прозрачность воды связаны уравнением: $y = 39,63 \cdot x^{-0,352}$; $n = 86$; $r = -0,62$. Зависимость между перманганатной окисляемостью (в пределах 2,7—22,7 мг О/л) и прозрачностью воды по ДС описывается следующим образом: $y = 10,76 \cdot x^{-0,455}$; $n = 84$; $r = -0,82$.

Величины биохимического потребления кислорода (БПК₅) (0,3—6,4 мг О₂/л) связаны со значениями прозрачности: $y = 3,18 \cdot x^{-0,798}$; $n = 49$; $r = -0,60$, а величины цветности (5—80 градусов) — с показателем прозрачности: $y = 38,28 \cdot x^{-0,383}$; $n = 71$; $r = -0,56$.

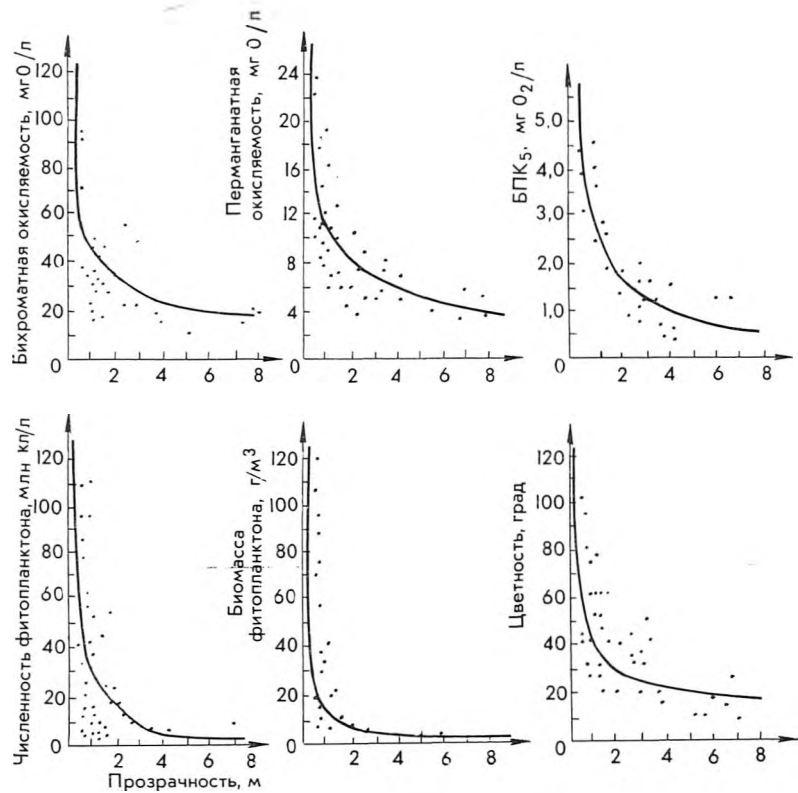
Наряду с тем, что все указанные связи статистически достоверны при уровне значимости 0,01, следует отметить, что наиболее тесные отношения обнаружены между прозрачностью и перманганатной окисляемостью, которая достаточно характеризует содержание органического углерода в озерной экосистеме.

В работе [2], посвященной выявлению зависимостей световых условий от содержания хлорофилла сестона на примере водоемов Белоруссии, определено, что связи прозрачности по ДС (S , м) с концентрацией сестона ($C_{ст.}$, мг/л) и содержанием хлорофилла ($C_{хл.}$, мг/м³) хорошо описываются уравнениями степенного вида: $S = 4,62 \cdot C_{ст.}^{-0,67}$; $n = 134$; $r = -0,57$; $S = 7,05 \cdot C_{хл.}^{-0,56}$; $n = 165$; $r = -0,48$.

Логическим продолжением указанных связей являются установленные зависимости между прозрачностью, биомассой и численностью фитопланктона, которые также описываются уравнениями степенного вида.

Биомасса фитопланктона, представленная в пределах 0,24—223,40 г/м³*, связана с прозрачностью по ДС: $y = 6,65 \cdot x^{-1,281}$; $n = 68$; $r = -0,68$, а численность фитопланктона в пределах 0,19—684,04 млн кл/л* — с тем же показателем: $y = 20,89 \cdot x^{-1,382}$; $n = 68$; $r = -0,60$.

В работе [3] указывается, что для водоемов различных природных зон существует обратная зависимость между величинами прозрачности и биомассы зоопланктона. Однако наши исследования не подтвердили этот вывод. Коэффициенты корреляции между указанными величинами, а также логарифмами их значений оказались статистически недостоверными.



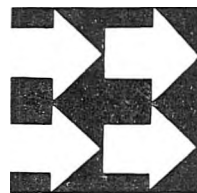
Зависимость между гидрохимическими, гидробиологическими показателями и летней прозрачностью озер Белоруссии

Проведенные исследования позволили выявить тесные зависимости между значениями бихроматной, перманганатной окисляемостью, БПК₅, цветностью, биомассой, численностью фитопланктона и прозрачностью по ДС. Представленные статистические модели, а также дополнительные сведения и данные литературы могут явиться основой составления практических рекомендаций по использованию прозрачности и других доступных в практике показателей для экспресс-прогноза содержания органического вещества, а вместе с ним — и уровня трофики озерных водоемов.

Список литературы

1. Бульон В. В. Общие основы изучения водных экосистем. Л., 1979. С. 187.
2. Иконников В. Ф. Там же. 1979. С. 199.
3. Китаев С. П. Экологические основы биопродуктивности озер разных природных зон. М., 1984.
4. Миллус А. // Изв. АН ЭССР: Биология. 1984. Т. 33. № 1. С. 73.
5. Скопинцев Б. А. Антропогенное эвтрофирование природных вод: Материалы 3-го Всесоюз. симпозиума. Черноголовка, 1985. С. 92.
6. Калинин Л. А., Румянцева Э. А. Антропогенное воздействие на малые озера. Л., 1980. С. 37.
7. Винберг Г. Г. // Науч. тр. Гос. НИИ оз. и реч. рыб. х-ва. 1986. Вып. 252. С. 4.
8. Якушко О. Ф. Белорусское Поозерье. Минск, 1971.
9. Якушко О. Ф. Озероведение. География озер Белоруссии. Минск, 1981.
10. Снежинский В. А. Практическая океанография. Л., 1954.
11. Уломский С. Н. // Тр. проблемных и теоретич. совещаний АН СССР. 1951. Т. 1. С. 121.
12. Киселев И. А. Жизнь пресных вод. М., 1956. Ч. 4. С. 183.

* Максимальные величины биомассы и численности фитопланктона из-за ограниченного масштаба в состав графиков не вошли.



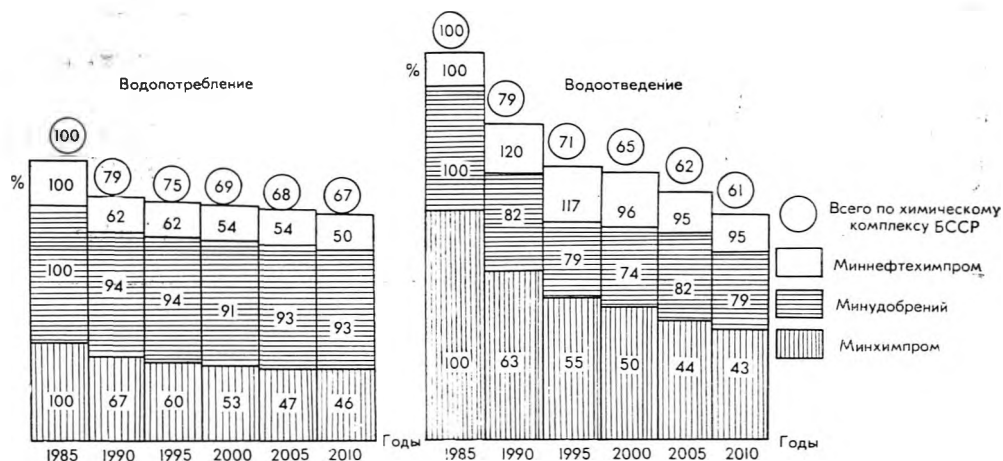
УДК 502.03(476)

А. В. ЗАВРИЕВ

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИРОДООХРАННЫХ МЕРОПРИЯТИЙ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ХИМИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА БЕЛОРУССКОЙ ССР

Интенсивное развитие промышленного производства в нашей стране без учета экологических последствий привело к ухудшению состояния окружающей среды в ряде регионов с большой концентрацией промышленных объектов. В постановлении ЦК КПСС и Совета Министров СССР «О коренной перестройке дела охраны природы в стране» (1988) указывается, что сложившаяся система рационального природопользования не отвечает современным требованиям и является фактором, сдерживающим интенсификацию производства в условиях растущей взаимозависимости состояния окружающей среды от развития экономики [1]. Большое значение в этой связи придается повышению эколого-экономической эффективности природоохранных мероприятий, в первую очередь в экологически напряженных регионах.

Ускорение научно-технического прогресса в СССР на период до 2005 г. намечено осуществлять на основе интенсификации технологических процессов, реконструкции и модернизации действующих промышленных предприятий. В техническое перевооружение уже в нынешней пятилетке будет вложено более 200 млрд руб., значительно больше, чем за предыдущие десять лет [2]. Реконструкция действующих промышленных предприятий, направленная на ускорение роста производства, должна сопровождаться перспективным улучшением результатов природоохранной деятельности, снижением, вплоть до полной ликвидации, их негативного воздействия на природные объекты. В процессе планирования охраны окружающей среды особое внимание необходимо уделять экономическому обоснованию основных этапов достижения нормативного качества выбросов в окружающую среду, оценке экономической эффективности природоохранных мероприятий, а также конечных результатов природоохранной деятельности предприятий, объединений и т. д. Возможность такой укрупненной оценки предусмотрена в [3], однако в процессе проведенных работ выявлена необходимость решения целого ряда методических вопросов отраслевого и регионального назначения [4, 5]. Разработанные на основе [3] Минским филиалом НИИТЭХИМа и отраслевой научно-исследовательской лабораторией Саратовского экономического института отраслевые методические рекомендации позволяют максимально упростить на уровнях отрасль — предприятие определение величин предотвращенного экономического ущерба, получаемого в результате осуществления природоохранных мероприятий, установить их эколого-экономическую эффективность. Инструментом практического использования методических рекомендаций являются приведенные в ней значения экономического ущерба при выбросах 1 т различных загрязня-



Динамика водопотребления и водоотведения на единицу товарной продукции, %

ющих атмосферу и водные объекты веществ. Представленный информационно-справочный материал позволяет более эффективно вести эколого-экономические расчеты на разных уровнях. Предлагаемые рекомендации используются при разработке отраслевых, региональных прогнозов, целевых программ охраны окружающей среды крупных промышленных центров, в том числе и для химических производств БССР.

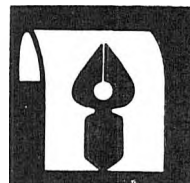
Анализ природоохранной деятельности предприятий химического комплекса республики показывает, что средозащитные мероприятия по ряду причин осуществляются недостаточно эффективно. Вместе с тем в отраслях химического комплекса Белорусской ССР создана научно-техническая основа для проведения опытно-конструкторских и других работ по внедрению ресурсосберегающих, мало- и безотходных производств.

Предлагаемые в Комплексной программе научно-технического прогресса Белорусской ССР и Схеме развития предприятий химического комплекса на период 2005—2010 гг. организационно-технические и природоохранные мероприятия должны обеспечить переход химических и нефтехимических производств к 1995 г. на работу по безотходным технологиям, прекратить сверхнормативные выбросы не позднее 2000 г.

Эффективность разработанных и предлагаемых к внедрению природоохранных мероприятий для предприятий химического комплекса республики по основным направлениям рационального природопользования выразится в снижении удельных показателей водопотребления и водоотведения на единицу товарной продукции до 25 % (см. рисунок); достижения предельно допустимых выбросов (ПДВ) и предельно допустимых стоков (ПДС) по большинству загрязняющих веществ уже к концу XII пятилетки; улучшении экологической ситуации в районах расположения крупных предприятий химического комплекса.

Список литературы

1. Правда. 1988. 17 января.
2. Хачатуров Т. С. // Вопр. экономики. 1986. № 10. С. 3.
3. Временная типовая методика определения экономической эффективности осуществления природоохранных мероприятий и оценки экономического ущерба, причиняемого народному хозяйству загрязнением окружающей среды. М., 1986.
4. Завриев А. В., Павловская В. П. Отраслевые аспекты определения экономического ущерба от выбросов загрязняющих веществ в воздушный бассейн: Всесоюз. совещ. по проблеме охраны воздушного бассейна от выбросов предприятий Минхимпрома. Ереван, 1986.
5. Завриев А. В., Павловская В. П., Паровая А. Н. Методические вопросы разработки отраслевой методики определения экономической эффективности осуществления природоохранных мероприятий. Там же.



БЕЛОРУССКОЕ РЕСПУБЛИКАНСКОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОВЕЩАНИЕ «ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И СОЗДАНИЯ ПРОГРЕССИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ»

10—11 февраля 1988 г. в Минске под эгидой Научного Совета по термическому анализу АН СССР и его Западной региональной секции на базе БГУ имени В. И. Ленина и его НИИ физико-химических проблем при участии Института тепло- и массообмена АН БССР состоялось Белорусское республиканское научно-техническое совещание «Применение термического анализа для интенсификации технологических процессов и создания прогрессивных материалов», в работе которого приняло участие около 200 исследователей, технологов и производственников, представляющих 55 организаций из 19 городов СССР. Материалы совещания опубликованы и содержат 170 сообщений по теории и методике термического анализа (ТА), применению ТА для исследования органических и неорганических веществ и материалов, металлических сплавов, керамики и т. д., которые и явились предметом обсуждения. Цель совещания — объединение усилий для ускорения решения актуальных проблем народного хозяйства БССР, а также популяризация применения методов ТА.

Совещание сопровождалось специализированной выставкой «Применение термического анализа и высокотемпературной техники для исследования и разработки технических процессов, устройств и материалов» (324 разработчика из 18 организаций, представляющих 14 городов СССР, продемонстрировали 68 экспонатов) и смотром-конкурсом работ молодых исследователей, технологов и производственников, работающих в области ТА и высокотемпературной техники и технологии или использующих их для исследования и разработки материалов, технических процессов и устройств (35 авторов представили 15 работ).

Совещание отметило высокий уровень работ в области ТА в Белоруссии, имеющиеся здесь большие возможности для решения разнообразных задач прикладного характера. Однако отмечено, что слаба связь академических институтов и вузов, ведущих работы в области ТА, с отраслевыми и производственными организациями — потенциальными потребителями результатов исследований методами ТА, крайне мал КПД использования современных методов ТА в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и т. д., низок уровень обучения персонала, обслуживающего установки ТА в отраслевых и промышленных организациях. Недостаточно полно осуществляется координация работ по ТА в республике, отсутствуют связи Западной региональной секции Научного Совета по термическому анализу АН СССР (ЗРС НС ТА АН СССР) с научными советами АН БССР и руководством республиканских научно-технических программ, координирующими близкие проблемы.

Совещание признало неудовлетворительным состояние работ по организации серийного выпуска приборов основных методов термического анализа, а также решение вопросов ремонта и профилактического обслуживания имеющихся приборов ТА.

Совещание рекомендовало производственным и отраслевым организациям БССР шире использовать методы ТА для решения актуальных проблем промышленного и сельскохозяйственного производства, в медицине и т. д., а ЗРС НС ТА АН СССР с целью популяризации методов ТА продолжить ежегодно проводить однодневные школы-семинары «Современные методы термического анализа», практиковать совместные заседания с научно-техническими советами крупнейших предприятий Белоруссии, а также с научными советами системы АН БССР и с руководством республиканских научно-технических программ.

Научным Советам АН СССР и АН БССР «Приборостроение», а также Научному Совету по ТА АН СССР и его Западной региональной секции предложено изучить имеющиеся в БССР разработки по приборам ТА и организовать их производство на базе ЦКТБ приборостроения в АН БССР.

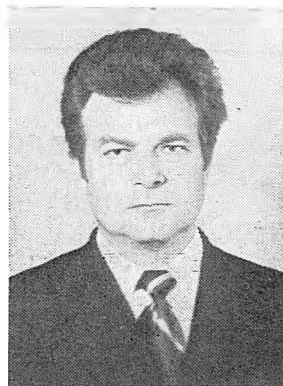
Признано целесообразным периодическое проведение республиканского научно-технического совещания на указанную тему, сопровождаемая его выставкой и смотром-конкурсом работ молодых исследователей.

А. С. Скоропанов, А. А. Вечер

ИГОРЬ ИВАНОВИЧ ПОКРОВСКИЙ

Скоропостижно скончался, не дожив до пятидесяти двух лет, Игорь Иванович Покровский, доцент кафедры физической химии, вся жизнь которого, начиная со студенческой скамьи, связана с химическим факультетом Белгосунiversитета имени В. И. Ленина.

Я знал Игоря Ивановича на протяжении четверти века, еще с тех пор, когда он работал в радиохимической лаборатории. Оказалось даже, что часть экспериментальной работы своей кандидатской диссертации он выполнил в лаборатории химической термодинамики химфака МГУ имени М. В. Ломоносова, где несколькими годами ранее работал и я. Диссертация И. И. Покровского «Исследование процессов переноса вещества при образовании однофазных двухслойных окалин» (1969) представляла собой существенный вклад в развитие проблем физико-химии твердого состояния, и специалисты высоко оценили ее научный уровень.



Естественным продолжением этой работы явились дальнейшие поиски Игоря Ивановича в области исследования материалов с высокой ионной проводимостью, в частности с медьюионной и протонной. И. И. Покровским опубликовано свыше 50 научных работ и сделан ряд изобретений. Под его руководством была подготовлена и успешно защищена кандидатская диссертация. Нужно отдать дань глубокой эрудиции Игоря Ивановича в области физико-химии процессов переноса вещества. Проводя в Белгосунiversитете имени В. И. Ленина исследовательские работы по твердым анионпроводящим электролитам, я часто пользовался его консультациями, о чем с благодарностью вспоминаю.

Высокая квалификация Игоря Ивановича позволила ему быстро разрабатывать и читать самые разнообразные курсы лекций. Во время работы на кафедре радиационной химии и радиохимии (до 1976) он преподавал курс «Методы меченых атомов» и спецкурсы «Основы теории химических реакций в твердых телах и на их поверхности», «Физическая химия изотопов», «Прикладная радиохимия». На кафедре физической химии (с 1976) читал общий курс физической химии, спецкурс «Химические реакции в твердых телах». В соавторстве с М. П. Гилевичем им подготовлен и издан учебник «Химия твердого тела» (Минск: Университетское, 1985) — первый учебник на кафедре физической химии.

Хотелось бы специально отметить его неформальное отношение к преподаванию, желание передать свои знания студентам, да и всем окружающим. Ряд лет он занимался подготовкой студентов к участию в олимпиаде «Студент и научно-технический прогресс», и в результате команда химического факультета занимала весьма почетные места.

Нам будет очень не хватать этого высокоэрудированного, равнодушного, остроумного человека.

А. А. Вечер

РЕФЕРАТЫ

УДК 547.256.2

Гапоник Л. В., Мардыкин В. П. Синтез и свойства высших алюминийалкилов // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1988. № 3.

Систематизированы данные литературы по высшим алюминийалкилам (ВАА) нормального строения, содержащим в радикале четыре и более атомов углерода. Обобщены вопросы, касающиеся методов синтеза ВАА, их химических превращений (комплексобразование с электронодонорными молекулами, алкилами и галогенидами щелочных и щелочноземельных металлов, взаимодействие с водой, кислородом, галогенами, оксидами серы и углерода, элементгалогенидами, этиленом, ацетиленом, хлор- и карбонилсодержащими производными и др.). Рассмотрено получение непредельных углеводородов и реакции полимеризации с каталитическими системами на основе ВАА. Обращается внимание на специфическое поведение ВАА и эффективность использования их в ряде процессов.

Библиогр. 80 назв.

УДК 541.133:537.312.6

Тихонова Л. А., Вечер А. А., Самаль Г. И., Жук П. П., Тоноян А. А., Гилевич М. П. Физико-химические свойства манганита лантана, легированного кальцием // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1988. № 3.

Исследованы электро- и теплофизические свойства твердых растворов $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, ($x=0-0,5$) в интервале температур 300—1100 К. Установлено образование перовскитной структуры с увеличением симметрии от ромбоэдрической ($x=0-0,1$) к кубической ($x=0,2-0,5$). Выявлена полупроводниковая природа материала и установлена взаимосвязь электрических характеристик с составом и структурой вещества. Значения КТР находятся в пределах $(3,6-11,0) \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

Библиогр. 8 назв., ил. 3, табл. 1.

УДК 541.67

Врублевский А. И., Кузовков П. В. Спектроскопическое изучение экстракомплексов порфиринов ванадила и серебра // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1988. № 3.

Методами ЭПР и спектрофотометрии изучено взаимодействие пиридина и пиперидина с некоторыми порфиринами ванадила и серебра. В рамках метода молекулярных орбиталей объяснены наблюдаемые закономерности в изменении величины g -фактора и констант СТС. Показано, что эффект влияния дополнительного комплексобразования на магниторезонансные параметры зависит от природы порфирина и аксиального лиганда.

Библиогр. 18 назв., табл. 1.

УДК 547.823

Пшеничный Г. В., Машенков В. А., Станишевский Л. С. Синтез бензо[а]фуоро[2, 3-*g*]хинолизинов внутримолекулярной циклизацией 6-(2-гидроксиэтил)-2-оксо-5-фенилфуоро [2, 3-*c*] пиперидинов // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1988. № 3.

Взаимодействием 2-метил-2-цицинамонлоксирана с моноэтаноламином получен 1-(2-гидроксиэтил)-3е-гидрокси-3а-метил-6е-фенил-4-пиперидон, который далее превращен в 6е-(2-гидроксиэтил)-8а-метил-2-оксо-5е-фенил-3-*R*-фуоро [2, 3-*c*]пиперидины ($R=H, Cl$). Показано, что последние циклизуются в 96 %-ной серной кислоте в соответствующие бензо[а]фуоро [2, 3-*g*]хинолизины.

Библиогр. 4 назв., табл. 1.

УДК 677.862.25:661.728.8

Бильдюкевич Т. Д., Сидерко В. М., Судник Л. А., Гриншпан Д. Д., Капуцкий Ф. Н. Свойства растворов привитых сополимеров целлюлозы с полиметилметакрилатом и пленок, полученных из них // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1988. № 3.

Определены условия получения привитых сополимеров целлюлозы с полиметилметакрилатом с одинаковыми значениями степени прививки, различающихся молекулярной массой привитых цепей. Осуществлен синтез сополимеров с близкими молекулярными массами боковых цепей при различном содержании привитого ПММА. Изучено влияние степени прививки и длины привитых цепей сополимеров на свойства

их растворов в смеси ДМФА — N_2O_4 и пленок, сформованных из этих растворов. Найдена корреляция между реологическими свойствами, энтальпией активации вязкого течения растворов и структурными характеристиками пленочных материалов.

Библиогр. 9 назв., ил. 1, табл. 3.

УДК 577.391-619.006

Кукулянская М. Ф., Хрипченко И. П., Корженевская Т. М. **Влияние рентгеновского облучения и СВЧ гипертермии на активность гексокиназы саркомы 45** // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1988. № 3.

В эксперименте на перевиваемой опухоли — саркоме 45 не выявлено значительного модифицирующего действия СВЧ гипертермии на радиационные изменения гексокиназной активности.

Библиогр. 15 назв., ил. 2.

УДК 574.583

Бойкова С. А. **Зоопланктон озер, подверженных антропогенному эвтрофированию** // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1988. № 3.

Изучены видовой состав, численность и биомасса летнего зоопланктона четырех эвтрофных озер Белоруссии, в разной степени подверженных антропогенному эвтрофированию. Результаты исследования показали, что по мере эвтрофирования происходят изменения в видовом составе, численности и структуре зоопланктонного сообщества, при этом увеличения биомассы не отмечено. При избыточной биогенной нагрузке из летнего зоопланктона почти полностью исчезают диатомусы и руководящая роль принадлежит циклопам.

Библиогр. 3 назв., табл. 3.

УДК 574.583(476)

Вежиновец Г. Г., Самойленко В. М. **Летний фитопланктон озер Белорусского Полесья** // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1988. № 3.

Изучены видовой состав, численность и биомасса летнего фитопланктона 30 озер Белорусского Полесья — района интенсивной мелиорации. Из них 23 озера обследованы впервые. Отмечено 297 таксонов водорослей, наиболее разнообразно представлены зеленые (110 видов) и диатомовые (107 видов). Максимальное число видов обнаружено в высокоэвтрофном оз. Червоное (106), минимальное — в мезотрофном оз. Соминское (27). Численность водорослей колебалась от 0,9 до 165,0 млн кл/л, биомасса — от 0,5 до 40,7 г/м³. В 23 озерах по численности доминировали синезеленые водоросли (45—99 % общей численности). По трофическому уровню 29 озер относятся к эвтрофному типу, оз. Соминское — к мезотрофному. Сравнение полученных результатов с данными 1949—1950 гг. для семи озер показывает, что снижение биомассы фитопланктона этих озер за истекший период укладывается в рамки сезонных и многолетних колебаний.

Библиогр. 7 назв., табл. 2.

УДК 591.524.12

Крючкова Н. М. **Взаимоотношения фито- и зоопланктона в биологических очистных прудах** // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1988. № 3.

С помощью графического способа сопоставления биомасс проведен анализ трофических взаимоотношений фито- и зоопланктона в биологических очистных прудах. Показано, что степень удовлетворения пищевых потребностей планктонных животных зависит от типа прудов и скорости размножения водорослей.

Библиогр. 8 назв., ил. 1, табл. 3.

УДК 577.22

Стефанович Е. Н., Маковоз С. Л., Коробко И. В. **Изменение содержания зеленых пигментов и белков в проростках ячменя разной продуктивности в условиях водного дефицита** // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1988. № 3.

Исследовано влияние водного дефицита на содержание пигментов и белков в 4—6-дневных проростках ячменя интенсивного высокопродуктивного сорта Роланд в экстенсивного низкопродуктивного сорта Винер. Показана зависимость ответной реакции растений на недостаточное водоснабжение от возраста листа и типа метаболизма.

Библиогр. 9 назв., табл. 1.

УДК 595.768.2

Гариб М. Фенетическая структура популяции листоеда *Gonioctena viminalis* (L.) Березинского биосферного заповедника // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1988. № 3.

Исследованы пределы изменчивости надкрылий *Gonioctena viminalis* (L.). Выделено 44 фена, отличающихся степенью развития черных пятен. Установлены обычные, доминирующие, а также редкие и единичные фены.

Библиогр. 4 назв., ил. 1.

УДК 582.281.11

Шуканов А. С., Гирилович И. С., Лемеза Н. А. Мучнисторосяные грибы (сем. *Erysiphaceae*) юго-западной части Центрально-Березинского геоботанического района // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1988. № 3.

Приведены результаты изучения состава и распространения мучнисторосяных грибов в юго-западной части Центрально-Березинского геоботанического района, где подобные исследования еще никем не проводились. В естественных и культурфитоценозах выявлено 67 видов грибов из семейства *Erysiphaceae*, развивающихся на 252 видах высших растений из 46 семейств. Указаны широко распространенные и редкие представители микромрицетов.

Библиогр. 9 назв., табл. 2.

УДК 556.53

Шировов В. М., Плужников В. Н. Использование и перераспределение водных ресурсов Белоруссии // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1988. № 3.

Дана характеристика водных ресурсов республики, указаны особенности их хозяйственного использования. Намечены пути использования водных ресурсов на перспективу. Изложены особенности перераспределения водных ресурсов во времени в результате создания прудов и водохранилищ.

Библиогр. 8 назв.

УДК 911.3

Переpečко А. С. Психологическое направление в западной электоральной географии // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1988. № 3.

Проанализирована связь психологического направления в западной электоральной географии с бихевиористской географией, бихевиоризмом. Дана оценка географическим «эффектам» голосования. Показаны позитивная и негативная стороны опыта электорально-психологической школы.

Библиогр. 13 назв., ил. 1.

УДК 631.873

Кудло Т. А., Горблюк А. В. Оптимизация фосфатного режима почв высокими дозами сапропелей // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1988. № 3.

В условиях производственного опыта внесение высоких доз сапропелей в дерново-подзолистую и дерново-глеевую песчаные почвы оказало положительное влияние на их агрохимические свойства, урожайность сельскохозяйственных культур, групповой состав минеральных фосфатов. Обогащение почвы минеральными фосфатами шло в основном за счет фракции алюмофосфатов, фосфатов железа и кальция. Максимальное накопление минерального фосфора в дерново-подзолистой почве наблюдалось в варианте с внесением сапропелей в дозе 300, а в дерново-глеевой — 100 т/га.

Библиогр. 4 назв., табл. 2.

УДК 528.9:553(476)

Витовец В. А., Клементьев В. П., Лопух П. С., Шемет С. Ф. Исследования инженерно-геологических процессов на солетвалах действующих калийных комбинатов // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1988. № 3.

Изучены современные инженерно-геологические процессы на солетвалах Солигорских калийных комбинатов. Выполнена инженерно-геологическая типизация процессов и явлений, которая позволит разработать мероприятия по безопасному складированию галитовых отходов.

Библиогр. 9 назв., ил. 1.

УДК 551.526

Базыленко Г. М., Блажевич Л. А. Радиационный режим Нарочанских озер // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1988. № 3.

Приведены результаты исследования радиационного баланса озер Нарочь, Мясоро и Баторино за 25-летний безледный период. Изложены методика расчета, дан краткий анализ основных составляющих радиационного режима. Получены величины коэффициента «пропускания» для оценки интенсивности проникающей в водную массу солнечной радиации.

Библиогр. 9 назв., табл. 4.

УДК 556.55.7(476)

Романов В. П., Бойкова С. А., Вежиновец Г. Г., Лешкович Л. Е., Мелешко М. А. Прозрачность как показатель уровня трофики озер Белоруссии // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1988. № 3.

Выявлены достоверные зависимости между значениями бихроматной, перманганатной окисляемостью, БПК₅, цветностью, биомассой, численностью фитопланктона и прозрачностью. Представленные статистические модели могут явиться основой составления практических рекомендаций по использованию прозрачности в качестве экспресс-прогноза содержания органического вещества, а также уровня трофики озер.

Библиогр. 12 назв., ил. 1, табл. 1.

УДК 502.03(476)

Завриев А. В. Эффективность природоохранных мероприятий на предприятиях химического комплекса Белорусской ССР // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1988. № 3.

Проанализированы вопросы экономической эффективности природоохранных мероприятий, связанные с перспективным развитием химического комплекса БССР. Рассмотрена возможность укрупненной оценки степени воздействия химических производств на природные объекты. Определены основные направления природоохранной перестройки на предприятиях химического комплекса республики.

Библиогр. 5 назв., ил. 1.