

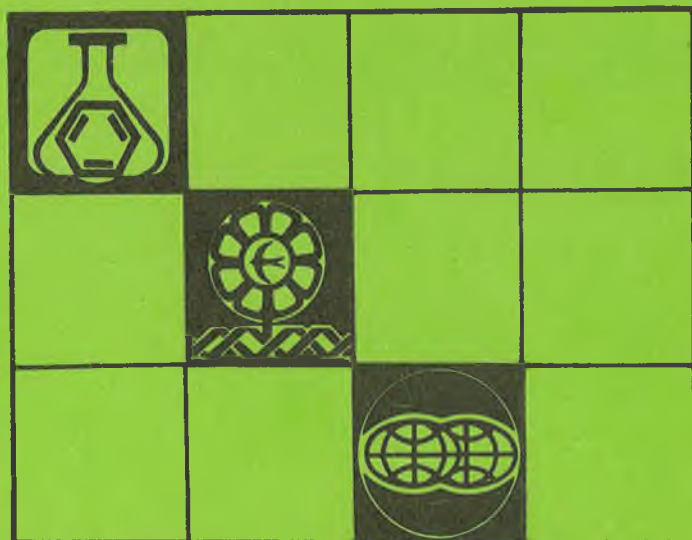
ВЕСТНИК

Белорусского государственного
университета

СЕРИЯ 2

Химия
Биология
География

2'95



СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

<i>Тихонова Л. А., Жук П. П., Полуян А. Ф., Альфер С. А.</i> Физико-химические и электрохимические свойства модифицированного манганита лантана	3
<i>Григорьева И. М., Башмаков И. А., Соловьева Л. В., Тихонова Т. Ф., Капуцкий Ф. Н.</i> Оксид железа, полученный термоконверсией железной соли монокарбонилцеллюлозы, в синтезе феррита цинка	6
<i>Рогач А. Л., Афанасьева Э. М., Шевченко Г. П.</i> Регулирование размеров частиц высокодисперсного серебра при химическом восстановлении ионов Ag^+ в водных растворах	10
<i>Рагойша Г. А.</i> Эффекты самоорганизации в электрохимических реакциях на наноструктурированной поверхности электродов	13
<i>Воробьева Т. Н., Бобровская В. П.</i> Исследование состава и структуры электрохимически осажденных пленок сплава медь-олово	19
<i>Новоторцева И. Г., Гаевская Т. В.</i> Влияние содержания бора на коррозионно-электрохимическое поведение пленок никель-бор	23

БИОЛОГИЯ

<i>Гулис В. И., Стефанович А. И.</i> Новые для Республики Беларусь виды водных гифомицетов	28
<i>Цинкевич В. А., Александрович О. Р.</i> Определитель жесткокрылых семейств <i>Vyrghidae</i> и <i>Limnichidae</i> фауны Беларуси	32
<i>Юрченко Е. О., Дубовик Д. В., Тихомиров В. Н.</i> Новые находки <i>Angelica palustris</i> (Bess.) Hoffm. в Беларуси	36
<i>Бурко Л. Д.</i> Предел прочности диафизов трубчатых костей птиц	39
<i>Кахнович Л. В., Саркисова Е. А.</i> Особенности структуры и функции фотосинтетического аппарата растений ячменя различной потенциальной продуктивности	42
<i>Саук И. Б., Анохина В. С.</i> Сравнительное изучение процессов морфогенеза у культивируемых видов люпина	46
<i>Бибииков Ю. А., Джус М. А., Гирилович И. С.</i> Редкие и исчезающие виды растений Минского района	49

ГЕОГРАФИЯ

<i>Капельщиков Н. А., Новиков Г. В., Шалькевич Ф. Е.</i> Оценка геологической среды при среднемасштабном геоэкологическом картографировании	52
<i>Бежновец Г. Г., Самойленко В. М.</i> Фитопланктон оз. Лукомского — охладителя ТЭС	56
<i>Лопух П. С.</i> Роль процесса стока в развитии водоемов замедленного водообмена	60
<i>Галай Е. И.</i> Влияние природных рассолов на миграцию солей в почвах	64
<i>Якушко О. Ф., Тайбао Ян.</i> Озерный седиментогенез — показатель эволюции водоемов Цинхай-Тибетского нагорья	68

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

<i>Рындевич С. К.</i> Новые для фауны Беларуси виды водных жуков (<i>Coleoptera</i>)	72
--	----

ХРОНИКА

<i>Ермоленко В. А.</i> Черский Иван Деметьевич (к 150-летию со дня рождения)	73
<i>Губин В. Н.</i> Состояние и перспективы геоэкологического картографирования Беларуси: Итоги научно-практической конференции	75

РЕЦЕНЗИИ

<i>Киселев В. Н., Н. П. Иванов, Я. К. Куликов.</i> Экологические проблемы применения калийных удобрений	77
---	----

ВЕСТНИК

Белорусского государственного
университета

НАУЧНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Издается с февраля 1969 года
один раз в четыре месяца

СЕРИЯ 2

**Химия
Биология
География**

2'95

ИЮНЬ



МИНСК
„УНІВЕРСІТЭЦКАЕ”

Главный редактор В. Г. РУДЬ
Ответственный секретарь П. Н. БАРАНОВСКИЙ

Редакционная коллегия серии:

А. И. ЛЕСНИКОВИЧ (ответственный редактор),
С. А. ВОРОБЬЕВА (ответственный секретарь), Р. А. ЖМОЙ-
ДЯК, Ф. Н. КАПУЦКИЙ, В. Н. КИСЕЛЕВ, Л. В. КОЗЛОВ-
СКАЯ, Н. М. КРЮЧКОВА, А. И. КУЛАК, И. К. ЛОПАТИН,
В. А. ПРОКУЛЕВИЧ, Е. М. РАХМАНЬКО, В. В. СЕНЧУК,
(зам. ответственного редактора), Л. С. СТАНИШЕВСКИЙ,
А. В. ТОМАШЕВИЧ, В. М. ШИРОКОВ (зам. ответственного
редактора), О. М. ШАДЫРО, А. С. ШУКАНОВ

ВЕСТНИК БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

Серия 2: Хим. Биол. Геогр. 1995. № 2

Редактор И. А. Лешкевич
Младший редактор Г. М. Добыш
Художественный редактор В. А. Ермоленко
Технический редактор и корректор Г. И. Хмарун

Набор и верстка журнала выполнены на издательско-редакционной системе
«Союз»

Сдано в набор 22.05.95. Подписано в печать 20.06.95. Формат 70×108 1/16.
Бумага офс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 7,0. Усл. кр.-отг. 7,52. Уч.-изд. л. 7,89.
Тираж 1050 экз. Заказ 683. Цена 1200 р.

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

Типография издательства «Белорусский Дом печати».
220013, Минск, пр. Ф. Скорины, 79.

© Вестник Белгосуниверситета, 1995



УДК 541. 133. 537. 312.6

Л. А. ТИХОНОВА, П. П. ЖУК,
А. Ф. ПОЛУЯН, С. А. АЛЬФЕР

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО МАНГАНИТА ЛАНТАНА

Electric and thermophysical properties of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ compounds with additions of 1, 5, 10 and 20 % of $\text{Zr}_{0.88}\text{Y}_{0.12}\text{O}_{1.96}$ solid electrolyte (Z12Y) have been studied in temperature range 300—1100 K. Formation of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and cubic ZrO_2 was established for compositions with more than 5 % of Z12Y maintenance. Manganites conductivity decreasing with increasing of Z12Y contents from 50 to 90 % was established, but the thermal expansion coefficient is not affected ($\sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$). The electrode behaviour has been studied on the border electrode/solid electrolyte by electrode composition and thickness, temperature and oxygen partial pressure conditions changing.

Сложные оксиды редкоземельных элементов LnTO_3 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$, $\text{T} = \text{Mn, Co, Fe, Cr, Ni}$) со структурой перовскита являются перспективными электродными материалами электрохимических устройств с твердыми и жидкими электролитами, а также находят применение в качестве катализаторов [1—6]. Перспективным электродным материалом для электрохимических устройств с кислородионпроводящими твердыми электролитами может быть легированный кальцием или стронцием манганит лантана [7]. Манганит лантана обладает высокой устойчивостью в восстановительной среде (до $P_{\text{O}_2} = 10^{-10,05} \text{ Па}$ при 1273 К) [8]. Частичное легирование кобальтом или никелем модифицированного манганита лантана приводит к появлению значительной кислородионной проводимости (до 10^{-4} См/см при 1000 К) наряду с высокой электронной проводимостью [9—12]. Это значительно увеличивает электрохимическую активность электродов за счет расширения зоны протекания электрохимической реакции на весь объем электродного материала. Аналогичного эффекта можно достичь допированием электрода материалом твердого электролита.

Цель настоящей работы — исследование влияния добавок твердого электролита диоксида циркония на физико-химические и электрохимические свойства модифицированного стронцием манганита лантана.

Материал и методика

Синтез поликристаллических образцов $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+x}$ осуществляли по стандартной керамической технологии из соответствующих оксидов (нитратов) при 1400—1450 К в течение 20—50 ч. К $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{3+x}$ добавляли соответственно 1, 5, 10, и 20 мол. % твердого электролита состава $\text{Zr}_{0.88}\text{Y}_{0.12}\text{O}_{1.96}$ (Z12Y) и тщательно перемешивали. Методом гидравлического прессования (600 МПа) формовали образцы в виде брусков (4х4х30) мм³, которые спекали при 1670—1720 К на воздухе в течение 6—8 ч. Рентгенографические исследования полученных образцов осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение).

Термическое линейное расширение образцов измеряли кварцевым dilatометром ДКВ-5А на воздухе в температурном интервале 300—1100 К при нагревании и охлаждении с постоянной скоростью 3—5 К/мин.

Концентрацию ионов Mn^{4+} (23 % от общего содержания марганца) в образцах состава $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ определяли перманганатометрически.

Электропроводность измеряли 4-зондовым методом на постоянном токе на воздухе в области температур 300—1100 К. Из порошковой фракции исследуемых образцов с размером частиц < 70 мкм готовили специальную пасту на основе нитроцеллюлозной связки и ацетона. Полученную пасту наносили на подложку кислородионпроводящего твердого электролита состава $Zr_{0,82}Y_{0,10}Mg_{0,08}O_{1,87}$ и вжигали на воздухе при температурах 1670—1720 К в течение 4—6 ч. Поверхностная плотность исследуемых слоев варьировалась в пределах 15—60 мг/см². Параметр сопротивления полученных таким образом слоев (ρ/d) был измерен 4-зондовым методом на постоянном токе в интервале температур 300—1100 К. Измерение поляризационного сопротивления этих же электродных слоев проводили на постоянном токе с использованием трехэлектродной схемы и величины перенапряжения до 10 мВ [13]. В качестве противозэлектрода и электрода сравнения использовали платину. Температуру изменяли в пределах 973—1073 К, парциальное давление кислорода — в пределах 10^2 — 10^5 Па.

Относительная погрешность определения электропроводности составляла 2 %, КТР — $(0,01$ — $0,06) \cdot 10^{-6} K^{-1}$, параметра сопротивления слоев — 3 %, поляризационного сопротивления — 5 %.

Результаты и их обсуждение

Рентгенографическое исследование твердого раствора $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ выявило образование перовскитной структуры с ромбоэдрическим искажением и параметрами элементарной ячейки $a = 0,3890$ нм и $\alpha = 90^\circ 21'$. Добавки твердого электролита на основе ZrO_2 начиная с 5 мол. % приводят к появлению на рентгенограммах основных линий не только кубической фазы ZrO_2 (Z12Y), но и фазы пирохлора ($La_2Zr_2O_7$). Легирование 10 и 20 мол. % диоксида циркония увеличивает концентрацию примесных фаз, при этом параметры элементарной ячейки практически не изменяются ($a = 0,3890$ нм, $\alpha = 90^\circ 30'$). Наличие $La_2Zr_2O_7$ в исследуемой системе обусловлено частичным разложением манганита на исходные оксиды при термообработке образцов при 1673—1720 К и взаимодействием La_2O_3 и Z12Y. SrO образует с диоксидом циркония твердый раствор [14].

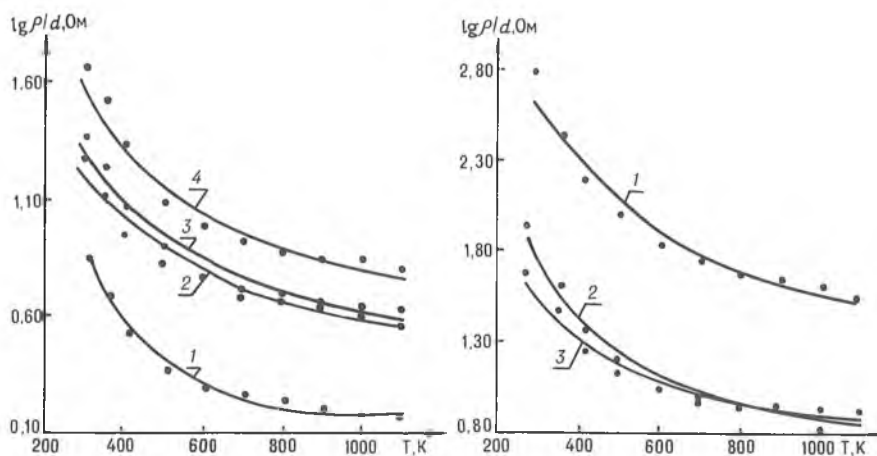


Рис. 1. Зависимость параметра поверхностного сопротивления слоев системы $(1-x) La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3 - (x) Z12Y$, где x — 1(0); 2(1); 3(5); 4(10) мол. %, от температуры при толщине ≈ 50 мг/см²

Рис. 2. Температурная зависимость параметра поверхностного сопротивления слоев состава 80 % ($La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$) — 20 % (Z12Y) при толщине; 1(15); 2(30); 3(50) мг/см²

Изменение относительного удлинения образцов исследуемых составов от температуры показало отсутствие фазовых переходов в области 300—1100 К. Коэффициенты линейного термического расширения (КТР) образцов манганитов практически не зависят от количества легирующей добавки твердого электролита, что обусловлено близостью значений КТР обеих фаз, и составляют $\sim 10^{-5} K^{-1}$.

Введение добавок твердого электролита на основе ZrO_2 уменьшает проводимость объемных образцов $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ на 50—90 %, при этом сохраняется полупроводниковый характер температурной зависимости. Наименьшие значения величины проводимости, равные 110 (1100 К) и 24,6 (298 К) См/см, имели образцы, содержащие 1 мол. % ZrO_2 . Уменьшение проводимости обусловлено наличием более низкопроводящих фаз $La_2Zr_2O_7$ и ZrO_2 . Рассчитанная методом регрессионного анализа энергия активации проводимости увеличивается от 6,9 кДж/моль (для $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$) до 11,3 кДж/моль (для $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3 + 10$ мол. % ZrO_2).

Зависимость концентрации легирующей добавки, температуры и толщины слоя на параметр сопротивления (ρ/d) модифицированного манганита лантана представлена на рис. 1,2. Из рис. 1 видно, что с увеличением содержания ZrO_2 поверхностное сопротивление возрастает. Это обусловлено возрастающим вкладом низкопроводящих фаз на основе ZrO_2 и пирохлора $La_2Zr_2O_7$. Для всех образцов исследуемых составов с увеличением температуры параметр сопротивления уменьшается. При ~500 К на кривых температурной зависимости ρ/d наблюдается излом, обусловленный резким уменьшением проводимости фазы на основе ZrO_2 в низкотемпературной области. С увеличением поверхностной плотности параметр активации слоев уменьшается, и при толщине слоя более 30 мг/см² он практически не изменяется (рис. 2). Величина ρ/d при поверхностной плотности ~50 мг/см² практически полностью определяется свойствами материала электродного слоя. Об этом свидетельствуют близкие значения энергии активации проводимости компактных образцов и электродных слоев модифицированных манганитов.

Поляризационные характеристики электродов на основе модифицированного манганита лантана на твердом электролите

Состав электродов	Поверхностная плотность ρ , мг/см ²	Поляризационное сопротивление $\lg R_p$, Ом см ²			
		923 К	973 К	1023 К	1073 К
$La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$	50	1,14	1,00	0,78	0,51
$La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3 + 1$ мол% ZrO_2	50	2,69	2,77	2,39	2,09
$La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3 + 5$ мол% ZrO_2	50	2,12	1,96	1,78	1,51
$La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3 + 10$ мол% ZrO_2	50	2,41	2,22	2,13	1,81
$La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3 + 20$ мол% ZrO_2	50	2,37	2,16	2,03	1,88
$La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3 + 20$ мол% ZrO_2	30	2,00	1,85	1,73	1,61
$La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3 + 20$ мол% ZrO_2	15	2,46	2,16	2,13	1,81

В таблице обобщены результаты исследований поляризационного сопротивления (R_p) вблизи электродного равновесия для электродных слоев модифицированного манганита лантана в зависимости от состава, толщины слоя, парциального давления кислорода и температуры.

С увеличением концентрации легирующей добавки твердого электролита закономерного изменения поляризационного сопротивления электродов не установлено. Это, видимо, обусловлено недостаточным гомогенным распределением частиц твердого электролита в электродном слое и, следовательно, различными условиями формирования зоны протекания электрохимической реакции. С уменьшением температуры поляризационное сопротивление всех исследуемых электродов закономерно возрастает, что может быть вызвано изменением геометрии трехфазной границы электродной реакции. Увеличение же R_p с уменьшением парциального давления, по-видимому, связано с уменьшением проводимости электродного материала. При низких P_{O_2} наблюдается выход кислорода из решетки манганита, что приводит к его стехиометрии по кислороду и образованию кислородных вакансий, а следовательно, и к увеличению сопротивления манганита лантана.

Как видно из таблицы, в интервале температур 973—1073 К и парциальных давлений кислорода $\lg P_{O_2} = 5 - 2$ Па наименьшие значения величины поляризационного сопротивления имеет состав с 5 мол. % Z12Y. Для этого же состава характерна и наименьшая величина энергии активации поляризации (71,6 кДж/моль).

В исследуемом интервале температур и парциальных давлений кислорода наименьшую величину поляризационного сопротивления имеет образец с толщиной пленки, равной 30 мг/см² (см. таблицу).

Выводы

Установлено наряду с ромбоэдрической перовскитоподобной фазой $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ для составов с ≥ 5 мол. % Z12Y образование фаз пироклора $La_2Zr_2O_7$ и кубического ZrO_2 . Введение добавки оксида циркония уменьшает проводимость манганита на 50—90 % без изменения величины КТР ($\approx 10^{-5} K^{-1}$). Наименьшее значение $\kappa = 24,6$ (298 К) и 110 (1100 К) См/см с энергией активации проводимости 11,3 кДж/моль установлено для состава с 1 мол. % Z12Y. Показано, что величина параметра сопротивления слоев исходного манганита 8,3 Ом (300 К) и 1,4 Ом (1100 К) закономерно увеличивается с ростом добавки на 80—200 %. Плотность слоя более 30 мг/см² практически не влияет на величину ρ/d . Наименьшее значение поляризационного сопротивления при $P_{O_2} = 10^5$ Па и $T = 1073$ К, равное 1,5 Омсм² и $P_{O_2} = 10^2$ Па и $T = 973$ К — 2,1 Омсм², имеет состав с 5 мол. % Z12Y.

1. Rao C. N. R., Subba Rao G. V. // Phys Status Solidi (a). 1970. V. 1 P. 597.
2. Baukal W., Kuhn W., Kleinschmager H., Rohr F.-J. // J. Power Sources. 1976/77. V. 1. N. 1. P. 203.
3. Voorhoeve R. J. H., Johnson D. W., Remick J. P., Gallagner P. K. // Science. 1977. V. 195. N 4281. P. 827.
4. Voorhoeve R. J. H. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1990. V. 32. P. 129.
5. Larsson R., Johansson L. Y. // J. Power Sources. 1990. V. 32. P. 253.
6. Пальгуйев С. В., Гильдерманн В. К., Земцов В. И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. М., 1990. С. 197.
7. Tejucal L. G., Fierro J. L. G. Properties and applications of perovskite-type oxides. New York, 1993. P. 382.
8. Nakamura T., Petzow G., Gauckler L. J. // Mat. Res. Bull. 1979. V. 14. N 5. P. 649.
9. Shuk P., Vecher A., Kharton V., Tichonova L., Wiemhöfer H.-D., Guth U., Göpel W. // Sensors and Actuators. 1993. V. 15/16. P. 401.
10. Shuk P., Tichonova L., Guth U. // Solid State Ionics 1994. V. 68. N 3/4. P. 177.
11. Shuk P., Wiemhöfer H.-D., Tichonova L., Göpel W. // 9th Inter. Conf. Solid State Ionics. Hague (Netherlands), 1993. P. 639.
12. Shuk P., Künstler K., Richter W. et al. // 4th Inter. Symp. on Systems with Fast Ionic Transport. Warszawa (Poland), 1994. P. 19.
13. Hartung R. // Z. phys. Chemie. 1979. B. 260. N 2. S. 259.
14. Yokokawa H., Sakai N., Kawada T., Dokiwa M. // Intern. Symp. Solid Oxide Fuel Cell. Nagoya (Japan), 1989. P. 71.

УДК 661.728.8 + 549.73

И. М. ГРИГОРЬЕВА, И. А. БАШМАКОВ, Л. В. СОЛОВЬЕВА,
Т. Ф. ТИХОНОВА, Ф. Н. КАПУЦКИЙ

ОКСИД ЖЕЛЕЗА, ПОЛУЧЕННЫЙ ТЕРМОКОНВЕРСИЕЙ ЖЕЛЕЗНОЙ СОЛИ МОНОКАРБОКСИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ, В СИНТЕЗЕ ФЕРРИТА ЦИНКА

The synthesis of zinc ferrite with using of ferric oxide received by thermoconversion of ferric salt monocarboxylcellulose has been conducted in this paper. The kinetics of solid-phase reaction of zinc ferrite formation has been calculated. It is shown the high activity of ferric oxide received by thermoconversion of ferric salt monocarboxylcellulose.

Керамическая технология до сих пор остается главной при производстве широкого спектра материалов для электроники, в том числе ферритов [1]. В соответствии с общей формулой $(Me_2O_k)_{m/2}(Fe_2O_3)_n$, где Me

— характеризующий металл, k — его валентность, а m и n — целые числа, основным компонентом при их синтезе является Fe_2O_3 . Свойства Fe_2O_3 и его химическая предыстория оказывают, как следует из [2, 3], влияние на протекание твердофазной реакции ферритообразования.

Нами ранее было показано [4, 5], что металлооксиды, полученные термическим разложением солей монокарбоксилцеллюлозы (МКЦ), обладают субмикронными размерами и высокой активностью в синтезе ряда сложных металлооксидных соединений.

Цель данной работы — определение физико-химических параметров синтеза одного из представителей класса ферритов — феррита цинка — традиционным керамическим методом с использованием металлооксидной шихты, в которую входил бы порошок оксида железа, полученный термическим разложением железной соли МКЦ.

Исходным целлюлозным сырьем для получения МКЦ служили гидратцеллюлозные волокна или хлопчатобумажная ткань. Для удаления замасливателей и авиважных добавок перед проведением окисления целлюлозные материалы подвергались обработке 1,0 %-ным раствором соды при кипячении в течение 2-х ч, после чего тщательно промывались дистиллированной водой и сушились на воздухе.

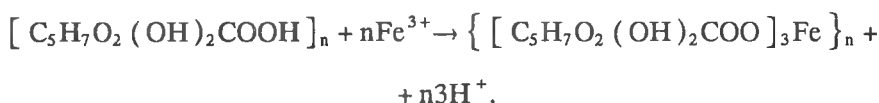
МКЦ получали обработкой целлюлозы раствором оксида азота (IV) в тетрахлориде углерода согласно схеме:



где n — число звеньев в цепи макромолекулы целлюлозы.

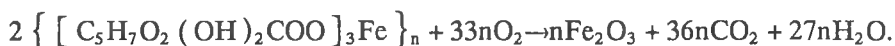
После окисления целлюлозные образцы выдерживались на воздухе для элюирования непрореагировавшего оксида азота (IV), промывались бидистиллированной водой до отсутствия в пробах промывных вод качественной реакции на нитрат-ионы по дифениламину и сушились при 50—60 °С.

Железную солевую форму МКЦ получали путем ионообменного взаимодействия:



Сорбция катионов железа при получении солевой формы МКЦ проводилась, как предложено в [6], из 0,05 М раствора хлорного железа при модуле 1:50 г/мл в течение 24 ч при температуре 20 °С.

Оксид железа получали термоокислением железной соли МКЦ по реакции:



Температура отжига железной соли МКЦ определялась по данным термогравиметрии после завершения основных экзотермических эффектов и потери массы образца. Она составила 350 °С. По результатам рентгеноструктурного анализа продуктом отжига железной формы МКЦ являлся $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Степень чистоты синтезированного оксида железа, определенная с помощью атомного эмиссионного спектрального анализа, была не ниже марки «осч», несмотря на то, что для получения Fe-соли МКЦ использовалась соль FeCl_3 марки «ч» (см. табл. 1). Полученный оксид железа сохранял фактуру целлюлозного материала (ткани, волокна), но при слабом механическом воздействии легко превращался в порошок. Первичные частицы оксида железа имели субмикронные размеры, их удельная поверхность, определенная по методу [7], составляла 13,5 м²/г, тогда как соответствующее значение для промышленного оксида Fe_2O_3 марки «чда» ГОСТ 4173-77, взятого для получения сравнительных данных при проведении синтеза феррита цинка, оказалось равным 5,4 м²/г.*

* Далее промышленный и синтезированный оксиды железа будут обозначаться химическими формулами с добавлением символов «п» и «с» соответственно.

Высокая чистота Fe_2O_3 (с), образующегося при термическом разложении солевых форм МКЦ, связана с избирательностью сорбции данным ионитом катионов железа из раствора при солеобразовании, вследствие чего содержание примесных катионов в полимерной матрице оказывается на один-два порядка меньше, чем в равновесном растворе.

Т а б л и ц а 1

Содержание примесей в образцах оксида железа (III), полученного термическим разложением железной солевой формы МКЦ и хлорида железа (III).

Примесные катионы	Fe_2O_3 из Fe-МКЦ	Fe_2O_3 из FeCl_3
Si	10^{-3}	10^{-2}
Mg	10^{-4}	10^{-2}
Ca	10^{-4}	10^{-3} — 10^{-2}
Al	10^{-4}	10^{-3} — 10^{-2}
Pb	10^{-4}	10^{-2}
Mn	10^{-4}	10^{-3} — 10^{-2}
Cu	10^{-4}	10^{-2}
Ni	10^{-4}	10^{-3} — 10^{-2}
Sn	10^{-4}	10^{-3}
Cr	—	10^{-3} — 10^{-2}
Ba	—	10^{-4} — 10^{-3}
Mo	—	10^{-4}

Полимерная матрица, выполняя роль носителя катионов железа, выступает одновременно в качестве «ультрадиспергатора», формирующегося в процессе ее разложения металлооксида, что в сочетании с низкой температурой синтеза исключает спекание образующихся частиц и их агрегацию. Этими обстоятельствами в конечном итоге определяется высокая дисперсность и удельная поверхность Fe_2O_3 (с) по сравнению с Fe_2O_3 (п).

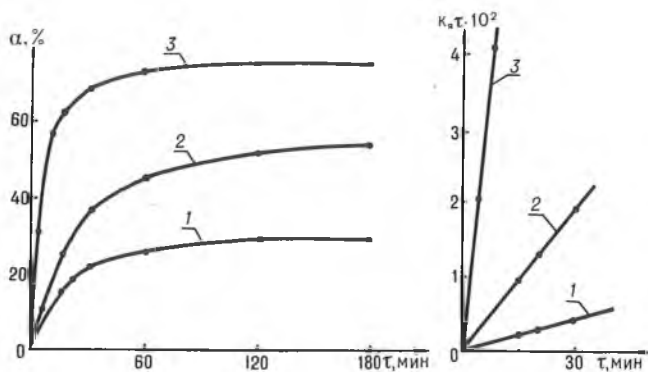
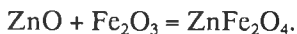


Рис. 1. Изменение степени превращения α смеси Fe_2O_3 (п) — ZnO (п) (1), $[0,1\text{Fe}_2\text{O}_3$ (с) + $0,9\text{Fe}_2\text{O}_3$ (п)] — ZnO (п) (2), Fe_2O_3 (с) — ZnO (п) (3), в зависимости от времени взаимодействия τ при температуре 770°C

Рис. 2. Изменение $\left(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}\right)^2 = k_\alpha \tau$ в зависимости от времени нагревания смеси оксидов железа и цинка при 770°C (обозначения 1, 2, 3 см. на рис. 1)

Химическая активность Fe_2O_3 (с) определялась по протеканию твердофазной реакции образования феррита цинка:



Методика синтеза феррита цинка состояла в следующем: порошки оксидов цинка и железа, взятые в соотношении, необходимом для получения феррита цинка, гомогенизировались при перемешивании в агатовой ступке, прессовались в таблетки при давлении 200 кгс/см^2 и отжигались в определенном температурно-временном режиме. Степень превращения α смеси $\text{ZnO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ в ZnFe_2O_4 определялась по количеству непрореагировавшего ZnO и рассчитывалась по формуле:

$$\alpha = 1 - (m_1 - m_2)/0,34 \cdot m_1,$$

где m_1 и m_2 — массы смеси до и после растворения в NH_4Cl соответственно. Растворение ZnO проводилось в 15 %-ном водном растворе NH_4Cl .

На рис. 1 приведены кинетические кривые образования феррита цинка с использованием смеси Fe_2O_3 (п) — ZnO (п) (кривая 1) и смесей, в которых частично или полностью заменен один из компонентов, в частности Fe_2O_3 (п) на Fe_2O_3 (с) (кривые 2 и 3).

Математическая обработка представленных на рис. 1 данных проведена с использованием уравнения Яндера, описывающего твердофазные реакции, лимитируемые диффузионными процессами. Как следует из рис. 2, при степенях превращения от 0 до 0,6 кинетические кривые представляют собой прямые линии. Константы скорости, определенные по тангенсу угла наклона прямой для каждой из смесей, приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Значения констант скорости образования феррита цинка

Состав смеси	Константа скорости, $\text{к} \cdot 10^{-3}, \text{мин}^{-1}$
1. Fe_2O_3 (п) — ZnO (п)	0,2
2. $[0,1\text{Fe}_2\text{O}_3$ (с) + $0,9\text{Fe}_2\text{O}_3$ (п)] — ZnO (п)	0,7
3. Fe_2O_3 (с) — ZnO (п)	4,8

Как видно из табл. 2 замена в смеси Fe_2O_3 (п) — ZnO (п) Fe_2O_3 (п) на Fe_2O_3 (с) приводит к существенному увеличению константы скорости реакции образования феррита цинка. Если для смеси 1 константа скорости составляет только $0,2 \cdot 10^{-3}$, то для смеси 3, состоящей из Fe_2O_3 (с) — ZnO (п), $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Замена в той же смеси ZnO (п) на ZnO (с) не приводит к заметному изменению константы скорости реакции. В этом случае константа скорости образования феррита цинка остается того же порядка, что и для Fe_2O_3 (п) — ZnO (п). Полученные результаты, очевидно, связаны с тем фактом, что из-за большей подвижности оксида цинка и отсутствия заметной растворимости Fe_2O_3 в ZnO имеет место односторонняя диффузия ионов цинка в фазу Fe_2O_3 с образованием феррита цинка на поверхности частичек Fe_2O_3 [8]. Вследствие этого величина поверхности частиц Fe_2O_3 будет определять степень превращения и константу скорости реакции.

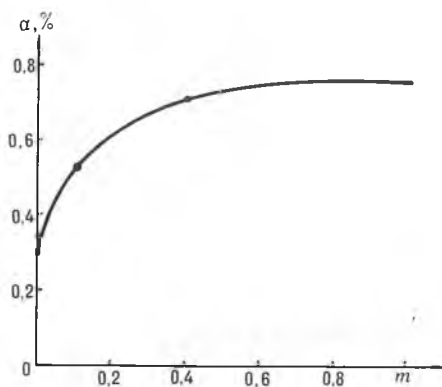


Рис. 3. Зависимость степени превращения α смеси $[m\text{Fe}_2\text{O}_3$ (с) + $(1 - m) \times \text{Fe}_2\text{O}_3$ (п)] — ZnO (п) в феррит цинка от содержания m (мол. доля) Fe_2O_3 (с).

Дисперсность частиц ZnO и величина их удельной поверхности не оказывают заметного влияния на скорость реакции образования $ZnFe_2O_4$, так как по [9] перенос ZnO в реакционную зону может происходить за счет транспорта его через газовую фазу. Летучесть же оксида цинка будет мало зависеть от его дисперсности и определяться главным образом температурой.

Дальнейшие исследования показали, что для увеличения степени превращения и скорости ферритообразования в смеси Fe_2O_3 (п) — ZnO (п) достаточно проводить частичную замену Fe_2O_3 (п) на Fe_2O_3 (с) (см. табл. 2 и рис. 3). Например, смесь 2 состава $[0,1Fe_2O_3$ (с) + $0,9Fe_2O_3$ (п)] — ZnO (п) при прочих равных условиях, по сравнению с составом Fe_2O_3 (п) — ZnO (п), уже имеет степень превращения в фазу $ZnFe_2O_4$ в 1,8 раза выше. Для состава $[0,35 \div 0,45 Fe_2O_3$ (с) + $0,55 \div 0,65 Fe_2O_3$ (п)] — ZnO (п) ее значение близко к тому, которое достигается для системы Fe_2O_3 (с) — ZnO (п) в выбранных условиях синтеза. Известно [10], что наряду с переносом оксида цинка через газовую фазу и конденсацией его на поверхности Fe_2O_3 перемещение реагирующих компонентов в реакционную зону может происходить также через кристаллическую решетку феррита цинка. Поэтому отмеченное нами повышение степени превращения и константы скорости реакции ферритообразования в системе $[mFe_2O_3$ (с) + $(1-m)Fe_2O_3$ (п)] — Zn (п) может быть объяснено тем, что ускоренное образование в начальный момент реакции фазы $ZnFe_2O_4$ за счет взаимодействия Fe_2O_3 (с) с ZnO (п) приводит к вовлечению в реакционную зону по механизму [10] дополнительных количеств реагирующих компонентов.

Таким образом, проведенные исследования показывают высокую активность оксида железа, синтезированного из железной соли МКЦ, в реакции образования феррита цинка и возможность получения хорошо спекающейся шихты из промышленных оксидов Fe_2O_3 и ZnO при частичной замене Fe_2O_3 (п) на Fe_2O_3 (с).

1. Левин Б. Е., Третьяков Ю. Д., Летюк Л. М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. М., 1979.
2. Fresh D. L. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 10. P. 3198.
3. Esomatos G., Glevenger F. // J. Amer. Ceram. Soc. 1960. V. 43. № 1. P. 48.
4. Башмаков И. А., Калинин Ю. В., Платон В. В. и др. // Неорган. материалы. 1992. Т. 28. № 3. С. 554.
5. Капущкий Ф. Н., Башмаков И. А., Капустян И. М. и др. // Вестн АН БССР. Сер. хим. наук. 1991. № 2. С. 22.
6. Ермоленко И. Н., Сафонова А. М. // Там же. 1975. № 5. С. 25.
7. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А. В. Киселева, В. П. Древинга. М., 1973.
8. Паньков В. В., Башкиров Л. А., Саксонов Ю. Г. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14. № 5. С. 922.
9. Schnitt G., Reinert P. // Z. anorg. allgem. Chem. 1973. V. 398. P. 42.
10. Башкиров Л. А., Паньков В. В. Механизм и кинетика образования ферритов. Мн., 1988.

УДК 541.182

А. Л. РОГАЧ, З. М. АФАНАСЬЕВА, Г. П. ШЕВЧЕНКО

РЕГУЛИРОВАНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО СЕРЕБРА ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ИОНОВ Ag^+ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Silver particles size regulation in the range 3—40 nm during chemical reduction of Ag^+ ions in aqueous solutions has been achieved by variation of Ag^+ concentration and reducer nature (sodium borohydride, glucose, formaldehyde). Polymer films contained silver particles with different size distribution can be used for the small silver particles spectral and colour properties investigation.

Водные коллоидные растворы и пленки, содержащие частицы высокодисперсного серебра, исследовались достаточно широко, однако интерес к ним, в том числе и как к модельным объектам оптических исследований, не ослабевает. Оптические свойства частиц высокодисперсного серебра определяются характером распределения по размерам,

формой, химическим составом поверхности частиц. Развитый аппарат теории оптических свойств металлов [1] в совокупности с большим количеством экспериментальных данных по оптическим постоянным серебра позволяет использовать коллоидные растворы и полимерные пленки, содержащие частицы высокодисперсного серебра, в качестве объекта для различного рода оптических исследований, связанных с моделированием влияния размеров, формы, состава частиц металла на их оптические свойства.

Цель данной работы — выявить возможности и условия регулирования размеров ультрадисперсных частиц серебра, в частности формирования частиц с возможно более узким распределением по размерам, при химическом восстановлении ионов Ag^+ из водных растворов. Регулирование размеров частиц серебра достигалось варьированием концентрации ионов серебра и природы восстановителя.

Поливом золей серебра, содержащих полимерное связующее — поливиниловый спирт (ПВС), на стеклянные подложки были получены пленки ПВС с распределенными в них частицами высокодисперсного серебра. Такие системы могут быть использованы в качестве объектов исследования спектральных и колористических свойств малых серебряных частиц, в том числе в области размеров, когда оптические постоянные частиц становятся размернозависимыми.

Золи высокодисперсного серебра получали путем приливания по каплям водных растворов восстановителей (10^{-2} моль/л, pH 12) к интенсивно перемешиваемым растворам AgNO_3 , содержащим 5 % ПВС, в объемном соотношении 1:1. Использовались растворы AgNO_3 с концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$, 10^{-3} и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. После образования устойчивых золей серебра растворы лили на стеклянные подложки, предварительно подсушенные 1 % ПВС, и сушили при комнатной температуре.

Полученные таким образом пленки ПВС, содержащие частицы высокодисперсного серебра, исследовались с применением методов оптической спектроскопии и электронной микроскопии. Спектры поглощения пленок в видимой области спектра снимали на спектрофотометре «UV-VIS SPECORD-M40». Образцы для электронной микроскопии готовили, помещая каплю золя серебра на медную сетку, покрытую пленкой коллодия, с последующим напылением углеродной пленки.

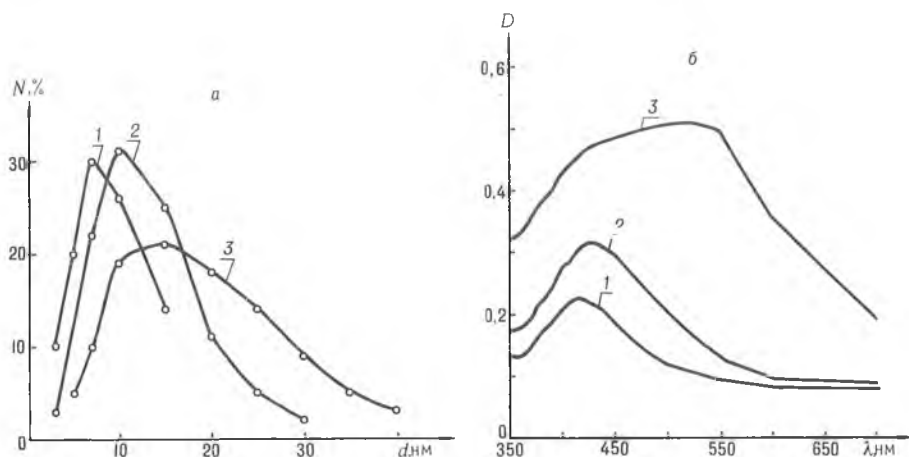


Рис. 1. Распределение по размерам (а) и спектры поглощения (б) в пленке ПВС частиц серебра, полученных восстановлением борогидридом NaBH_4 (10^{-2} моль/л) водных растворов AgNO_3 :
1— $2 \cdot 10^{-4}$; 2— 10^{-3} ; 3— $5 \cdot 10^{-3}$

Исходя из соображений термодинамики, для получения в объеме раствора частиц высокодисперсного металла при химическом восстановлении ионов последнего следует использовать избыток активного восстановителя, редокс-потенциал которого возможно более отрицателен по сравнению с редокс-потенциалом системы Me^{n+}/Me . В качестве восста-

новителей были использованы борогидрид NaBH_4 , формальдегид и глюкоза.

После добавления раствора-восстановителя первоначально прозрачный раствор нитрата серебра приобретал, в зависимости от концентрации AgNO_3 , окраску от лимонно-желтой до красно-коричневой, обусловленную образованием частиц Ag разных размеров. Распределение образующихся при восстановлении борогидридом NaBH_4 коллоидных частиц Ag по размерам в зависимости от исходной концентрации Ag^+ представлено на рис. 1,а. Возрастание концентрации ионов серебра в растворе приводит к увеличению размеров образующихся при восстановлении коллоидных частиц серебра и уширению их распределения в область больших размеров. В спектрах поглощения полимерных пленок (рис. 1,б) по мере возрастания исходной концентрации ионов серебра наблюдается смещение максимума полосы поглощения частиц серебра в длинноволновую область. Уширение полосы поглощения коррелирует с возрастанием степени полидисперсности частиц золей. Аналогичные явления наблюдались при варьировании концентрации растворов формальдегида и глюкозы.

От концентрации ионов серебра, таким образом, зависят размеры частиц серебра в золях и полимерных пленках (3—40 нм), что приводит к существенным изменениям оптических спектров исследуемых систем.

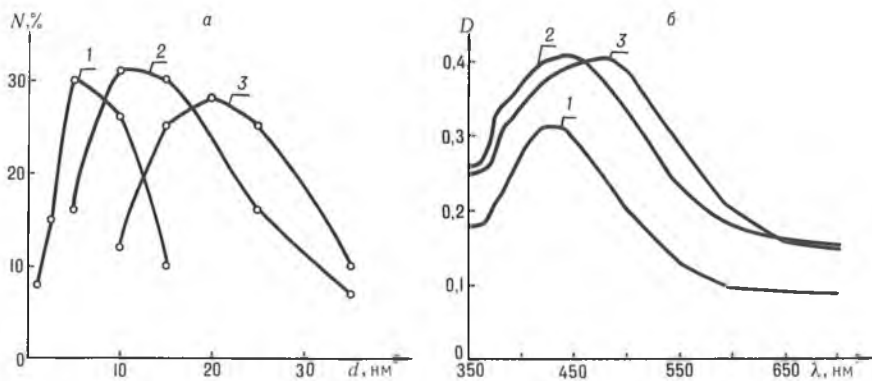


Рис. 2. Распределение по размерам (а) и спектры поглощения (б) в пленке ПВС частиц серебра, полученных восстановлением водных растворов AgNO_3 (10^{-3} моль/л) следующими восстановителями (10^{-2} моль/л):
1 — NaBH_4 ; 2 — глюкозой; 3 — формальдегидом

На рис. 2,а представлено распределение по размерам частиц Ag золей, полученных путем приливания растворов борогидрида NaBH_4 , глюкозы и формальдегида в раствор AgNO_3 (10^{-3} моль/л). Спектры поглощения соответствующих полимерных пленок представлены на рис. 2,б. Наименьший размер образующихся частиц серебра достигается при использовании в качестве восстановителя борогидрида натрия. В этом случае золи серебра характеризуются высокой степенью монодисперсности частиц. Данные электронной микроскопии согласуются с данными оптической спектроскопии и указывают, в соответствии с теорией оптических свойств металлов, на длинноволновое смещение полосы поглощения частиц серебра с возрастанием их размера. Наличие слабо выраженной дополнительной полосы поглощения частиц в области 380—390 нм может быть обусловлено вкладом поглощения второй поверхностной моды частиц серебра [1].

Для формирования возможно более высокодисперсных частиц необходимо использовать восстановитель с наиболее отрицательным редокс-потенциалом — борогидрид NaBH_4 [2]. При этом создаются благоприятные условия для появления в объеме раствора на начальной стадии восстановления значительного числа зародышей металлической фазы. Кроме того, по данным [3], борогидрид натрия как восстановитель в значительной степени чувствителен к состоянию поверхности растущих серебряных частиц. Ингибирование поверхности частиц по отношению к реакции автокаталитического восстановления на них ионов Ag^+ боро-

гидридом приводит к завершению реакции восстановления на стадии образования достаточно малых частиц Ag. О прекращении реакции восстановления свидетельствует и тот факт, что частицы Ag, получаемые при использовании NaBH_4 , характеризуются узким распределением по размерам.

Глюкоза и формальдегид в качестве восстановителей позволяют получать частицы серебра больших размеров, чем в случае NaBH_4 (рис. 2,а), полоса поглощения этих частиц расположена в длинноволновой части спектра. При этом существенное влияние на характер спектров поглощения оказывает распределение формирующихся частиц серебра по размерам, которое при восстановлении ионов Ag^+ глюкозой и формальдегидом смещается в область больших размеров.

Исследование показало, что варьированием концентрации ионов Ag^+ и природы восстановителя можно регулировать размеры частиц серебра, образующихся при химическом восстановлении ионов Ag^+ в водных растворах, в пределах 3—40 нм. С целью получения меньших по размеру частиц, для которых можно ожидать проявления квантоворазмерных эффектов, целесообразно использовать метод восстановления борогидридом натрия ионов серебра непосредственно в полимерной пленке [4]. Регулирование размеров частиц серебра, полученных с использованием активных восстановителей в полимерных пленках, можно осуществлять доразмачиванием частиц с использованием реакций химического осаждения серебра.

1. Б о р е н К., Х а ф м е н Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М., 1986.
2. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В. В. Свиридова и др. Мн., 1987.
3. Л е в ч у к Г. А. Исследование каталитических свойств серебра в рекациях, используемых при бессеребряном проявлении фотографических слоев: Дисс. ...канд. хим. наук. Мн., 1981.
4. Р о г а ч А. Л., Х в а л ю к В. Н., Г у р и н В. С. // Коллоид. журн. 1994. Т. 56. № 2. С. 276.

УДК 541.138:541.183

Г. А. РАГОЙША

ЭФФЕКТЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ НА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДОВ

Anodic oxidation of multielectron reducers (formaldehyde, H_2PO_2^- -ions, etc.) on the nanostructures formed as a result of spontaneous transformations of the nonequilibrium metal nanophase proceeds with the self-ordering phenomena (periodic oscillations of the potential, bistability, etc.). A model based on the experimental results provides computer simulations of the nonlinear phenomena. The application of the self-ordering in the nanostructured electrochemical systems has been suggested to ensure efficient information processing with chemical reactions in «molecular» devices.

Нелинейные явления, связанные с самоорганизацией в электрохимических системах, — бистабильность, периодические, квазипериодические и детерминированные хаотические колебания электрического тока или потенциала электрода — наблюдались во многих электрохимических реакциях [1—7]. Системы с электрохимическими колебаниями привлекают внимание исследователей в первую очередь как модели, позволяющие в довольно простых экспериментальных условиях изучать особенности самоорганизации, реализуемой на молекулярном уровне.

Обычно генерация электрохимических колебаний происходит в результате образования и разрушения диэлектрических слоев на поверхности электрода [6, 7]. Образование диэлектрического слоя в ходе электрохимической реакции приводит к увеличению сопротивления в электрической цепи, а его разрушение — к уменьшению, что проявляется соответственно в уменьшении и увеличении тока при постоянном потенциале электрода. Данный метод формирования обратных связей, обуславливающих эффекты самоорганизации, однако, существенно ограничивает скорость отклика на внешние воздействия, а математическое

описание соответствующих процессов представляет значительную трудность из-за сложностей расчетов скоростей роста и разрушения пленок.

Более эффективен метод формирования обратных связей, основанный на создании на поверхности электрода наноструктур, для которых характерна сложная зависимость каталитической активности от потенциала [8, 9]. В системах, содержащих в растворе компоненты, способные подвергаться селективным электрохимическим превращениям на активированных наноструктурах, активные центры на поверхности электрода выполняют роль шлюзов, регулирующих электронный обмен между электродом и раствором. Благодаря электрохимическим эффектам активации и дезактивации наноструктур, величина электрического тока не определяется однозначно величиной потенциала. При этом могут реализовываться различные необычные режимы процессов, характерные для нелинейной динамики, — мультистабильность, колебания и т. п. [8, 10]. Управление электрохимическими реакциями в системах этого типа не требует больших затрат энергии, а процессы переключения из активного состояния наноструктур в пассивное и обратно осуществляются значительно быстрее, чем рост и разрушение диэлектрических пленок на поверхности металлических электродов. Поэтому эффекты самоорганизации в наноструктурированных электрохимических системах могут представлять интерес не только как модельный объект, но и как основа для разработок новых типов приборов, использующих в своей работе элементы самоорганизации.

В данной работе на примере результатов экспериментального исследования и компьютерного моделирования эффектов самоорганизации, стимулируемых постоянным анодным током в присутствии необратимо окисляющихся восстановителей на поверхности агрегатов кластеров, рассматриваются возможности управления сложным поведением наноструктурированных электрохимических систем.

В предыдущих работах [9, 11] нами было показано, что в результате неравновесного восстановления ионов металлов на поверхности неметаллических электродов при выполнении ряда условий могут формироваться устойчивые наноструктуры из кластеров и малых частиц металлов, характеризующиеся необычными электронными и каталитическими свойствами. Атомы металла в этих наноструктурах обладают избыточной энергией по сравнению с равновесным состоянием, а их поверхностные слои частично окислены, причем в ходе электрохимических реакций, катализируемых наноструктурами, соотношение атомов в окисленном и восстановленном состояниях может изменяться, что влечет за собой существенные изменения активности и ее зависимости от потенциала при анодных электрохимических превращениях растворенного субстрата. Указанный эффект был использован для проведения электрохимических реакций в режиме самоорганизации, характеризующемся генерацией сложных неперiodических или периодических колебаний потенциала с амплитудой 0,5 В и более при постоянной величине тока 10^{-7} — 10^{-6} А·см⁻² [8, 10].

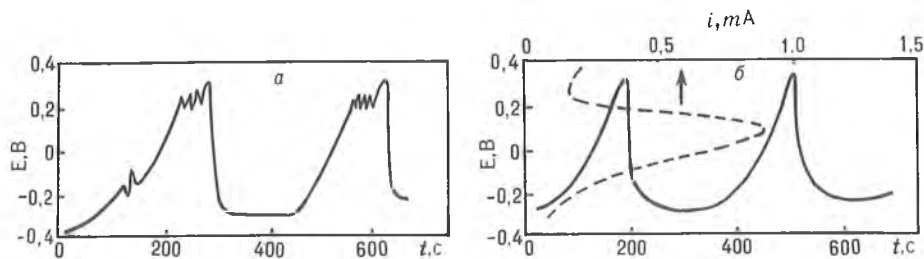


Рис. 1. Типичные колебания потенциала стеклогуглеродного электрода модифицированного Ag-наноструктурами; 0,1 М CH_2O , 0,1 М NaOH , гальваностатические условия; а — исходные наноструктуры, свойства которых рассмотрены в работе [9], б — те же наноструктуры после разрушения в них фракций с потенциалом окисления, меньшим 0,3 В (х.с.э.). Пунктирной линией показана потенциодинамическая вольтамперограмма

На рис. 1 показаны типичные колебания потенциала при анодном окислении формальдегида в гальваностатических условиях на Ag-нано-

структурах, сформированных на поверхности стеклоглеродного электрода, на рис. 1,а наноструктуры сформированы из фрагментов, различающихся по потенциалам окисления Ag, а на рис. 1,б — наноструктуры, однородные по потенциалам окисления составляющих их фрагментов (условия получения структур обоих типов и данные по потенциалам окисления приведены в работах [8, 12], значения потенциала измерены относительно хлорсеребряного электрода). Энергетически однородным наноструктурам соответствуют простые периодические колебания, а неоднородным — сложные колебания, содержащие низкочастотные и высокочастотные составляющие.

Пунктирной линией на рис. 1,б представлена потенциодинамическая вольтамперограмма, характеризующая зависимость скорости анодного окисления формальдегида на Ag-наноструктурах от потенциала. Каталитическая активность Ag-наноструктур максимальна при потенциалах, несколько меньших потенциала окисления образующих их малых частиц Ag. Как показано в работах [8, 9], экстремальный тип зависимости активности от потенциала характерен для неравновесных наноструктур и не наблюдается при анодном окислении формальдегида на частицах равновесной фазы Ag, которые не способны катализировать данную реакцию в периодическом режиме.

Поскольку в области максимума активности серебро находится на поверхности наноструктур как в восстановленном, так и в окисленном состоянии [11, 12], будем полагать, что в специфичном для наноструктур механизме анодного окисления формальдегида требуется одновременное участие Ag(0) и Ag(1). Для большей конкретности при проведении расчетов предположим, что активный центр Y образуется одним атомом X (Ag в состоянии (0)) и одним атомом Z (Ag в состоянии (1)), а специфичная для наноструктур анодная реакция, протекающая на центре Y, сопровождается регенерацией частиц X. При этом окисляющаяся частица P сначала отдает один электрон активному центру Y, восстанавливая его, а образующийся неустойчивый продукт сразу же отдает еще один электрон электроду, превращаясь в устойчивый продукт анодного окисления (для получения устойчивых продуктов молекула формальдегида или ее электроактивная форма в щелочной среде — анион CH_2OON^- — должны потерять два электрона). При более высоких потенциалах анодная реакция протекает по обычному механизму (образование формиат-иона и водорода [13]), причем часть образующегося водорода взаимодействует с Ag(1). Кроме того, Ag(1) может автокаталитически восстанавливаться формальдегидом. Таким образом, получим следующую совокупность химических и электрохимических реакций и соответствующую ей систему дифференциальных уравнений, характеризующих скорости реакций:



$$dx/dt = -2k_1x^2 + 2k_4py + k_5pxz + 2k_6y + k_8zq, \quad (9)$$

$$dy/dt = k_1x^2 - k_2y + k_3z^2 - k_4py - k_6y, \quad (10)$$

$$dz/dt = 2k_2y - 2k_3z^2 - k_5pxz - k_8zq, \quad (11)$$

$$dq/dt = k_7 p - k_8 z q, \quad (12)$$

$$i/F = k_1 x^2 + k_2 y - k_3 z^2 + k_4 p y - k_6 y + k_7 p, \quad (13)$$

$$k_1 = k_1^0 \exp [k (E - E_1)], \quad (14)$$

$$k_2 = k_2^0 \exp [k (E - E_2)], \quad (15)$$

$$k_3 = k_3^0 \exp [k (E_2 - E)], \quad (16)$$

$$k_6 = k_6^0 \exp [k (E_1 - E)], \quad (17)$$

$$k_7 = k_7^0 \exp [k (E - E_7)]. \quad (18)$$

Уравнение (13) характеризует зависимость скоростей электрохимических стадий от величины плотности тока, а уравнения (14)–(18) — зависимость коэффициентов скоростей соответствующих реакций от потенциала электрода (индекс в обозначении констант соответствует номеру уравнения реакции).

После преобразования уравнений (9)–(18) к форме Коши исследование поведения динамической системы во времени проводилось путем численного решения системы дифференциальных уравнений методом Рунге — Кутты четвертого порядка.

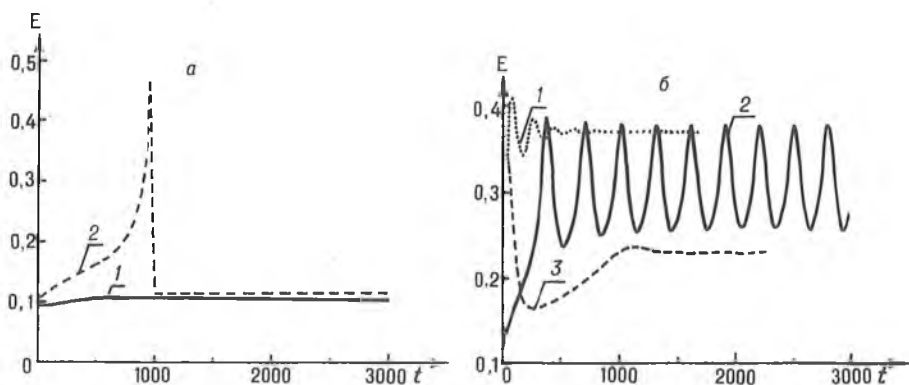


Рис. 2. Влияние изменения величины тока (а) и коэффициента скорости реакции (5) (б) на характер зависимости потенциала электрода от времени; $i^{(1)} : i^{(2)} = 3:4$; $k_5^{(1)} : k_5^{(2)} : k_5^{(3)} = 1:2:6$

На рис. 2,а показан эффект генерации колебаний потенциала при увеличении в компьютерном эксперименте анодного тока свыше пороговой величины, соответствующей стационарному процессу, а на рис. 2,б — колебания потенциала при разных значениях коэффициента скорости автокаталитической стадии реакции. На рис. 3 представлены аналогичные результаты расчетов при разных значениях коэффициента k_7^0 скорости стадии (7), соответствующей обычному механизму анодной реакции (увеличение k_7^0 в компьютерном эксперименте соответствует увеличению содержания равновесной фазы Ag в наноструктурах на поверхности электрода).

Высокая скорость анодных превращений, протекающих по обычному механизму, может быть причиной перехода от предельного цикла к фокусу на фазовой диаграмме процесса (рис. 3), что проявляется в затухании колебаний в присутствии частиц равновесной фазы Ag.

Для поддержания периодического режима генерации колебаний коэффициент скорости автокаталитической реакции, как видно из рис. 2,б, должен находиться в определенном интервале значений. Колебания затухают как при очень высокой, так и при малой скорости данной стадии. Вероятно, поэтому не все восстановители, формально удовлетво-

ряющие схеме реакций (1) — (8), могут анодно окисляться на Ag-наноструктурах в устойчивом периодическом режиме. Например, в реакции анодного окисления BH_4^- -ионов мы наблюдали лишь неустойчивые неперiodические колебания.

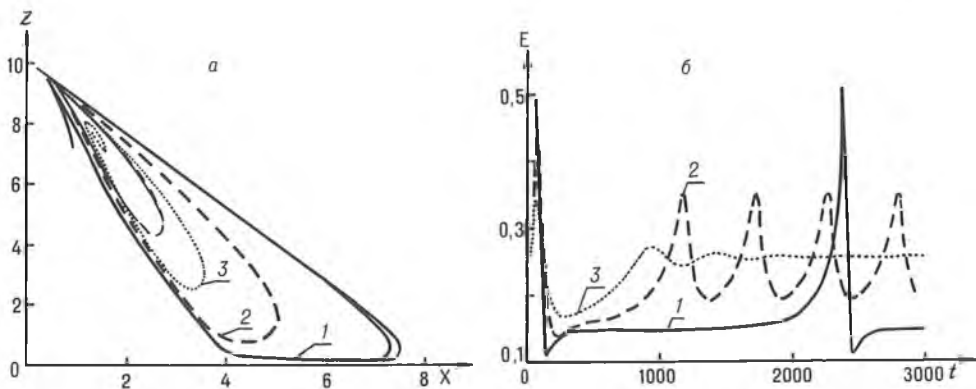


Рис. 3. Влияние изменения величины коэффициента скорости реакции k_7 на характер фазовых траекторий (а) и зависимости потенциала электрода от времени (б); $k_7^{(1)}:k_7^{(2)}:k_7^{(3)} = 3:7:10$

Для проявления эффектов самоорганизации в рассмотренном выше случае требуется внешняя стимуляция определенной интенсивности (ток должен превышать небольшую пороговую величину, которая в экспериментальных условиях обычно равна 10^{-8} — 10^{-7} А·см $^{-2}$). Однако в неравновесных системах, способных к спонтанным изменениям, данное условие не является обязательным. Например, химическое модифицирование рассмотренных выше Ag-наноструктур позволяет сделать их бистабильными в отсутствие внешнего тока. Для этого в Ag-наноструктуры можно ввести небольшое количество Pd и использовать в качестве химического источника энергии раствор, содержащий H_2PO_2^- -ионы [8, 12].

На рис. 4 пунктирной линией обозначены типичные колебания потенциала в данной системе при пропускании через нее небольшого ($\sim 10^{-6}$ А·см $^{-2}$) постоянного тока, а сплошными линиями — кривые, характеризующие спонтанное изменение потенциала после отключения внешней потенциостатической поляризации при разных значениях потенциала. Как видно из рисунка, в отсутствие внешней поляризации система стремится перейти в одно из двух имеющихся устойчивых состояний, причем выбор устойчивого состояния происходит необычным образом. Значение потенциала E_1 соответствует аттрактору, к которому при $t \rightarrow \infty$ «притягиваются» траектории релаксационных процессов в тех случаях, когда исходное значение потенциала мало отличается от E_1 , а при остальных исходных значениях потенциала система спонтанно переходит в состояние с потенциалом E_2 , даже если при этом необходимо «проскочить» состояние E_1 . Такой необычный характер релаксационных процессов в отсутствие внешнего тока обусловлен динамической природой устойчивых состояний системы. Потенциал E_2 поддерживается за счет разложения H_2PO_2^- -ионов, катализируемого Ag — Pd-нано-

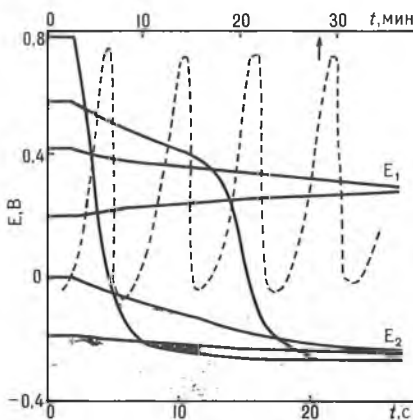


Рис. 4. Кривые релаксации потенциала после отключения внешней поляризации при разных исходных значениях потенциала (сплошные линии) и колебания потенциала в гальваностатических условиях (пунктир); электрод — пленки SnO_2 , модифицированные Ag — Pd-наноструктурами; электролит — 0,1 М NaH_2PO_2

структурами. Переключение наноструктур в неактивное состояние приводит к тому, что потенциалопределяющими становятся следующие реакции:



При этом потенциал электрода принимает значение, соответствующее $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ в наноструктурированной системе.

При высоких значениях потенциала неактивное состояние Ag — Pd наноструктур неустойчиво, благодаря реакциям, аналогичным реакциям (7), (8) в рассмотренной системе (неустойчивые промежуточные продукты анодного окисления H_2PO_2^- -ионов активируют наноструктуры в результате взаимодействия с поверхностными соединениями Pd(II)), а при низких исходных значениях потенциала активирование наноструктур происходит за счет катодного восстановления Pd(II).

Изменение активности наноструктур с помощью управляющих внешних воздействий позволяет осуществлять выбор между несколькими возможными вариантами поведения электрохимической системы. Благодаря эффектам самоорганизации поведение систем с рассмотренными выше свойствами не может быть произвольным. Например, потенциал электрода в последнем примере может принимать значения E_1 , E_2 или изменяться периодически в определенных пределах. Другие состояния данной неравновесной системы неустойчивы.

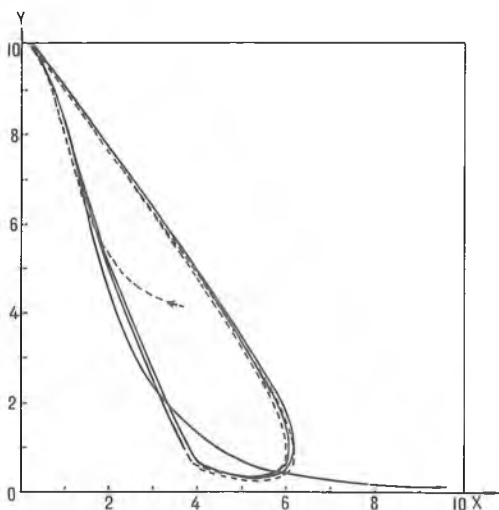


Рис. 5. Влияние начальных условий на эволюцию динамической системы, описываемой уравнениями (9) — (18)

Ограничение разрешенных типов поведения наноструктурированной системы, обусловленное эффектами самоорганизации, проявляется и в ее способности «забывать» начальные условия в ходе процесса. На рис. 5 показаны типичные фазовые траектории, соответствующие колебательным реакциям, протекающим при постоянном токе в системе, описываемой уравнениями (9) — (18). Как видно из рисунка, изменение начальных условий в данном случае приводит к изменению лишь участка фазовой траектории. В ходе процесса характеризующая его фазовая траектория «притягивается» к аттрактору, которым в данном случае является предельный цикл. Поведение системы определяется

этим аттрактором и не зависит от начальных значений переменных динамической системы.

Таким образом, химическое взаимодействие анодно окисляемых частиц с активными центрами, содержащими Ag(1) и Ag(0), на поверхности наноструктур и последующая инжекция электрона в электрод неустойчивым продуктом реакции могут быть причиной нелинейных явлений, связанных с самоорганизацией, в частности периодических колебаний потенциала при постоянной величине анодного тока. Вследствие самоорганизации некоторые из динамических состояний наноструктурированной электрохимической системы приобретают повышенную устойчивость, а другие становятся неустойчивыми. При этом переход в устойчивые состояния в значительном интервале изменения начальных условий (концентраций реагентов) не зависит от начальных условий и определяется лишь параметрами системы: величиной тока, константами скоростей реакций.

Рассмотренные ограничения допустимых вариантов поведения самоорганизующихся систем могут оказаться очень полезными при разработке различных «молекулярных» приборов, прежде всего устройств, реализующих функции обработки информации с использованием химических реакций. Попытки создания устройств такого типа, например имитирующих функции информационных систем живых организмов, обычно малоэффективны из-за того, что модели, в отличие от живых объектов, не обладают способностью к самоорганизации. Эффекты самоорганизации при этом не обязательно необходимы для реализации самой имитируемой функции. В живой природе механизмы самоорганизации чаще всего используются для обеспечения устойчивости относительно простых процессов, которые в принципе могли бы протекать и в неорганизованной среде. Химическим реакциям, используемым в качестве средств передачи информации, однако, присущ высокий уровень шумов [14]. Поэтому для эффективной реализации даже несложных функций за счет химических превращений небольших количеств реагентов необходимо не только создать благоприятные условия для протекания реакций, но и предотвратить нежелательные процессы. Универсальным методом решения этой задачи является использование механизмов самоорганизации, которые, как уже было сказано, позволяют, с одной стороны, дискретизировать поведение систем, с другой стороны — уменьшить чувствительность к изменениям начальных условий и таким образом исключить нежелательные изменения в процессе функционирования системы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Международного научного фонда (грант № RWS000).

1. Shell M., Albahadily F. N., Safar J., Xu Y. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 4806.
2. Nachkar M., Beden B., Lamy C. // J. Electroanal. Chem. 1990. V. 287. P. 81.
3. Fetner N., Hudson J. L. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 6506.
4. Markovic N., Ross P. N. // Ibid. 1993. V. 97. P. 9771.
5. Gu Z. H., Chen J., Olivier A., Fahidy T. Z. // J. Electrochem. Soc. 1993. V. 140. P. 408.
6. Li W., Nobe K., Pearlstein A. J. // Ibid. P. 721.
7. Каданер Л. И., Федченко В. М., Ермолов И. Б. // Итоги науки и техн. ВИНТИ. Сер. Электрохимия. 1989. Т. 30. С. 1708.
8. Ragoisha G. A. // Proc. of 2nd Annual Sem. Nonlinear Phenomena in Complex Systems. St. Petersburg, 1993. P. 428.
9. Рагойша Г. А. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1993. № 2. С. 6.
10. Ragoisha G. A. // Interface. 1994. V. 3. N 4. P. 58.
11. Ragoisha G. A., Gurin V. S., Rogach A. L. // Proc. Int. Conf. Micro-and Nano-Engineering 94. 1994. Davos. P. 56.
12. Ragoisha G. A. // Proc. 14th European Conf. on Surface Science. 1994. Leipzig, WeA-P089.
13. Avramov-Ivic M., Anastasijevic N., Adzic R. R. // Electrochimica Acta. 1990. V. 35. P. 725.
14. Рагойша Г. А. Фотографическая регистрация информации. Химические аспекты. Мн., 1988.

УДК 541.13

Т. Н. ВОРОБЬЕВА, В. П. БОБРОВСКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК СПЛАВА МЕДЬ-ОЛОВО

It is shown that chemical and phase composition of Cu-Sn alloy films is changing in the process of their growth under galvanostatic conditions. The films consist of supersaturated solid solution of tin in copper, intermetallic compounds and amorphous phases including tin or copper.

Бронза (сплав Cu-Sn), получаемая металлургическим путем, известна человечеству с древних времен и широко применяется благодаря легкой механической обрабатываемости, твердости, износостойкости и коррозионной устойчивости. Эти свойства обуславливают большой интерес к

получению защитно-декоративных покрытий из сплава Cu-Sn путем электрохимического осаждения из растворов. Широкое использование процессов осаждения осложняется в связи с тем, что трудно получать покрытия с заданными свойствами, поскольку на состав, микроструктуру, внешний вид и свойства осаждаемого сплава влияет большое количество факторов. Процессы осаждения покрытий из бронзы описаны в ряде работ [1—6], однако сведения носят в основном рецептурный характер, поэтому не представляется возможным проследить взаимосвязь между составом осаждаемых покрытий и их структурой, прогнозировать влияние на последнюю различных факторов.

Известно, что в состав электрохимически осажденных покрытий Cu-Sn может входить твердый раствор олова в меди, в том числе и пересыщенный, а также ряд интерметаллических соединений типа Cu_6Sn_5 , $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ [1, 6]. Состав определяется рецептурой электролита, условиями осаждения и температурными обработками покрытий. В литературе упоминается, что состав покрытий может изменяться с увеличением продолжительности электролиза: содержание олова в покрытии уменьшается с ростом толщины, а однородные по составу покрытия можно получать только в потенциостатических условиях [1, 7].

Эмпирические данные о влиянии многочисленных факторов на свойства и структуру пленок сплава Cu-Sn, а также трудности управления ими свидетельствуют о сложном механизме формирования сплава. До настоящего времени не ясны причины, обуславливающие получение пленок сплава с тем или иным составом и структурой. В связи с этим целью данной работы являлось изучение химического и фазового состава пленок сплава Cu-Sn, а также парциальных скоростей соосаждения обоих металлов в сплав на разных стадиях процесса электрохимического осаждения из раствора.

Электроосаждение сплава Cu-Sn проводили при комнатной температуре в гальваностатическом режиме при плотности тока 1 А/дм^2 из электролита состава (моль/л): CuSO_4 — $1,6 \cdot 10^{-2}$, SnSO_4 — $(1,4 - 2,3) \times 10^{-2}$, H_2SO_4 — $7,1 \cdot 10^{-2}$, фенол — $7,0 \cdot 10^{-3}$, тиомочевина — $6,6 \cdot 10^{-5}$, желатин — 2 г/л, обеспечивающего получение защитно-декоративных покрытий [1, 2]. Состав электролита сохраняли в процессе осаждения постоянным. Содержание соли олова в растворе варьировали: растворы 1, 2, 3 включали $1,4 \cdot 10^{-2}$, $1,9 \cdot 10^{-2}$, $2,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л SnSO_4 соответственно.

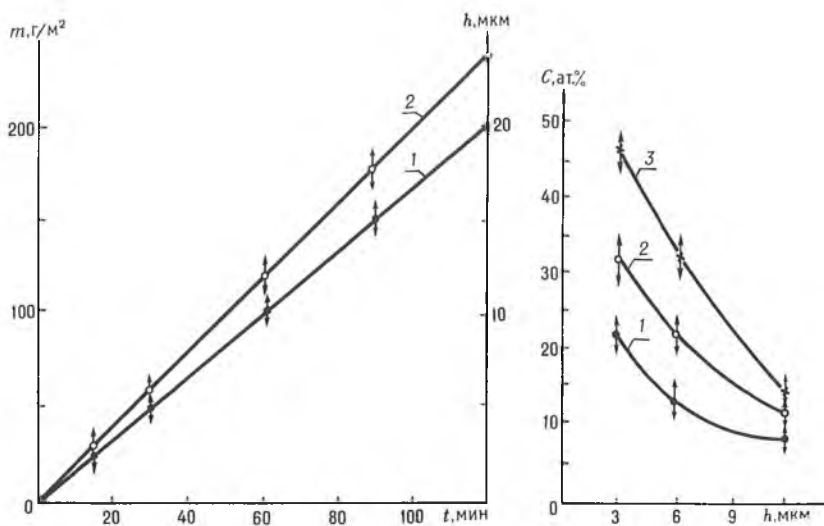


Рис. 1. Зависимость массы (1) и расчетной толщины (2) пленок сплава Cu-Sn от времени осаждения из растворов № 1—3 на металлизированную полиимидную пленку, медную фольгу и сталь

Рис. 2. Содержание олова в пленках сплава Cu-Sn (C) по данным химического анализа в зависимости от времени осаждения для растворов № 1—3

В качестве подложки использовали полиимидную пленку с осажденным на нее из раствора токопроводящим подслоем Ni-P. Такая подложка позволяла отделять осаждаемые покрытия для их химического или рентгенофазового анализа. Для сравнения в ряде случаев в качестве подложки использовали медную фольгу или сталь марки 12X18H10T1. Скорость осаждения определяли гравиметрическим методом по изменению массы образцов.

Содержание соосаждаемых меди и олова в сплаве анализировали фотометрическим методом после полного растворения последнего в смеси азотной и соляной кислот, используя в качестве лигандов, приводящих к образованию окрашенных комплексов, пирокатехинового фиолетового при определении олова по методике [8] и этилендиамина при анализе меди по методике [9].

Данные химического и рентгенофазового анализа*

Раствор, №	Время осаждения, мин	C, ат. % (±2,0)	a, Å (±0,005)	X, ат. %	Примечание
1	15	22	3,643	3,0	Единственная кристаллическая фаза—твердый раствор олова в меди (α-фаза)
	30	13	3,707	10,0	
	60	8	3,698	8,0	
	90	5	3,714	10,0	
2	15	32	3,690	8,0	Единственная кристаллическая фаза—α-фаза
	30	20	3,710	10,0	
	60	11	3,720	11,5	
	90	5	3,740	12,0	
3	15	43	3,643	3,0	Две кристаллические фазы: 1) α-фаза доминирует, 2) интерметаллид CuSn
	30	32	3,647	3,5	Две кристаллические фазы: 1) α-фаза в небольшом количестве, 2) Cu ₆ Sn ₅ или Cu _p Sn (где p = 3—6) доминирует
	90	5	3,651	4,0	Две кристаллические фазы: 1) α-фаза в малом количестве, 2) CuSn доминирует. Имеются следы Cu ₆ Sn ₅ , Cu _{5,6} Sn

* C — содержание олова в сплаве по данным химического анализа, a — параметр кристаллической решетки твердого раствора олова в меди, X — концентрация олова в твердом растворе.

Рентгенофазовый анализ исследуемых покрытий осуществляли с помощью рентгеновского дифрактометра HZG4/A (Karl Zeiss, Jena). Использовали излучение CuK_α (Ni-фильтр). Съемку рентгенограмм для фазового анализа проводили со скоростью записи 1 град/мин. Параметры элементарных ячеек твердых растворов на основе меди рассчитывали методом наименьших квадратов. Точность их определения была не хуже 0,005 Å. Исходя из этих параметров и пользуясь данными [10], определяли содержание олова в твердом растворе.

Осаждение образцов сплавов повторяли не менее трех раз в условиях соблюдения постоянного состава электролита. При этом получали воспроизводимые внешний вид, химический и фазовый состав покрытий. Данные о воспроизводимости приведены в таблице и на рис. 1, 2.

На рис. 1 представлены экспериментальные данные о зависимости массы осаждаемых пленок и их толщины от времени осаждения. Изменение массы пленок, осаждаемых из растворов 1—3 в довольно большом интервале времени (до 90 мин), описывается прямолинейной зависимостью $m \approx (1,7 \pm 0,03)t$, где m — масса 1 м² покрытия; t — время, причем эта зависимость сохраняется практически постоянной при изменении концентрации сульфата олова в растворе в указанных пределах или же при разбавлении раствора № 3 вдвое (см. рис. 1). Природа подложки практически не влияет на скорость осаждения сплава Cu-Sn в использовавшихся условиях.

Результаты химического анализа пленок на разных стадиях роста свидетельствуют о том, что большей концентрации ионов олова в растворе соответствует и более высокое содержание олова в пленках сплава (см. рис. 2). Различие в составе пленок заметнее при относительно небольшом времени осаждения (до 30 мин, 6 мкм) и менее выражено для толстых пленок.

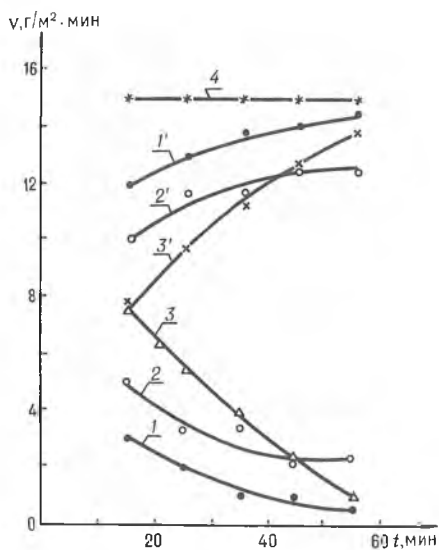


Рис. 3. Изменение парциальных скоростей осаждения олова (1—3) и меди (1'—3') во времени; 4 — суммарная скорость соосаждения олова и меди

Установлено, что состав всех изученных пленок меняется с ростом их толщины (см. рис. 2). Общее содержание олова в пленках сплава по мере их осаждения уменьшается, причем это уменьшение более ощутимо при осаждении тонких пленок толщиной до 5—6 мкм. Замедление осаждения олова особенно ярко выражено для концентрированного раствора № 3. Многократное повторение получения сплава Cu-Sn на разных подложках из всех исследованных сернокислых растворов в гальваностатическом режиме показало, что факт уменьшения относительного содержания олова в осаждаемых пленках сплава по мере роста их толщины не случаен и хорошо воспроизводится. На рис. 3 показано изменение парциальных скоростей осаждения меди и олова по мере протекания процесса в течение 50 мин в 2—7 раз. После 60 мин скорость осаждения олова в сплав близка к нулевой, однако внешний вид поверхности пленок на любых стадиях их роста вплоть до 20 мкм

свидетельствует о получении сплава, а не чистой меди.

Рентгенофазовый анализ пленок сплава Cu-Sn разной толщины, осажденных из растворов № 1—3 на разные подложки, показал, что в состав всех изученных пленок в том или ином количестве входит твердый раствор олова в меди (α -фаза). Концентрация олова и соответствующий ей параметр ячейки кубической решетки зависят от состава электролита и толщины пленки сплава (см. таблицу). Практически вся кристаллическая фаза, осажденная из растворов № 1 и № 2, представляет собой твердый раствор олова в меди, независимо от толщины пленок. По мере осаждения сплава концентрация олова в твердом растворе увеличивается от 3 до 10—12 ат.% при толщине пленок ~6 мкм, после чего перестает изменяться. Судя по появляющемуся на рентгенограммах с ростом пленок уширению оснований пиков, доминирующей α -фазе вполне определенного состава, по-видимому, сопутствует в небольших количествах более мелкодисперсная α -фаза другого состава, осажденная в начале процесса (см. таблицу). В случае осаждения из раствора № 3, содержащего наибольшую концентрацию ионов олова, α -фаза преобладает лишь в тонких пленках (ориентировочно 3 мкм, 15 мин осаждения). При большей толщине пленок из раствора № 3 формируется набор кристаллических фаз, в которых твердый раствор содержится лишь в небольшом количестве, а преобладают интерметаллические соединения Cu_3Sn , Cu_6Sn_5 или Cu_9Sn_6 , где $n = 3—6$.

Подчеркнем, что концентрация олова, растворенного в меди, в пленках, осаждаемых из растворов № 1 и № 2, превышает предельные известные значения растворимости в α -фазе. Сказанное следует из диаграммы состояний [10], согласно которой наибольшее содержание олова в α -фазе составляет не выше 9,1 ат.% при 500—700 °С. При более низких температурах растворимость олова значительно ниже и не превышает 1 ат.% при комнатной температуре. По данным [10], период решетки α -фазы для предела насыщения составляет 3,705 Å в то время

как в пленках, полученных нами, эта величина в ряде случаев больше (см. таблицу).

Внимания заслуживает тот факт, что концентрация олова в сплаве, определявшаяся путем химического анализа, в случае пленок сплава толщиной до 10 мкм выше рассчитанной по параметрам кристаллической решетки твердого раствора, определенным в ходе рентгенографического исследования. Вместе с тем кристаллическое олово в виде отдельной фазы в пленках сплава не обнаружено. Отсюда следует, что в осажденных пленках сплава некоторая часть олова находится в составе аморфной фазы, причем это особенно характерно для тонких пленок.

Интересен также факт повышенного содержания олова в α -фазе по сравнению с суммарным содержанием олова в сплаве в целом, что характерно для пленок толщиной ~15 мкм и более, осажденных из растворов № 1 и 2 (см. таблицу). Поскольку обогащенной медью кристаллической фазы в этих пленках не обнаружено, неизбежным становится вывод о наличии в толстых пленках содержащей медь аморфной фазы.

Полученные данные об изменении как химического, так и фазового состава пленок сплава Cu-Sn по мере их роста свидетельствуют о протекании в процессе осаждения не только кристаллизационных процессов, но и процессов перераспределения олова и меди. Механизм этого явления требует специального изучения. Существование подобных изменений по мере роста пленок сплава может служить объяснением типичной для многих электроосажденных покрытий сложного состава плохой воспроизводимости внешнего вида, механических свойств и коррозионной устойчивости, поскольку не учитывается влияние на эти параметры толщины покрытий. Работа финансируется Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь.

1. Бондарь В. В., Гринина В. В., Павлов В. Н. // Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. М., 1980. Т. 16. С. 151.
2. Chapman A. H., Hampshire W. B., Maikut D. Y. // *Plat. and Surface Finish*. 1983. V. 70. № 12. P. 40.
3. Lacombe L. // *Galvano-organo-trait. surface*. 1992. V. 61. N 631. P. 1005.
4. Burkhardt W. // *Galvanotechnik*. 1993. V. 84. N 8. P. 2585.
5. Jehn H. // *Galvanotechnik*. 1993. V. 84. N 10. P. 3340.
6. Raub Ch. J., Baumgärtner M. E. // *Proc. 80th AESF Annu. Techn. Conf.*, Anaheim, Calif., June 21—24, 1993. Orlando, 1993. P. 1121.
7. Тюрин Ю. М., Наумов В. И., Сазонтьева Т. В. // *Электрохимия*. 1994. Т. 30. № 2. С. 195.
8. Янкаускас Р., П., Нугарайте М. // *Тр. Лит. АН. Сер. Б*. 1978. Т. 2 (105). С. 49.
9. Tomic E. A., Bernard J. L. // *Anal. Chem.* 1962. V. 34. N 6. P. 632.
10. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов: В 2 т. М., 1962. Т. 2. С. 676.

УДК 621.793

И. Г. НОВОТОРЦЕВА, Т. В. ГАЕВСКАЯ

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ БОРА НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЛЕНОК НИКЕЛЬ - БОР

The electrochemical — corrosion behavior of Ni-B films have been investigated. It is shown that corrosion potential and current depends on the boron content in the Ni-B alloys.

Одним из основных требований, предъявляемых к функциональным пленочным покрытиям, является их коррозионная стойкость. Для прогнозирования коррозионного поведения таких покрытий необходимо исследовать кинетику их растворения и выявить особенности специфичных для них коррозионно-электрохимических процессов. Как правило, поведение легированных покрытий является более сложным, чем чистых металлов. Можно ожидать, что в этом случае основную роль будут играть химический и фазовый состав, а также текстура и дисперсность покрытий. Механизм растворения чистого никеля в различных средах изучен

достаточно подробно [1]. Что касается пленок никель-бор, то на основании имеющихся данных [2, 3] трудно сделать однозначный вывод о характере влияния бора на их коррозионную стойкость. В связи с этим в рамках данной работы было исследовано коррозионно-электрохимическое поведение пленок никель-бор с различным содержанием бора и проведено сопоставление их структуры, состава и коррозионной стойкости.

Кривые анодной поляризации пленок снимали потенциодинамически (2 мВ/с) на потенциостате П5848. Потенциалы приведены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый, а рабочего — никелевый или никель-бор, нанесенный из сернокислого электролита никелирования следующего состава, г/л: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 180, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 30, H_3BO_3 — 30, $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ — 0,05—2,0 при температуре 50 °С и катодной плотности тока $i = 2 \text{ А/дм}^2$ на поверхность стали. Рабочая поверхность электрода 1 см², нерабочие участки изолировали химически стойким лаком. Все измерения проводили при температуре 20±1°С при естественной аэрации без перемешивания раствора. Исследование проводили в 1н растворах HCl и H_2SO_4 . Построением тафелевской зависимости $E - \lg i$ и экстраполяцией кривых в точку пересечения анодной и катодной составляющих определяли ток коррозии (i_k) и потенциал коррозии (E_k). Количество никеля и бора контролировали с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра «Plasma-100». Поверхностный состав пленок изучали методом рентгенофотополупроводниковой спектроскопии (РФЭС) на приборе «ЭСКАЛАБ-5», а морфологию поверхности с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-35 С.

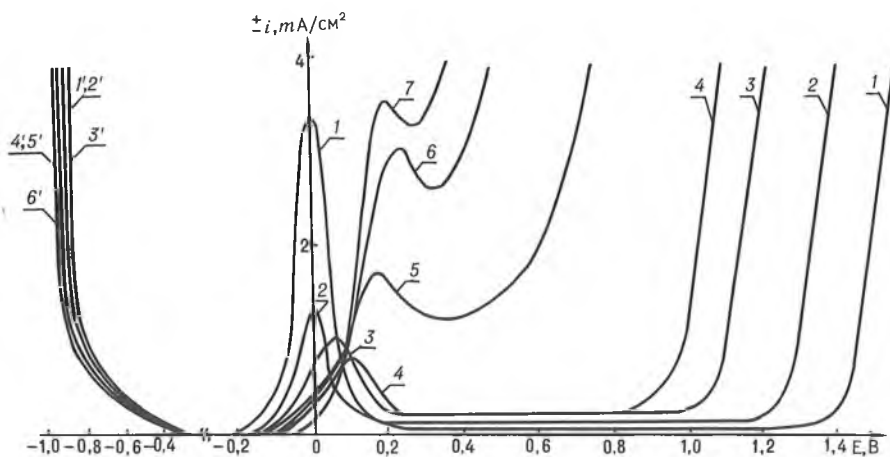


Рис. 1. Анодные (1—7) и катодные (1'—7') поляризационные кривые в 1н H_2SO_4 пленок никель-бор с содержанием бора (ат. %): 1,1'—0; 2,2'—4; 3,3'—6; 4,4'—12; 5,5'—18; 6,6'—23; 7,7'—30

На рис. 1 и 2 представлены поляризационные кривые зависимости плотности тока от потенциала пленок никеля и пленок никель-бор в растворах H_2SO_4 , HCl , из которых следует, что присутствие бора в пленках в большей степени оказывает влияние на анодный процесс растворения никеля и в меньшей — на катодный процесс выделения водорода. В 1н H_2SO_4 анодная поляризационная кривая никеля, не содержащего бора, представляет собой типичную кривую растворения [4], на которой можно выделить несколько участков (рис. 1, кривая 1).

Участок кривой в области потенциалов — 0,2 — 0 В соответствует области активного растворения, в которой скорость анодного процесса растет с увеличением потенциала. В интервале потенциалов 0 — +0,2 В наступает заметное торможение процесса растворения из-за образования на поверхности оксидных пленок, которое

переходит затем в достаточно протяженную область пассивации (0,2—1,35 В). Скорость растворения в этой области минимальна и составляет 0,04 мА/см². Начиная с потенциала 1,35 В на анодной кривой вновь появляется тафелевский участок роста тока с увеличением потенциала, связанный с растворением пассивного слоя. Соосаждение бора с никелем приводит к изменению вида поляризационных кривых.

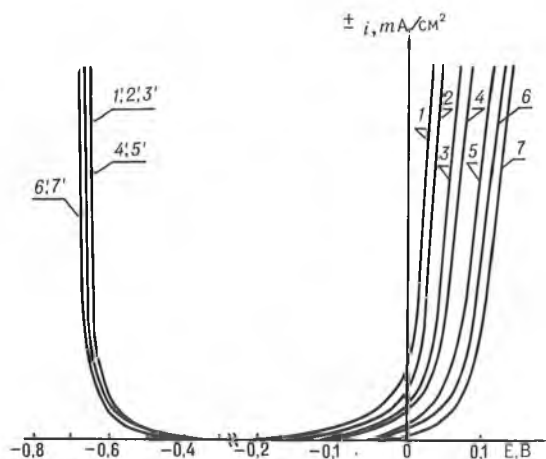


Рис. 2. Анодные (1—7) и катодные (1'—7') поляризационные кривые в 1н НСl пленок никель-бор с содержанием бора (ат.%):
1,1'—0; 2,2'—4; 3,3'—6; 4,4'—12; 5,5'—18; 6,6'—23; 7,7'—30

Для пленок с содержанием бора от 4 до 12 ат.% (рис. 1, кривые 2, 3, 4), характеризующихся, согласно данным проведенного ранее рентгенографического исследования [5], микрокристаллической структурой и представляющих собой твердый раствор бора в никеле, увеличение содержания бора в пленках приводит к сдвигу пика активного растворения на анодных поляризационных кривых в положительную сторону и уменьшению максимальных токов, что свидетельствует о снижении скорости коррозии в этой области потенциалов (от $3 \cdot 10^{-3}$ мА/см² в случае чистого никеля до $3,5 \cdot 10^{-4}$ мА/см² для пленок с содержанием бора 12 ат.%) (таблица). Одновременно с этим наблюдается уменьшение области пассивации и возрастание токов в пассивной области (от 0,04 до 0,08 мА/см² соответственно для пленок никеля и пленок никель-бор).

При переходе пленок в аморфное состояние (содержание бора 18—30 ат.%) (рис. 1, кривые 5, 6, 7) также наблюдается сдвиг пиков активного растворения в область положительных потенциалов, однако предельные токи в этом случае возрастают с увеличением содержания бора в пленках (от 1,7 до 3,5 мА/см²). Для данных пленок наблюдается дальнейшее уменьшение области пассивации и возрастание токов в пассивной области, что свидетельствует об ухудшении пассивационных свойств покрытия с ростом содержания в нем бора. Таким образом, коррозионно-электрохимическое поведение исследуемых образцов в 1 н Н₂SO₄ показало, что скорость анодного растворения в активном состоянии пленок никель-бор с максимальным содержанием бора 30 ат.% самая низкая, практически не наблюдается их пассивирования по сравнению с несодержащим бора никелем, который характеризуется самой протяженной областью пассивации (от 0,2 до 1,35 В) и самой высокой скоростью растворения в активной области.

Торможение анодного процесса в области потенциалов активного растворения пленок Ni-B по сравнению с чистым никелем и уменьшение пассивной области можно связать с особенностями микроструктуры данных пленок [6]. Пленки никеля, не содержащие бора, кристаллизуются в виде четырехгранных пирамид неправильной формы, средний размер которых составляет 1—2 мкм. Их анодное растворение идет преимущественно по границам зерен (межкристаллитная коррозия),

которые являются наиболее слабыми участками поверхности. Кроме того, грани, образующие пирамиды кристаллов никеля, имеют большое количество атомных ступеней, выходов дислокаций и других дефектов, которые также могут вносить вклад в растворение. Большая протяженность границ зерен способствует усиленной адсорбции кислорода воды, что облегчает переход пленок никеля в пассивное состояние.

Потенциалы коррозии (E_k) и токи коррозии (i_k) пленок никель-бор с различным содержанием бора

Содержание бора, ат.%	1 н H_2SO_4		1 н HCl	
	E_k , В	i_k , mA/cm^2	E_k , В	i_k , mA/cm^2
0	- 0,22	$3 \cdot 10^{-3}$	- 0,3	$5 \cdot 10^{-7}$
4	- 0,2	$1,5 \cdot 10^{-3}$	- 0,29	$2,2 \cdot 10^{-7}$
6	- 0,19	$8,7 \cdot 10^{-4}$	- 0,27	$3,1 \cdot 10^{-8}$
12	- 0,18	$3,5 \cdot 10^{-4}$	- 0,26	$1,2 \cdot 10^{-8}$
18	- 0,17	$2,2 \cdot 10^{-4}$	- 0,25	$9,2 \cdot 10^{-9}$
23	- 0,16	$1,5 \cdot 10^{-4}$	- 0,23	$8 \cdot 10^{-9}$
30	- 0,15	$1,0 \cdot 10^{-4}$	- 0,22	$7,5 \cdot 10^{-9}$

Результаты электронно-микроскопического исследования поверхности пленок Ni-B с содержанием бора 6 ат.% свидетельствуют об отсутствии кристаллической формы. Поверхность состоит из шарообразных агломератов, которые, в свою очередь, образованы большим количеством мелких частиц. Увеличение количества бора до 30 ат.% приводит к уменьшению размеров частиц, составляющих агломераты, и сглаживанию поверхностного рельефа по сравнению с никелем, что тормозит переход пленок в пассивное состояние. Следует отметить, что растворение пленок никель-бор, в отличие от пленок никеля, протекает по механизму питтинговой коррозии. Количество и размер питтинговых углублений уменьшается с увеличением количества бора в пленках.

Анодное поведение пленок никель-бор в растворе 1н HCl отличается от анодного поведения пленок в растворе 1н H_2SO_4 (см. рис. 2). В области потенциалов - 0,2— + 0,1 В наблюдается активное растворение как чистого никеля, так и никеля, легированного бором, независимо от его содержания. Смещение анодных кривых в область положительных потенциалов свидетельствует о замедлении процесса растворения с ростом содержания бора в пленках. Потенциал коррозии в 1 н HCl изменяется от - 0,3 В в случае пленок никеля до - 0,22 В для пленок с содержанием бора 30 ат.%, а токи коррозии уменьшаются соответственно от $5 \cdot 10^{-7}$ до $7,5 \cdot 10^{-9}$ mA/cm^2 (см. таблицу).

Результаты проведенного исследования с использованием метода РФЭС свидетельствуют о том, что поверхность пленок никель-бор после их анодного растворения в 1 н H_2SO_4 обогащается бором.

Соотношение B:Ni в поверхностном слое аморфных пленок никель-бор (бора 30 ат.%) возрастает от 1,0 (для исходного образца) до 1,6 и 2,0 (для образцов, подвергавшихся анодному растворению в течение 5 мин при потенциале + 0,1 В и + 0,35 В соответственно).

Сравнение формы линий $Ni2p_{3/2}$ и $B1s$ пленок Ni-B до и после их анодного растворения показывает, что в спектре $Ni2p_{3/2}$ исчезают линии окисленного состояния никеля (Ni_2O_3 , NiO , $Ni(OH)_2$ с $E_{св.} = 856,2$ эВ, 854,5 и 855,2 эВ соответственно) (рис. 3). Никель в поверхностном слое присутствует только в виде Ni^0 ($E_{св.} = 852,6$ эВ). Бор, в отличие от никеля, после коррозионного воздействия присутствует как в окисленном ($E_{св.} = 190—193$ эВ), так и в неокисленном состояниях ($E_{св.} = 188,1$ эВ), характерных для исходных пленок никель-бор (см. рис. 3). В то же время выдерживание пленок никель-бор в катодной области потенциалов (- 0,7 В), в которой протекает процесс выделения водорода, приводит

к уменьшению соотношения В:Ni до 0,75. При этом бор, как и никель, в поверхностном слое присутствует только в восстановленной форме (см. рис. 3). Из полученных результатов следует, что в анодной области потенциалов происходит растворение только никеля и его оксидов, поверхность обогащается бором, а в катодной — восстановление оксидных состояний как никеля, так и бора и уменьшение содержания бора на поверхности.

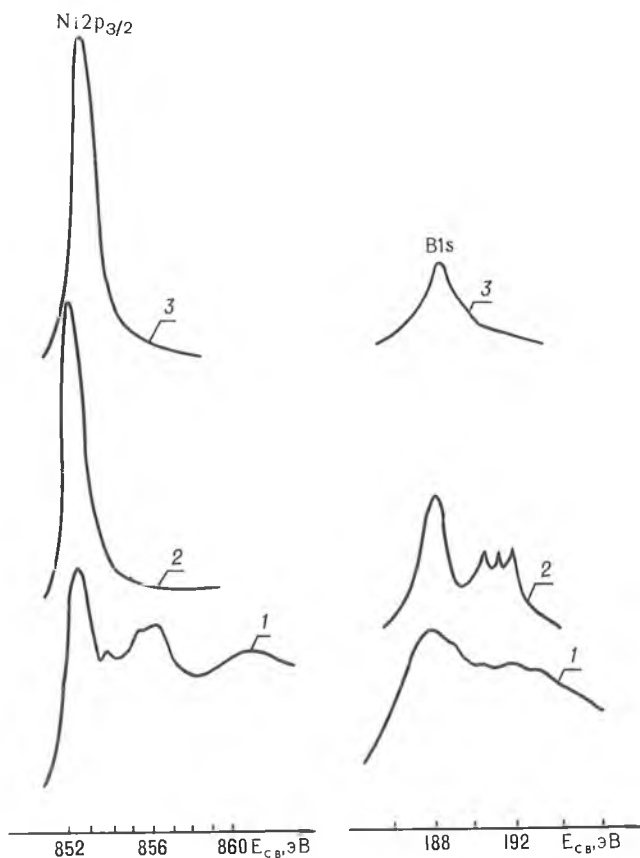


Рис. 3. Рентгеновские фотоэлектронные спектры $Ni2p_{3/2}$ и $B1s$ на исходной поверхности пленки никель-бор до (1), после анодного растворения (2) (потенциал +0,35 В, время 5 мин) и катодного растворения (3) (потенциал -0,7 В, время 5 мин) в 1н H_2SO_4

Таким образом, проведенное исследование показало, что аморфные пленки никель-бор (18—30 ат.% бора) по сравнению с поликристаллическими пленками никеля и никель-бора (<18 ат.% бора) имеют более высокую коррозионную стойкость. С повышением содержания бора в пленках ток коррозии уменьшается, а потенциал коррозии смещается в область больших положительных значений.

1. Райчевский Г. М. // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. 1989. Т. 15. С. 3.
2. Weber J., Waser R. // Oberfläche Surface. 1985. V. 26. N 2. P. 173.
3. Ракович Е. В., Гаевская Т. В. // Защита металлов. 1994. Т. 30. С. 575.
4. Томашов Н. Д. // Там же. 1992. Т. 28. № 1. С. 31.
5. Новоторцева И. Г., Гаевская Т. В., Цыбульская Л. С. // Вестн. Белорус. ун-та. 1994. Сер. 2. № 2. С. 16.
6. Новоторцева И. Г., Гаевская Т. В. // Там же. 1995. Сер. 2. № 1. С. 11.



УДК 582.288.4

В. И. ГУЛИС, А. И. СТЕФАНОВИЧ

НОВЫЕ ДЛЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ ВИДЫ ВОДНЫХ ГИФОМИЦЕТОВ

Morphological description of conidia of 13 new for Republic Belarus species of aquatic hyphomycetes and two types of unidentified spores found in aquatic habitats is given. Some information on biology and distribution of this fungi is presented.

Водные гифомицеты играют важную роль в процессах самоочищения водоемов от аллохтонного органического вещества, являются показателями их санитарного состояния, а также могут быть использованы человеком для биологической очистки воды от загрязнителей [1]. Они отмечены в качестве биодеструкторов полимерных материалов [2], а водные изоляты *Mycoscentrospora acerina* (Hartig) Deighton в наземных условиях вызывают мягкую гниль моркови и пастернака [3].

Несмотря на важную роль этих грибов в биохимических процессах круговорота веществ лотических биоценозов, их практическое значение для человека, у нас в республике они практически не изучались. Лишь в 1976 г. были опубликованы первые материалы о нахождении в пределах Минска 13 видов водных гифомицетов из 7 родов [4]. Более полно грибы данной группы изучены в соседних государствах — на Украине [5, 6] и в Литве [7].

В ходе исследований (декабрь 1992 г. — июнь 1994 г.) нами были взяты и обработаны пробы из 19 водоемов, расположенных в Минске, Воложинском, Логойском, Пуховичском районах Минской области и в Бобруйском районе Могилевской области. Для выявления водных гифомицетов собирались листья на различных стадиях разложения и другие органические субстраты. После их инкубации в лаборатории в чашках Петри с водой образовавшиеся конидии использовались для идентификации грибов. Проводился также отбор пены и пленки, где благодаря поверхностному натяжению скапливается масса тетрадиальных спор. Для получения конидий в культуре часть колонии, выращенной на агаризованной среде, помещали на 1—7 сут в воду. Для быстрого выявления микобиоты водоема использовался метод Берлохера [8]. При получении моноспоровых изолятов отдельные конидии капиллярной пипеткой переносились на голодный агар с канамицином (60 мг/л) и стрептомицином (200 мг/л), затем снова пересеивались на аналогичную, а в конечном итоге — на полноценную среду [9].

В результате исследований были выявлены новые для республики виды водных гифомицетов. Систематика дана по [6]. В основном приведены описания конидий с природного материала, в отдельных случаях споры взяты с колоний, полученных в культуре.

Actinospora megalospora Ingold, Trans. Brit. Mycol. Soc. 35: 66—71, 1952. (РБ: В. И. Гулис, А. И. Стефанович, 1994).

Конидии имеют центральную округлую клетку 36—44 мкм в диаметре, несколько буроватую, от которой в разные стороны отходят 4 прямых цилиндрических бесцветных ответвления, 156—230×8—10 мкм, с 1—4 поперечными перегородками. Отмечен на листьях *Populus* и *Quercus* в нескольких ручьях Логойского района. Редкий в Беларуси вид.

Anguillospora crassa Ingold, Trans. Brit. Mycol. Soc. 41: 367—369, 1958.
(РБ: В. И. Гулис, А. И. Стефанович, 1994).

Конидии серповидные или сигмовидные, 120—160 х 14—16 мкм в средней части, на концах сужены, с 6—9 поперечными перегородками и перетяжками, слегка буроватые. Отмечены в пробе пены лишь из одного ручья Логойского района.

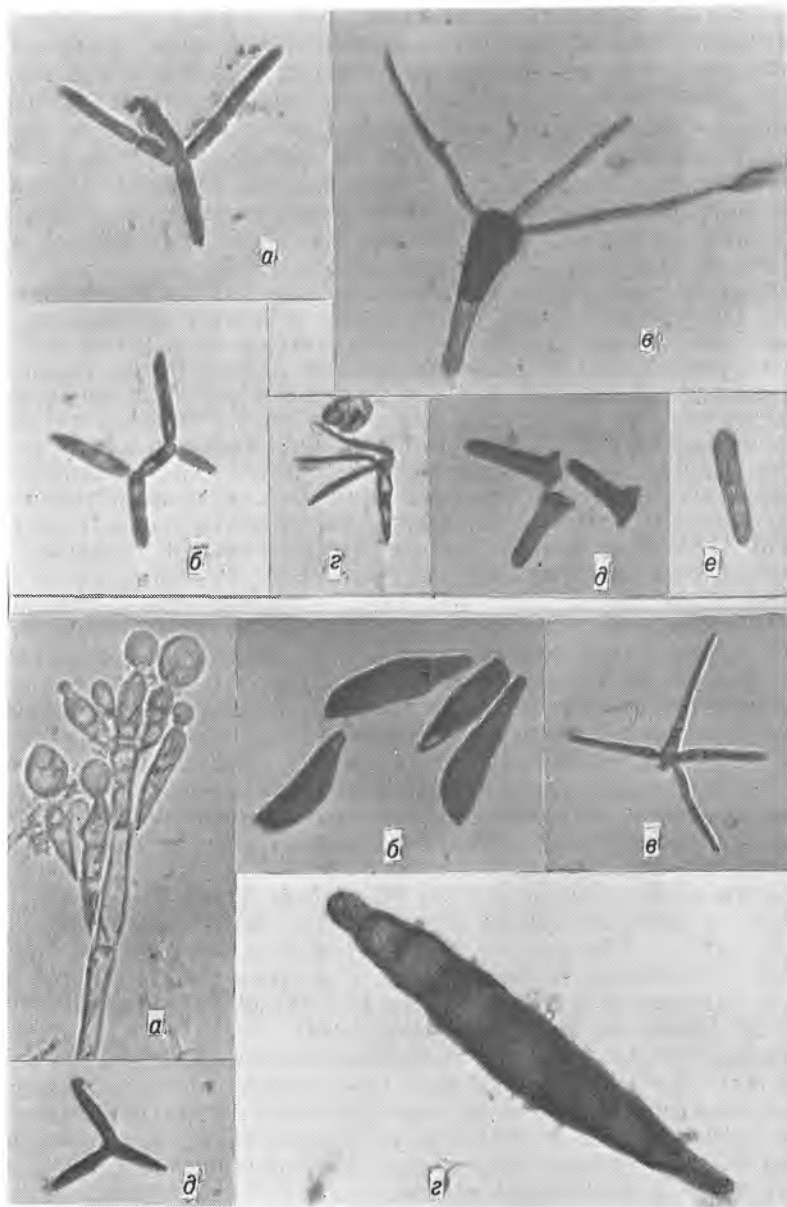


Рис. 1. Конидии водных гифомицетов:

а — *Articulospora tetracladia* Ingold; б — *A. tetracladia* Ingold f. *angulata* Nilsson; в — *Clavariopsis aquatica* de Wildeman; г — *Clavatospora longibrachata* (Ingold) Nilsson ex Marvanova et Nilsson; д, е — *Heliscus lugdunensis* Saccardo et Therry (×600)

Рис. 2. Конидии водных гифомицетов:

а, б — *Margaritispora aquatica* Ingold; в — *Triscelophorus monosporus* Ingold; г — *Vargamycetes aquaticus* (Dudka) Toth; д — Неидентифицированный тип N 2 (×600)

* *Articulospora tetracladia* Ingold, Trans. Brit. Mycol. Soc. 25: 372—376, 1942. — *Atriculospora angulata* Tubaki, Bull. Nat. Sci. Mus., Tokyo 3: 251—253, 1957. (РБ: В. И. Гулис, А. И. Стефанович, 1994).

* Виды, выделенные в культуру.

Главная ось типичной тетрарадиальной бесцветной конидии, 22—32×3—4 мкм, с 1—3 перегородками, три ответвления, 30—48×3—4 мкм, с 2—4 перегородками, соединяются с ней на вершине узкими перешейками (рис. 1, а). *Articulospora tetracladia* Ingold f. *angulata* Nilsson отличается тем, что от главной оси отходят два ответвления первого порядка и от вершины одного из них два ответвления второго порядка, также присоединяющиеся узкими перешейками (рис. 1, б). Первоначально обе формы были описаны как два самостоятельных вида, однако позднее было показано, что эти формы встречаются в одной и той же чистой культуре. Нами также наблюдалось образование типичных тетрарадиальных конидий при погружении кусочка культуры в воду на 5—7 см и конидий f. *angulata* при погружении на 0,2—0,5 см. Вид отмечен на листьях *Quercus*, *Tilia*, неидентифицированных остатках в эфемерном ручье в Логойском районе. Редкий в Беларуси вид.

* *Clavariopsis aquatica* de Wildeman, Ann. Soc. belge microsc. 19: 197, 1895. (РБ: В. И. Гулис, А. И. Стефанович, 1994).

Конидии тетрарадиальные, бесцветные, имеют двухклеточную главную ось, 32—48×12—14 мкм на вершине и 2—4 мкм при основании. Три боковые ответвления, 42—70×2—3 мкм, выходят из верхней части главной оси (рис. 1, в). В культуре иногда наблюдаются конидии с 3 перегородками на главной оси и 4 боковыми ответвлениями, одно из которых развито слабо. Данный вид может формировать и пикнидиальное спороношение [10]. Даже без погружения колонии в воду на средах Ранцони, Миуры, агаре с солодовым экстрактом, картофельно-глюкозном агаре нами наблюдалось образование бурых, неправильной формы пикнид, 240—380 мкм в поперечнике. Вид отмечен на листьях *Populus*, *Salix*, *Tilia*, в пробах пены. Широко распространен в Беларуси.

* *Clavatospora longibrachiata* (Ingold) Nilsson ex Marvanova et Nilsson, Trans. Brit. Mycol. Soc. 57: 531—542, 1971. — *Heliscus longibrachiatus* Ingold, Trans. Brit. Mycol. Soc. 25: 360—362, 1942. — *Clavatospora longibrachiata* (Ingold) Nilsson, Symb. bot. upsal. 18: 88—89, 1964, nomen invalidum. (РБ: В. И. Гулис, А. И. Стефанович, 1994).

Конидии тетрарадиальные, бесцветные, имеют булабовидную главную ось (иногда с 1—2 перегородками), 20—28×4—5 мкм на вершине и до 2 мкм при основании. От вершины отходят три ответвления, 18—24×1—2 мкм (рис. 1, г). Изредка в природном материале встречаются конидии, имеющие 4 боковых ответвления. На листьях *Alnus*, *Populus*, *Quercus*. Часто встречающийся вид, однако весьма медленный рост затрудняет его выделение.

Heliscella stellata (Ingold et Cox) Marvanova, Trans. Brit. Mycol. Soc. 75: 224, 1980. — *Heliscus stellatus* Ingold et Cox, Trans. Brit. Mycol. Soc. 40: 155—158, 1957. — *Clavatospora stellata* (Ingold et Cox) Nilsson, Symb. bot. upsal. 18: 1964, nomen invalidum. — *Clavatospora stellata* (Ingold et Cox) Nilsson ex Marvanova et Nilsson, Trans. Brit. Mycol. Soc. 57: 531—542, 1971. (РБ: В. И. Гулис, А. И. Стефанович, 1994).

Конидии тетрарадиальные, имеют ширококлиновидную главную ось, 8—10×2 мкм при основании и до 6 мкм на расширенной вершине, три ответвления в виде коротких выростов, 8×3—4 мкм при основании и 1—2 мкм на концах, которые выходят из расширенной части главной оси. Конидии без перегородок, бесцветные. Отмечены лишь однажды в пробе пены из ручья в Логойском районе.

* *Heliscus lugdunensis* Saccardo et Therry, Michelia 2: 1—38, 1880. — *Heliscus aquaticus* Ingold, Trans. Brit. Mycol. Soc. 25: 357—360, 1942. (РБ: В. И. Гулис, А. И. Стефанович, 1994).

В культуре наблюдались конидии двух типов. Под водой образуются тетрарадиальные конидии. На слегка расширенной вершине двухклеточной главной оси, 16—30×5—7 мкм, образуются три коротких, 3—5 мкм, выпячивания (рис. 1, д). Над поверхностью воды образуются палочковидные, 25—44×4—6 мкм, бесцветные конидии с 1—2 перегородками (рис. 1, е). Отмечен на листьях *Alnus*, *Populus*. Распространенный вид.

* *Margaritopsis aquatica* Ingold, Trans. Brit. Mycol. Soc. 25: 347—353, 1942. (РБ: В. И. Гулис, А. И. Стефанович, 1994).

При погружении колонии в воду наблюдалось развитие фиалид с округлыми бесцветными конидиями, 11—16 мкм в поперечнике

(рис. 2, а). В случае, когда верхушки фиалид достигали поверхности воды, формировались буровато-серые, веретеновидные конидии с 2—3 перегородками, 30—42×8—10 мкм, (рис. 2, б). Отмечены на неидентифицированных органических остатках. Возможно, не редкий вид, но в связи с тем, что такая форма спор встречается среди грибов достаточно часто, многими исследователями он не идентифицируется и не выделяется. Нами при определении кроме морфологии конидий использовались и культуральные признаки (окраска колонии, образование склероциев) [11].

Mycocentrospora accrina (Hartig) Deighton, Taxon 21: 716, 1972. Полную синонимику см. [6]. (РБ: В. И. Гулис, А. И. Стефанович, 1994).

Конидии серповидные или S-образные, 140—180×12—14 мкм в средней части и до 2—3 мкм на вершине, с 5—8 поперечными перегородками и перетяжками, имеют длинный мечевидный отросток, слегка буроватые. Широко распространенный наземный вид, развивающийся на различных субстратах, но в активном состоянии встречается и в водной среде. Нами отмечен лишь однажды в пене из ручья в Логойском районе.

Scorpiosporium anomalum (Ingold) Iqbal, Biologia (Lahore), № 20: 17—21, 1974. — *Tricladium anomalum* Ingold, Trans. Brit. Mycol. Soc. 26: 111—113, 1943. (РБ: В. И. Гулис, А. И. Стефанович, 1994).

Конидии пентарадиальные, имеют главную ось, 164—200×4 мкм, согнутую под тупым углом в месте выхода трех лежащих в разных плоскостях ответвлений, 68—112×4 мкм при основании и до 1 мкм на концах. Конидии септированные, бесцветные. Отмечен в пене ручья в Логойском районе.

* *Triscelophorus monosporus* Ingold, Trans. Brit. Mycol. Soc. 26: 148—152, 1943. (РБ: В. И. Гулис, А. И. Стефанович, 1994).

Конидии тетрадиальные, бесцветные, главная двухклеточная ось 34—56×3—5 мкм в расширенной части и до 1 мкм на вершине. С нижней расширенной клеткой узкими перешейками соединяются три ответвления, 22—42×2—3 мкм (рис. 2, в). Отмечен на листьях *Populus*, *Salix*, злаках в канале, сообщающемся с р. Свислочь в парке им. Горького в Минске.

* *Vargamyces aquaticus* (Dudka) Toth, Acta bot. hung. 25: 403—410, 1979. — *Camposporium aquaticum* Dudka, Укр. ботан. журн. 23: 91—92, 1966. (РБ: В. И. Гулис, А. И. Стефанович, 1994).

Конидии булавовидные или цилиндрические, 104—132×12—16 мкм, сужены на концах, с 6—9 поперечными перегородками и перетяжками, буровато-серые, концевые клетки почти бесцветные (рис. 2, г). Конидии освобождаются от конидиеносца за счет разрушения специальной отделительной клетки. Мы наблюдали образование типичных конидий на агаризованной среде без помещения колонии в воду, а также и в случае погружения. По мнению некоторых авторов [12], данный вид относится к числу так называемых «water-borne», т. е. переносимых водой гифомицетов, способных существовать и во влажных условиях обитания. Отмечен на листьях *Alnus*, *Populus*, *Quercus*, *Rhamnus*, неидентифицированных остатках, в пене. Широко распространенный в РБ вид.

* *Varicosporium clodeae* Kegel, Ber. Deutsch. bot. Ges. 24: 213—216, 1906. (РБ: В. И. Гулис, А. И. Стефанович, 1994).

Конидии имеют слегка согнутую главную ось, 60—140×3 мкм, 1—3 (4) ответвления первого порядка до 100 мкм длиной, 1—3 более коротких ответвления второго и иногда третьего порядка, присоединяющиеся узкими перешейками. Конидии с перегородками, бесцветные, образуются лишь в том случае, когда после погружения части колонии в воду конидиеносцы достигают ее поверхности. Возможно, гриб может существовать как в водных, так и в наземных местообитаниях. Отмечен в эфемерном лесном ручье Логойского района на гниющих листьях *Salix*.

* Неидентифицированный тип № 1. Конидии серповидные, слегка согнутые, 64—100×2,5 мкм в средней части, несколько сужены на концах, с одной поперечной перегородкой посередине (реже без перегородки), бесцветные. В культуре на среде Ранцони развиваются серые, со щетинистым мицелием колонии. Возможно, вид принадлежит к роду *Pseudoanguillospora*. Выделен с древесины, гниющей в ручье в Воложинском районе.

Неидентифицированный тип № 2. Конидии трирадиальные, ответвления, 16—30×4 мкм у основания и до 2 мкм на концах, находятся в одной плоскости (рис. 2, д). Выделение в культуру не дало результатов, поскольку прорастающие конидии в дальнейшем не развивались. Отмечен на листьях *Alnus*, *Populus*, *Salix*, злаках в пробах из различных водотоков. Данный тип сходен с найденным в пробах пены из Великобритании Ц. Т. Ингольдом [13, fig. 6 b]. Возможно, он принадлежит к комплексу родов *Volucrispora*-*Tricellula* или к роду *Lambdasporium*.

В наших пробах часто встречались палочковидные и нитевидные конидии, принадлежащие, возможно, соответственно к родам *Bacillispora* и *Flagellospora*. Однако, поскольку они не были выделены в культуру, а споры такой морфологии обычны среди грибов, определить их видовую принадлежность оказалось невозможным. Нам встречались также неподходящие идентификации тетрадиальные конидии.

Описанные 13 видов водных гифомицетов являются новыми для Республики Беларусь. Таким образом, с учетом ранее опубликованных материалов [4], на данный момент для республики известно 26 видов водных гифомицетов. Наличие ряда неидентифицированных спор свидетельствует о слабой изученности группы и представляет резерв для дальнейших исследований.

1. Dalton S. A., Hodgkinson M., Smith K. A. Interaction between DDT and river fungi. I. Effects of pp'-DDT on the growth of aquatic hyphomycetes // *Appl. Microbiol.* 1970. V. 20. № 5. P. 662.
2. Лугаускас А. Ю., Миккульскене А. И., Шляужене Д. Ю. Каталог микромикетов — биодеструкторов полимерных материалов. М., 1987.
3. Iqbal S. H., Webster J. Pathogenicity of aquatic isolates of *Centrospora acerina* to carrots and parsnips // *Trans. Brit. Mycol. Soc.* 1969. V. 53. № 3. P. 486.
4. Стэфанович А. И., Галубкоў У. У. Першыя звесткі аб водных гіфаміцэтах Беларусі // *Весті АН БССР. Сер. біял. навук.* 1976. № 5. С. 110.
5. Дудка І. О. Водні гіфоміцети України. Киев, 1974.
6. Она же. Водные несовершенные грибы СССР. Киев, 1985.
7. Новицкая С. И. Зависимость комплексов водных гифомицетов от гидрохимических особенностей системы водоемов парка Вяркай // *Микол. и фитопатол.* 1992. Т. 26. № 5. С. 353.
8. Bärlocher F., Kendrick B., Michaelides J. Colonization of rosin-coated slides by aquatic hyphomycetes // *Can. J. Bot.* 1977. V. 55. № 9. P. 1163.
9. Sponwaу K. E. The aquatic Hyphomycetes of central New York // *Mycologia.* 1970. V. 62. № 3. P. 516.
10. Petersen R. H. Aquatic hyphomycetes from North America. II. Aleuriomycetes (part 2) and Blastomycetes // *Mycologia.* 1963. V. 55. № 1. P. 18.
11. Дудка І. О., Ісаченко А. А. Культуральні особливості водних гіфоміцетів. I. Порівняльна характеристика // *Укр. ботан. журн.* 1975. Т. 32. № 4. С. 431.
12. Gönczöl J., Revay A., Fisher P. J. Notes on Vargamycetes aquaticus, a water-borne dematiaceous hyphomycete // *Mycotaxon.* 1990. V. 39. P. 301.
13. Ingold C. T. More spores from rivers and streams // *Trans. Brit. Mycol. Soc.* 1968. V. 51. № 1. P. 137.

УДК 595.763.5

В. А. ЦИНКЕВИЧ, О. Р. АЛЕКСАНДРОВИЧ

ОПРЕДЕЛИТЕЛЬ ЖЕСТКОКРЫЛЫХ СЕМЕЙСТВ BYRRHIDAE И LIMNICHIDAE ФАУНЫ БЕЛАРУСИ

Determination tables for the beetle's imagines of 13 species Byrrhidae and Limnichidae from Belarus' and the nearest lowland part of Central Europe are presented.

Данная публикация является продолжением наших исследований по изучению пилюльчиков и ложнопилюльчиков фауны Беларуси [1]. Необходимость подготовки определительных таблиц объясняется тем, что единственное руководство Л. В. Арнольди [2] не охватывает все роды и виды семейств Byrrhidae и Limnichidae, в нем есть неточности, затрудняющие определение. Предлагаемые таблицы составлены с использованием части признаков и рисунков из определителей М. Mroczkowski [3], Г. Ш. Лафера [4] и Н. Ф. Paulus [5].

ОПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ТАБЛИЦА СЕМЕЙСТВ BYRRHIDAE И LIMNICHIDAE

1(2) Наличник отделен от лба тонким поперечным швом (рис. 1). Усики 10-члениковые. Задние тазы более или менее расставлены. Тело очень маленькое (1,0—2,0 мм). Limnichidae.

2(1) Наличник не отделен от лба (рис. 2). Усики 11-члениковые. Задние тазики соприкасаются или почти соприкасаются. Тело от очень маленького (1,0 мм) до среднего (8—9 мм) размера Byrrhidae.

СЕМЕЙСТВО LIMNICHIDAE — ложнопилюльщики

Жуки мелкого размера (1,0—2,0 мм). Тело овальное или яйцевидное, черное или черно-бурое, сверху покрыто тонкими прилегающими волосками золотистого или серовато-золотистого цвета. Наличник прямолинейный, отделен от лба тонким поперечным швом. Щупики тонкие: челюстные — 4-члениковые, губные — 3-члениковые. Глаза маленькие, выпуклые, покрыты волосками, расположены по бокам головы. Усики 10-члениковые, короткобулавовидные, прикреплены по бокам лба, возле глаз. Переднеспинка более или менее трапециевидная. Верх пунктирован. Крылья нормально развиты. Нижняя сторона тела пунктирована, с прилегающими волосками. Брюшко с 5 видимыми стернитами. Все лапки 5-члениковые, с простыми коготками. Жуки ведут водный или прибрежный образ жизни, питаются мхами и водорослями.

Определительная таблица родов Ложнопилюльщиков

1(2) Щиток маленький, значительно длиннее своей ширины на основании (рис. 3). Окаймление боков переднеспинки сверху не видно, так как бока ее сильно подогнуты книзу 1. *Limnichus*.

2(1) Щиток большой, длина его лишь немного больше ширины (рис. 4). Окаймление боков переднеспинки видно сверху, но оно не достигает ее передних углов 2. *Pelochares*.

Определительная таблица видов семейства Limnichidae

1. *Limnichus* Dej. Ложнопилюльщик

1(4) Пришовная часть надкрылий гладкая, не пунктирована (рис. 5, 6).

2(3) Длина тела 1,3—1,6 мм. Тело овальное, черное или бурое. Пунктировка надкрыльев очень грубая (рис. 6). Щиток вдвое длиннее своей ширины 1. *L. incanus* Kiesenw.

3(2) Длина тела 1,6—1,8 мм. Тело удлинено-яйцевидное, покрыто серебристыми волосками. Пунктировка надкрыльев слабая (рис. 5). Щиток в 1,5—1,7 раза длиннее своей ширины 2. *L. sericeus* (Duft.).

4(1) Надкрылья пунктированы до шва (рис. 7). Длина тела 1,5—1,8 мм. Тело овальное, черное. Щиток в 1,2—1,3 раза длиннее своей ширины 3. *L. pygmaeus* (Sturm).

2. *Pelochares* Muls. et Rey

1(1) Удлинено-овальный, черный с неярким металлическим блеском, верх в густых прилегающих волосках. Пунктировка надкрылий грубая и отчетливая, более редкая по бокам. Низ в беловатых волосках. Длина тела 2—2,2 мм 1. *P. versicolor* (Waltl).

СЕМЕЙСТВО BYRRHIDAE — пилюльщики

Жуки мелкого и среднего размера (1,0—9,0 мм). Тело овальное или яйцевидное, голова прикрыта переднеспинкой, сверху не видна. На переднегруди имеется выступ, при втянутой голове прикрывающий ротовые части снизу. Окраска тела преимущественно темная (серая, бурая, черная), иногда верх зеленый или сине-зеленый, металлически блестящий, сверху часто с пестрым узором из волосков. Наличник спереди прямолинейный или вырезанный, иногда окаймленный. Мандибулы крепкие, с несколькими зубцами на вершине и одним на внутреннем крае, позади последнего зубца с глубокой вырезкой. Усики 11-члениковые с длинной, 4—7-члениковой, постепенно утолщающейся к вершине булавой (у представителей подсемейства Syncalyptinae булава усиков 2—3-члениковая). Переднеспинка более или менее трапециевидная, сужающаяся от основания к переднему краю. Верх пунктирован. Надкрылья с продольными бороздками или точечными рядами (или их рудиментами), или в неупорядоченной пунктировке, покрыты прилегающими волосками или чешуйками. Крылья развиты нормально или

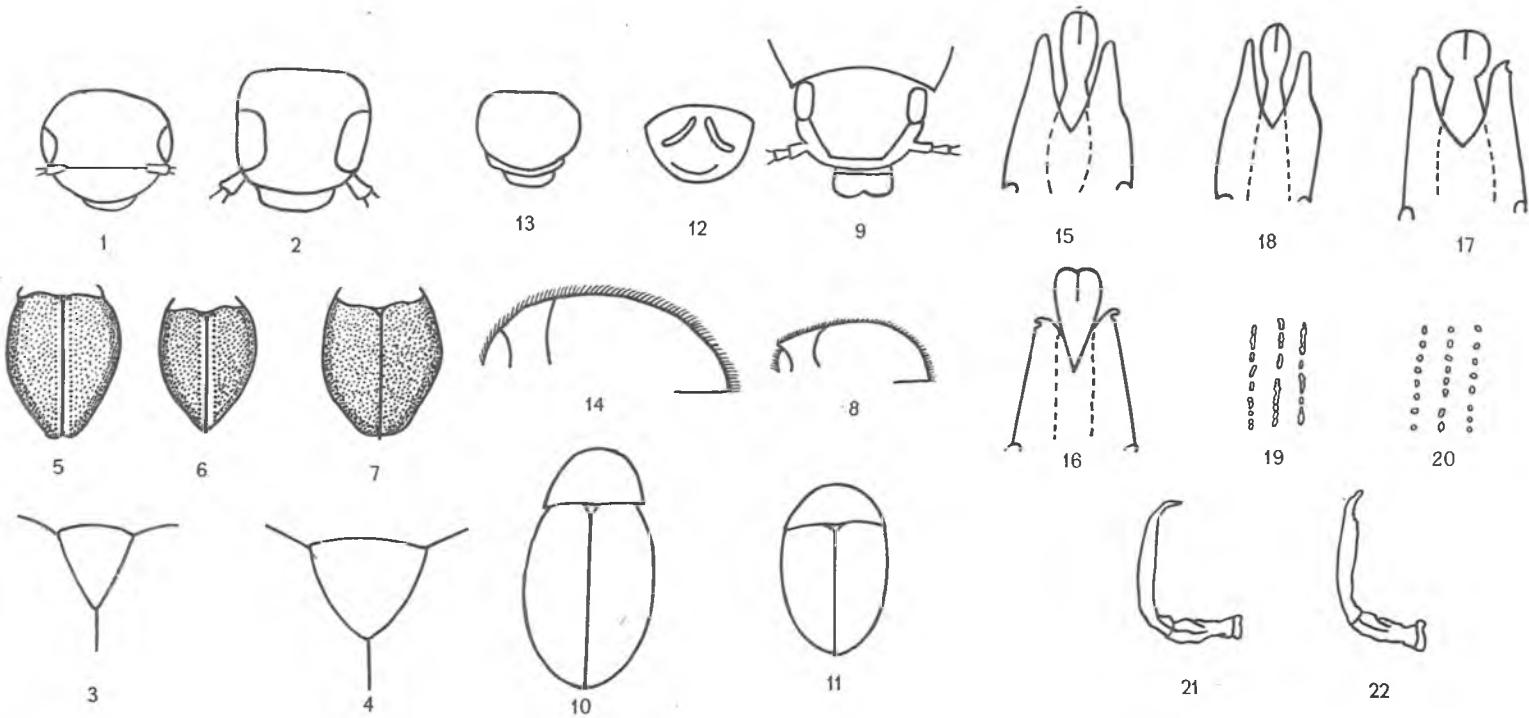


Рис. 1—22. Детали строения пилюльчиков (по Мрочковскому с изменениями и оригинал):

1 — *Pelochares versicolor*, голова спереди; 2 — *Byrrhus pilula*, голова спереди; 3 — *Limnichus sericeus*, щиток; 4 — *P. versicolor*, щиток; 5 — *L. sericeus*, надкрылья сверху; 6 — *L. incanus*, надкрылья сверху; 7 — *L. pygmaeus*, надкрылья сверху; 8 — *Porcinolus*, вид сбоку; 9 — *Simplocaria semistriata*, голова спереди; 10 — *Morichus aeneus*, контур тела; 11 — *Lamprobyrrhus nitidus*, контур тела; 12 — *Syncalypta spinosa*, голова спереди; 13 — *Curimopsis*, голова спереди; 14 — *Simplocaria semistriata*, вид сбоку; 15 — *Byrrhus fasciatus*, эдеагус; 16 — *B. arietinus*, эдеагус; 17 — *B. pustulatus*, эдеагус; 18 — *B. pilula*, эдеагус; 19 — *Curimopsis*, пунктировка надкрыльев; 20 — *C. setigera*, пунктировка надкрыльев; 21 — *C. setigera*, эдеагус; 22 — *C. paleata*, эдеагус

редуцированы. Лапки 5- или 4-члениковые. Коготки простые, резко изогнутые.

Жуки и личинки ведут скрытый образ жизни, встречаются во мху, под камнями, в подстилке; предпочитают песчаные почвы. Питаются мхами, лишайниками или детритом.

Определительная таблица родов семейства Byrrhidae

1(12) Усики постепенно утолщаются к вершине, их булава нечетко обособлена и состоит из 4—7 члеников. Лапки 5-члениковые. Верх с короткими булавовидными щетинками, но чаще без них.

2(3) Верх с короткими торчащими булавовидными щетинками, лишь слегка выступающими из общего волосяного покрова (рис. 8). Наличник слабо выямчатый 1. *Porcinolus*.

3(2) Верх без торчащих булавовидных щетинок, редко лишь с отдельными короткими и простыми щетинками.

4(5) Наличник спереди окаймленный (рис. 9). Голени узкие, в 1,5 раза уже бедер. Тело овальное, большей частью металлически блестящее. Надкрылья, по крайней мере, на основании с бороздками 2. *Simpliocaria*.

5(4) Наличник спереди неокймленный (рис. 2). Голени сплюснутые, почти такой же ширины, как и бедра.

6(9) Надкрылья с продольными бороздками или их рядами.

7(8) Бороздки для вкладывания лапок имеются на всех голених, их вершинный край спереди закруглен. Надкрылья без пришовной бороздки. Длина тела более 6 мм 3. *Byrrhus*.

8(7) Бороздки для вкладывания лапок есть только на передних голених, на вершине переднего края последних имеется вырезка. Длина тела не более 5,5 мм 4. *Cytilus*.

9(6) Надкрылья без продольных бороздок.

10(11) Низ тела густо покрыт длинными белыми волосками. Тело вытянутое, овальное (рис. 10). 5. *Morychus*.

11(10) Низ тела с редкими, короткими беловато-золотистыми волосками. Тело овальное, почти шаровидное, сильно выпуклое (рис. 11) 6. *Lamprobyrrhulus*.

12(1) Усики с небольшой, резко обособленной, 2—3-члениковой булавой. Лапки 4-члениковые. Верх в длинных торчащих булавовидных щетинках.

13(14) Лоб с 2 косыми желобками (рис. 12). Верх между торчащими булавовидными щетинками, голый 7. *Syncalypta*.

14(13) Лоб без косых желобков (рис. 13). Верх между торчащими булавовидными щетинками в чешуйках различной формы. 8. *Curimopsis*.

Определительная таблица видов семейства Byrrhidae

1. *Porcinolus* Muls. et Rey

1(1) Тело черное, короткое, широкое, выпуклое. Верх в густых серых булавовидных волосках (см. рис. 8), нечетные промежутки с пятнами из черных или черно-коричневых волосков. Длина тела 4,0—5,0 мм, 1. *P. murinus* (F.).

2. *Simpliocaria* Steph.

1(1) Верх тела в длинных отстающих белых волосках (рис. 14). Тело черное, часто темно-бурое, сильно выпуклое. Длина тела 2,5—3,0 мм. 1. *S. semistriata* (F.).

3. *Byrrhus* L.

1(4) Промежутки между точками на переднеспинке гладкие (смотреть на полностью очищенном от волосков участке тела).

2(3) Тело короткое, обратно-яйцевидное. Надкрылья за серединой несколько расширены. Окраска верха очень изменчива, часто на надкрыльях имеется полулунное пятно из белых или желтоватых волосков. Эдеагус (рис. 15). Длина тела 6,5—8,0 мм 1. *B. faciatus* (Forst.).

3(2) Тело вытянутое, параллельностороннее. Надкрылья в основном в черных волосках, но есть участки и из светлых. Эдеагус (рис. 16). Длина тела 7,0—7,5 мм. 2. *B. arietinus* Steff.

4(1) Промежутки между точками на переднеспинке морщинистые или слабосетчатые (смотреть на полностью очищенном от волосков участке).

5(6) Длина тела не превышает 7,3 мм. Тело короткое, с максимальной шириной надкрыльев перед серединой. Надкрылья и переднеспинка

большей частью покрыты волосками золотисто-желтого цвета, образующими пятна и полосы. Эдеагус (рис. 17) 3. *B. pustulatus* (Forst.).
 6(5) Длина тела более 7,3 мм. Тело вытянутое, параллельностороннее, с максимальной шириной за серединой или у середины надкрыльев. Верх тела в разноцветных волосках, образующих на надкрыльях пестрый узор, иногда с полулунным пятном. Эдеагус (рис. 18) 4. *B. pilula* L.

4. *Cytilus* Er.

1(2) Верх черный, надкрылья обычно с зеленым отливом. Тело широкояйцевидное, с наибольшей шириной перед серединой. Волоски на надкрыльях серебристые, рыжие и черные, образующие довольно правильный шахматный рисунок. Длина тела 4,5—5,5 мм. 1. *C. sericeus* (Forst.).

2(1) Верх коричневый или черно-бурый, без зеленого отлива. Наибольшая ширина надкрылий позади середины, тело слегка обратно-яйцевидное. Волоски на надкрыльях однотонные, коричнево-золотистые, распределенные равномерно и не образуют явственного пятнистого рисунка. Длина тела 4,5—5 мм 2. *C. auricomus* (Duft.).

5. *Morychus* Er.

1(1) Тело овальное, вытянутое, выпуклое (рис. 10). Верх металлически-зеленый, в коричневых или беловатых волосках. Щиток всегда в густых белых волосках. Надкрылья без резко развитых плечевых бугров и с только намеченной пришовной бороздкой у основания. Длина тела 3,1—4,8 мм 1. *M. aeneus* (F.).

6. *Lamprobyrrhulus* Ganglb.

1(1) Тело короткоовальное, почти шаровидное, сильно выпуклое (рис. 11). Верх в тонких беловато-золотистых волосках, бронзовый, металлически зеленый или сине-зеленый. Низ черный или коричневый, ноги бурые. Длина: 2,5—3,5 мм 1. *L. nitidus* (Shall.).

7. *Syncalypta* Steph.

1(1) Лоб с двумя сходящимися к темени бороздками (рис. 12). Тело короткоовальное с торчащими булавовидными щетинками, бледно-бурого цвета. Бока переднеспинки выямчатые. Длина 1,3—1,6 мм 1. *S. spinosa* Rossi.

8. *Curimopsis* Ganglb.

1(2) Пунктировка надкрылий очень мелкая, но отчетливая. Большинство точек вытянуто, часто они соединяются (рис. 19). Эдеагус (рис. 20) 1. *C. paleata* Er.

2(1) Пунктировка надкрылий значительно глубже, точки не вытянуты и никогда не соединяются (рис. 21). Эдеагус (рис. 22) 2. *C. setigera* (Ill.).

1. Александрович О. Р., Цинкевич В. А. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1993. № 1. С. 23.

2. Арнольд Л. В. // Определитель насекомых Европейской части СССР. М.; Л., 1965. Т. 2. С. 216.

3. Мосzkowski M. // Klucze do oznaczania owadów Polski. Warszawa, 1958. Т. 19.

4. Лафер Г. Ш. Определитель насекомых Дальнего Востока СССР. Л., 1989. Т. 3. Ч. 1. С. 444.

5. Paulus H. F. // Die Käfer Mitteleuropas. 1979. Bd 6. Krefeld: Goecke und Evers. S. 327.

УДК 581.9—893(476.1)

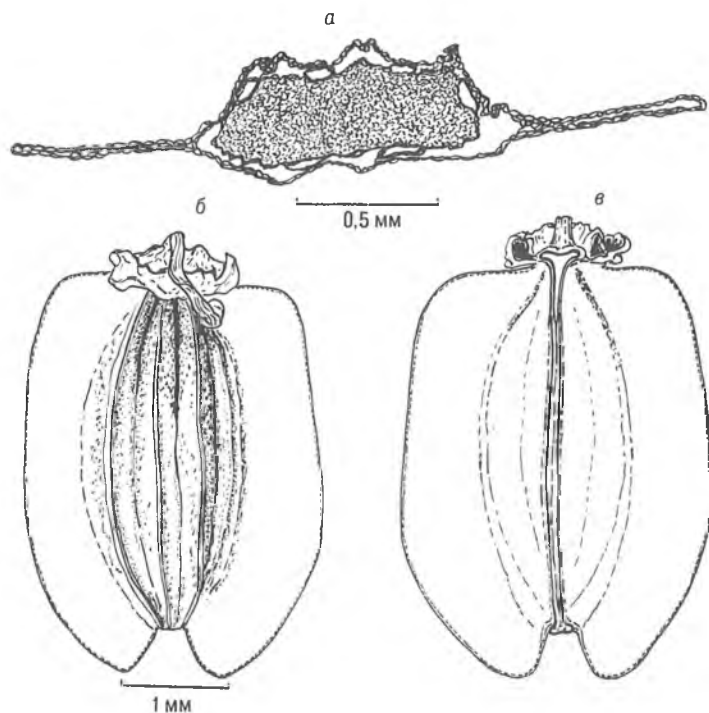
Е. О. ЮРЧЕНКО, Д. В. ДУБОВИК, В. Н. ТИХОМИРОВ

НОВЫЕ НАХОДКИ *ANGELICA PALUSTRIS* (Bess.) HOFFM. В БЕЛАРУСИ

Angelica palustris (Bess.) Hoffm. was indicated for Belarus in literature from 1 point. Now it has been discovered with herbarium confirmation near Minsk and Mstislav. Landscape and phytocoenotic characteristics of places of populations are adduced. Attraction to meadows with shrubs in river valleys was discovered. Both populations of *Angelica palustris* have stable or progress state.

Первое упоминание о произрастании *Angelica palustris* (Bess.) Hoffm. (*Ostericum palustre* (Bess.) Bess.) [1] — дудника болотного на территории Беларуси относится к концу прошлого столетия. На основании сведений Н. В. Довнара, не подтвержденных гербарными материалами, он приводится для бывшей Могилевской губернии [2], а впоследствии без критического пересмотра этих данных был включен в [3]. Так как дудник болотный известен из ряда смежных с Беларусью регионов (Украинское Полесье, Смоленская область, юго-восточная часть Польши [4—7]), закономерно было бы предположить, что этот вид действительно может произрастать на территории республики.

При проведении флористических исследований в 1993—1994 гг. дудник болотный был выявлен нами в двух местонахождениях: в Минском районе Минской области (29.06.93, Е. О. Юрченко) и Мстиславском районе Могилевской области (17.08.94, В. Н. Тихомиров, Д. В. Дубовик). Гербарные сборы и образцы семян (см. рисунок) хранятся в гербариях АН Беларуси и Белгосуниверситета.



Мерикарпий *Angelica palustris*:

а — в разрезе, б — со спинной стороны, в — с брюшной стороны (ориг.)

В Минском районе вид обнаружен в долине р. Птичь близ юго-восточной окраины д. Новый двор Щемыслицкого сельсовета на территории проектируемого музея-заповедника «Менка». Подробное обследование популяции показало, что она занимает площадь 250х25—30 м в левобережной части долины и разделена на две части короткой ложбиной с ручьем. Участок ровный, пологонаклонный в сторону реки. В верхней части он прерывается невысоким уступом, над которым располагаются огороды, а ниже переходит в плоскую прирусловую террасу р. Птичь. Растительность изменяется постепенно по мере понижения: долинный суходольный разнотравно-злаковый, смежный с уступом луг сменяется разнотравно-островатоосоковым, затем сырым долинным разнотравно-злаково-мелкоосоковым и переходит в сырой долинный лабазниково-островатоосоковый луг. В целом режим увлажнения дна долины неустойчив. Ближе к реке располагается черноольшаник с ивой пепельной, имеющий неровные очертания. Подрост *Alnus glutinosa* и кусты *Salix*

cinerea встречаются также диффузно на лугу. *Angelica palustris* произрастает во всех вышеперечисленных сообществах, однако обилие его варьирует от *sol* до *cop₂* по 6-балльной шкале Друде. Наибольшая плотность особей наблюдается на границе разнотравно-островатоосокового и разнотравно-злаково-мелкоосокового луга. Наиболее обильными сопутствующими видами являются: *Dactylis glomerata*, *Festuca pratensis*, *Galium boreale*, *Ranunculus acris*, *Vicia cracca*, *Galium rivale*, *Carex acutiformis*, *Filipendula ulmaria*, *Geranium pratense*, *Lathyrus pratensis*, *Veronica longifolia*, *Geranium palustre*, *Cirsium rivulare*, *Eriophorum polystachion*, *Filipendula denudata*.

По другую сторону ручья находится фрагмент сыроватого долинного разнотравно-злаково-осокового мелкопочечного луга с интересным комплексом видов. Помимо *Angelica palustris* (*sp*) здесь обнаружены *Trisetum sibiricum* (*sol—sp*), *Ophioglossum vulgatum* (*sol*), *Cirsium rivulare* (*sp—cop₁*), *Eriophorum latifolium* (*un*). В сторону склона долины луг переходит в разнотравно-злаковый и поднимается на искусственную насыпь, в сторону реки слабо понижается и увлажняется из ключевин в отдельные периоды. Проективное покрытие видов на лугу изменяется в течение лета: в июне здесь преобладают *Carex acutiformis*, *C. cespitosa*, *Selinum carvifolium*, *Potentilla erecta*, *Helictotrichon pubescens*, *Galium mollugo*, *G. verum*, *Lathyrus pratensis*, *Veronica chamaedrys*; в августе — *Molinia caerulea* (*soc*), часто встречаются *Succisa pratensis*, *Epipactis palustris*, *Galium mollugo*, *Parnassia palustris*, *Campanula glomerata*. Ближе к насыпи произрастает *Dactylorhiza incarnata*, по более влажным окраинам — *Menyanthes trifoliata*, *Caltha palustris*, *Angelica sylvestris*, *Phragmites australis*, *Pedicularis palustris*.

В сообществе из черной ольхи и ив в пойме р. Птичь найдена *Alnus incana* в виде деревьев высотой 6 м. Эта популяция находится на границе ареала вида.

Всего на обследованной территории выявлено около 450 плодоносящих особей дудника (часть растений находится в состоянии вегетации). Высота растений в фазе созревания семян составляет 80—180, большей частью 155 см, вегетирующих особей — 25—50 см. Значительная доля ювенильных растений позволяет оценить популяцию как устойчивую и, возможно, прогрессирующую.

В Мстиславском районе дудник болотный был найден в 0,2 км к северу от д. Печковка Печковского сельсовета на левобережье реки Вихры у мелиоративных каналов в междуречье реки и безымянного ручья. Популяция располагается на площади 80х60 м в средней пониженной части поймы реки, которая была заболочена и заторфована, а в 60—70-е гг. частично мелиорирована. Она насчитывает 40—45 нормально развитых цветущих и плодоносящих особей, а также некоторое количество ювенильных. Растения сконцентрированы по берегам двух мелиоративных каналов, а также частично между ними, и не заходят на участки, подверженные интенсивному выпасу скота, и места, где в результате мелиоративных работ уровень грунтовых вод сильно упал. Видовой состав высокотравного сообщества, в которое входит дудник болотный, довольно однообразен и характерен для осушенных торфяных лугов. Он представлен *Carex diandra*, *C. appropinquata*, *Polygonum bistorta*, *Epilobium hirsutum*, *Cicuta virosa*, *Molinia caerulea*, *Succisa pratensis*, *Filipendula ulmaria*. Луг закустарен *Salix cinerea*, *S. aurita*, *Ribes nigrum*, которые располагаются группами. Преимущественно по берегам заросших мелиоративных каналов встречается *Alnus incana*.

На данный момент состояние популяции *Angelica palustris* можно оценить как устойчивое. Поскольку наибольшее количество особей сконцентрировано по заросшим берегам каналов и на перезаболоченных участках между ними, вероятно, что данная популяция ранее занимала несколько большую площадь, однако она сократилась в связи с проведением мелиоративных работ, выпасом скота и фрагментарным выкашиванием. В настоящее время наблюдается медленный прогресс популяции: молодые растения наиболее часто отмечаются на переувлажненных местах, где происходит восстановление нарушенных местообитаний и менее ощутима антропогенная нагрузка. Для дальнейшего нормального существования вида необходимо ограничить выпас скота и сенокосение.

Таким образом, в результате исследований 1993—1994 гг. были документально подтверждены уже известные данные [2] о произрастании *Angelica palustris* на Могилевщине. Кроме того, обнаружено его новое местонахождение. Так как вид относится к евросиберско-аралокаспийскому пюризональному элементу флоры [8], он является редким для Беларуси и, очевидно, находится здесь на северном пределе своего распространения. В то же время, учитывая тяготение дудника болотного к низинным лугам с кустарниками в долинах рек, прорезающих моренные возвышенности, вполне вероятно нахождение новых мест его произрастания в республике.

1. Черепанов С. К. Сосудистые растения СССР / Отв. ред. А. А. Федоров. Л., 1981.
2. Пачоский И. К. // Тр. Санкт-Петербург. об-ва естествоисп. СПб., 1897. Т. 27. Вып. 2. С. 1.
3. Флора БССР: В 5 т. Мн., 1955. Т. 4. С. 5.
4. Определитель высших растений Украины / Доброчаева Д. Н., Котов М. И., Прокудин Ю. Н. и др. Киев, 1987.
5. Станков С. С., Талиев В. И. Определитель высших растений Европейской части СССР. М., 1949.
6. Szafer Wl., Kulczyński St., Pawłowski B. Rosliny Polskie. Warszawa, 1953. S. 458.
7. Флора СССР. М.; Л., 1951. Т. 17. С. 10.
8. Козловская Н. В. Флора Белоруссии, закономерности ее формирования, научные основы использования и охраны: Автореф. дис. ...докт. биол. наук. Л., 1980.

УДК (598.2)591.177

Л. Д. БУРКО

ПРЕДЕЛ ПРОЧНОСТИ ДИАФИЗОВ ТРУБЧАТЫХ КОСТЕЙ ПТИЦ

Compression strength of the compact substance of tubular limb bones of the 8 species of birds has been estimated. It has been found that the compression strength does not depend on the bird size. The tubular limb bones having insignificant thickness are stronger than the thicker ones.

В группе наземных позвоночных животных птицы занимают особое место в связи с их возможностями передвигаться двумя известными разнокачественными способами. Поэтому изучение адаптивных перестроек их локомоторных систем на всех уровнях представляет значительный интерес с точки зрения познания закономерностей происхождения и эволюции конечностей наземных позвоночных, а также для решения частных вопросов орнитологии (филогения, функциональная морфология и др.). Статья посвящена изучению одного из основных биомеханических показателей компактного вещества трубчатых костей, составляющих основу локомоторных органов птиц.

Материал и методика

Одним из параметров, используемых в биомеханике, является предел прочности (предельное напряжение), который определяется отношением нагрузки, необходимой для полного разрушения (разрыва) испытуемого образца, к его поперечному сечению в месте разрушения [1, 2]. Предел прочности вычислялся по формуле $\sigma = P/F$, где σ — предел прочности, Па; P — разрушающая нагрузка, Н; F — площадь поперечного сечения образца, м². Для вычисления предела прочности трубчатых костей птиц восьми видов использованы полученные нами и ранее опубликованные данные о разрушающих нагрузках, а также методика [3]. Площадь поперечного сечения исследованных образцов трубчатых костей определялась полярным планиметром ППМ-1 по их увеличенным до определенного масштаба зарисовкам на бумаге. Полученные результаты обработаны с помощью вариационно-статистических методов [4].

Результаты и их обсуждение

Показатели предела прочности проксимальных звеньев скелета крыла и тазовой конечности птиц определены при сжатии компактного веще-

ства в условиях статической нагрузки и представлены в таблице. Как видно, в исследованную группу включены птицы, отличающиеся размерами (массой тела) — от 0,16 кг (сойка) до 1,3 кг (тетерев) и различной экологической специализацией. Предельное напряжение компактного вещества плечевых костей изменяется от 158,3±7,8 МПа (чомга) до 220,7±5,96 МПа (грач). Изменчивость данного показателя в большей степени выражена для бедренных костей. Так, минимальный показатель предела прочности у чомги 141,5±10,7 МПа, максимальный — у сойки 224,1±2,84 МПа. Минимальные значения рассматриваемого показателя как для плечевых, так и для бедренных костей характерны для чомги, представляющей в нашем исследовании одну из самых старших в филогенетическом плане группу современных птиц — отряд Поганкообразных. Трубчатые кости конечностей чомги отличаются также тем, что имеют самый высокий в данном случае индекс развития компактного вещества [5].

Полученные данные позволяют провести сравнительный анализ значений показателей прочности бедренных костей птиц в связи с их экологической специализацией. Правомерными считаем подобные сравнения для птиц одинаковых размеров. Так, предел прочности компактного вещества бедра чомги самый низкий (см. таблицу), плавание и ныряние — основные способы использования задних конечностей. Предел прочности компактного вещества бедренной кости кряквы 217,6±7,25 МПа (плавание, ныряние, передвижение по суше). Различия показателей прочности бедренных костей этих птиц значительны и достоверны ($P < 0,001$). Прочность бедренных костей тетерева (древесно-наземный способ локомоции) составляет 197,6±12,4 МПа, что ближе по значению к аналогичному показателю кряквы. Известно также, что куриные и гусеобразные связаны единством происхождения [6], что может служить объяснением некоторого сходства прочностных характеристик компактного вещества бедренных костей кряквы и тетерева.

Видовые показатели предела прочности, МПа,
компактного вещества трубчатых костей птиц

Виды птиц	Масса тела, кг	Трубчатые кости			
		плечевая		бедренная	
		$\bar{X} \pm S_x$	v	$\bar{X} \pm S_x$	v
Чомга — <i>Podiceps cristatus</i>	0,90	158,3 ± 7,8	10,9	141,5 ± 10,7	16,8
Крякva — <i>Anas platyrhynchos</i>	1,04	184,9 ± 5,7	8,7	217,6 ± 7,25	10,0
Тетерев — <i>Lirurus tetrix</i>	1,30	191,5 ± 10,7	14,8	197,6 ± 12,4	16,5
Рябчик — <i>Tetrastes bonasia</i>	0,37	197,5 ± 9,38	11,6	187,9 ± 12,4	16,1
Вальдшнеп — <i>Scolopax rusticola</i>	0,30	214,9 ± 9,2	12,1	201,9 ± 14,7	20,5
Чайка озерная — <i>Larus ridibundus</i>	0,28	218,3 ± 8,47	9,5	190,7 ± 4,57	5,9
Сойка — <i>Garrulus glandarius</i>	0,16	202,5 ± 2,16	2,4	224,1 ± 2,84	3,3
Грач — <i>Corvus frugilegus</i>	0,49	220,7 ± 5,96	8,1	180,4 ± 5,04	8,4

Прочностные характеристики трубчатых костей таких птиц, как рябчик и тетерев, несмотря на значительные различия в размерах (почти в 3 раза), близки по значениям. В другой систематической группе (сем. Врановые), также с учетом разницы в размерах сойки и грача, различия предела прочности их плечевых и бедренных костей не достоверны ($P > 0,05$). Близки по значениям показатели прочности плечевых костей вальдшнепа и озерной чайки, которые существенно отличаются экологической специализацией, слабо различаются показатели прочности их бедренных костей. Вероятно, сказывается филогенетическая близость указанных видов.

По сравнению с млекопитающими предел прочности аналогичных костей конечностей птиц гораздо выше. Так, по данным [7] предел прочности компактного вещества бедренных костей млекопитающих изменяется от 84,0 МПа до 184,7 МПа; плечевых — от 95,2 МПа до 169,3 МПа.

Значительно ниже средние значения предела прочности плечевых (133,4 МПа) и бедренных (134,0 МПа) костей млекопитающих [1]. Для исследованной нами группы птиц средние значения данных показателей составляют $197,7 \pm 7,7$ МПа (плечевые) и $192,7 \pm 9,0$ МПа (бедренные кости).

Анализируя полученные результаты, считаем необходимым отметить, что у большинства видов птиц, представленных в нашем материале, различия рассматриваемых показателей компактного вещества проксимальных звеньев конечностей незначительны и недостоверны, в то же время у сойки, грача и кряквы они сильно различаются и являются достоверными ($P < 0,01$).

Различия прочностных характеристик компактного вещества бедренных костей сойки ($224,1 \pm 2,84$ МПа) и грача ($180,4 \pm 5,04$ МПа) (оба вида представляют сем. Врановые) можно объяснить их экологической специализацией. Сойка населяет леса и густые заросли кустарников, для нее характерны разные способы добычи корма как животного, так и растительного происхождения. Грачи, наоборот, избегают леса, кормятся преимущественно в открытых биотопах. Вероятно, различия в способах использования тазовых конечностей указанных видов повлекли за собой морфо-функциональные перестройки, которые выражаются достоверными отличиями прочностных характеристик компактного вещества их бедренных костей.

Для трубчатых костей конечностей млекопитающих [1] с увеличением размеров животных характерно пропорциональное увеличение предела прочности компактного вещества. Корреляционный анализ нашего материала показал, что у птиц наблюдается невыраженная обратная зависимость между массой тела и рассматриваемым показателем: $r = -0,628$ для плечевых костей, $r = -0,194$ — для бедренных.

Отсутствуют выраженные зависимости между показателями прочности трубчатых костей птиц и содержанием минеральных веществ в их компакте. Не связаны зависимостями признаки микроархитектоники кости и данный показатель. В то же время механические свойства трубчатых костей изученных нами птиц в значительной степени определяются относительным развитием компактного вещества. При этом установлена обратная зависимость: $r = -0,755$ для бедренных костей, $r = -0,563$ — для плечевых. Таким образом, установленная значительная корреляционная зависимость объясняет преимущества тонкостенных трубчатых костей птиц, испытывающих нагрузки, направление которых совпадает с длинной осью кости. Для рассматриваемых показателей бедренных костей птиц установлена также логарифмическая зависимость: $y = 124,9x^{-0,43}$, где y — предел прочности (МПа), x — индекс компактного вещества (в долях единицы).

Суммируя изложенное, можно заключить, что основной биомеханический показатель (предел прочности) трубчатых костей птиц выше, чем млекопитающих (для животных одинаковых размеров), и не определяется массой тела. Тонкостенные бедренные кости птиц прочнее костей, имеющих высокий индекс развития компактного вещества.

1. М е л ь н и к К. П. // Вестн. зоологии. 1984. № 4. С. 3.
2. Проблемы прочности в биомеханике. М., 1988.
3. Б у р к о Л. Д. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1994. № 1. С. 44.
4. Р о к и ц к и й П. Ф. Биологическая статистика. Мн., 1967.
5. Б у р к о Л. Д., Ш к л я р о в Л. П. // Материалы IV Зоологической конференции Белорусской ССР. Мн., 1967. С. 79.
6. Д з е р ж и н с к и й Ф. Я. // Проблемы макроэволюции. М., 1988. С. 70.
7. М е л ь н и к К. П., К л ы к о в В. И. Локомоторный аппарат млекопитающих. Киев, 1991.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ФУНКЦИИ ФОТОСИНТЕТИЧЕСКОГО АППАРАТА РАСТЕНИЙ ЯЧМЕНЯ РАЗЛИЧНОЙ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ПРОДУКТИВНОСТИ

The degree of assimilation fabric development and the balance of pigment in reaction centres and in light gathering complex of photosystems in different kinds of barley have been investigated. It was shown that at the early stages of plants development their photosynthetic apparatus possesses some peculiarities in the distribution of pigments entering into light gathering and reactive centres of photosystems.

Важным вопросом современной физиологии растений является выяснение природы внутренних факторов, обуславливающих уровень продуктивности сельскохозяйственных растений. Особую актуальность приобретает поиск физиологических показателей фотосинтетического аппарата, обеспечивающих высокую продуктивность растений. Для определения критериев отбора хозяйственно-перспективных форм является важным исследование особенностей структуры и функции фотосинтетического аппарата высокопродуктивных сортов, которые обеспечивают им преимущество перед низкопродуктивными сортами в формировании биологического и хозяйственного урожая.

В связи с этим значимыми в научном и прикладном плане являются исследования, направленные на выявление особенностей фотосинтетического аппарата у растений, отличающихся потенциальной продуктивностью. В настоящее время имеются данные о связи структуры и функции фотосинтетического аппарата растений с их продуктивностью [1—4]. Однако еще недостаточно изучен фотосинтетический аппарат с точки зрения выявления показателей, которые могли бы использоваться при скрининге на продуктивность на ранних этапах роста и развития растений.

Материал и методика

Объектом исследования служили растения ярового ячменя интенсивного (сорта Зазерский-85 и Интенсивный) и экстенсивного (сорт Винер) типа. Малопродуктивный сорт Винер служил относительным контролем к сортам высокой потенциальной продуктивности.

Экспресс-методом исследовалась степень развития ассимиляционных тканей [5], накопление и распределение фотосинтетических пигментов в белковых комплексах хлоропластных мембран [6—7], функциональная активность фотосинтетического аппарата, оцениваемая по продуктивности работы единицы массы хлорофилла, накоплению органических веществ и формированию биомассы. Изучение проводилось на ранних этапах роста и развития растений с целью выработки тестов ранней диагностики продуктивности растений. Приведенные в статье данные являются результатом нескольких серий опытов, относящихся к 8-дневным растениям со сформированными хлоропластами. Установленные различия при оценке структуры и функции фотосинтетического аппарата статистически достоверны.

Результаты и их обсуждение

Данные (табл. 1) показывают, что экстенсивный и интенсивные сорта ячменя формировали разную ассимиляционную поверхность, оцениваемую по таким показателям, как площадь и толщина листа, коррелирующим в значительной степени с интенсивностью фотосинтеза. Наибольшую толщину листа по сравнению с растениями сорта Винер имели растения высокой потенциальной продуктивности (Зазерский-85 и Интенсивный). Данный показатель в значительной мере определяет объем и поверхность мезофилла, обеспечивающего ассимиляционные функции фотосинтетического аппарата на уровне листа. Выявлены различия между экстенсивным и интенсивным сортами по отношению поверхности мезофилла к площади листа: у сортов Интенсивный и Зазерский-85 внутренняя поверхность листа значительно больше внутренней поверхности листьев малопродуктивного сорта Винер (см. табл. 1). Это сви-

Степень развития ассимиляционных тканей и фонд фотосинтетических пигментов растений ячменя различной потенциальной продуктивности

Сорт	Площадь листа, см ²	Толщина листа, мкм	Поверхность мезофилла/площадь листа	Хлорофилл, мг/г сырой массы			Каротиноиды, мг/г сырой массы	Хлорофилл <i>b</i> + каротиноиды, мг/г сырой массы	Хлорофилл <i>b</i> + каротиноиды/хлорофилл <i>a</i>
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a + b</i>			
Винер	1,90±0,011	134±1,7	58,68	0,599±0,016	0,240±0,007	0,839	0,332±0,010	0,572	0,954
Зазерский-85	2,03±0,010	152±1,6	68,67	0,913±0,011	0,323 ± 0,008	1,236	0,665±0,009	0,988	1,082
Интенсивный	1,99±0,007	171±1,3	77,19	0,809±0,009	0,317±0,009	1,126	0,561±0,11	0,878	1,085

детельствует о большей потенциальной возможности фотосинтетического аппарата высокопродуктивных сортов. Следовательно, интенсивные сорта характеризуются более развитой ассимиляционной тканью, что является предпосылкой для повышения активности их фотосинтетического аппарата.

Активность фотосинтетического аппарата существенно зависит от фонда пигментов, определяющих оптические свойства листьев. Данные по содержанию фотосинтетических пигментов (см. табл. 1) показывают, что растения ячменя различных сортов отличаются по потенциальной возможности фотосинтетического аппарата. У растений сортов, имеющих разный потенциал продуктивности, биосинтез хлорофилла идет с различной интенсивностью, о чем можно судить по накоплению хлорофилла *a* и хлорофилла *b* в листьях. У растений интенсивных сортов содержание пигментов выше, чем у экстенсивных, что может обуславливать неодинаковую возможность реализации поглощенной световой энергии и различную интенсивность световых реакций фотосинтеза.

Растения различных сортов отличаются не только содержанием зеленых пигментов, но и концентрацией каротиноидов (см. табл. 1), что может существенно влиять на фонд пигментов в светособирающих комплексах фотосистем. Кроме того, судя по количеству вспомогательных пигментов, более продуктивные сорта имеют большую величину светособирающих комплексов. Однако при существенных различиях вспомогательных пигментов (хлорофилл *b* + каротиноиды), входящих в светособирающие комплексы, получены относительно близкие значения вспомогательных и основных пигментов, что может свидетельствовать о том, что исследуемые сорта различной потенциальной продуктивности характеризуются неодинаковым количеством пигментов, входящих в комплекс реакционного центра фотосистем.

Т а б л и ц а 2

Содержание и соотношение хлорофиллов
в светособирающих комплексах (ССК) и реакционных центрах (РЦ)
фотосистем растений ячменя различной потенциальной продуктивности

Сорт	Хлорофилл, мг/г сырой массы			<i>a</i> + <i>b</i> ССК	Соотношение хлорофилла, мг/мг	
	<i>a</i> РЦ	<i>a</i> ССК	<i>b</i> ССК		РЦ/ССК	ССК/РЦ
Винер	0,311	0,228	0,240	0,528	0,590	1,697
Зазерский-85	0,525	0,388	0,323	0,711	0,738	1,354
Интенсивный	0,429	0,380	0,317	0,697	0,615	1,433

Функциональная активность фотосинтетического аппарата в значительной мере может зависеть и от распределения основных и вспомогательных пигментов в светособирающих комплексах и реакционных центрах фотосистем. Особенности работы фотосинтетического аппарата у различных сортов могут определяться именно изменением соотношений пигментов в этих комплексах. Как показывают данные (табл. 2), сорта, имеющие разную потенциальную продуктивность, отличаются содержанием хлорофилла, входящего в реакционные центры и светособирающие комплексы (о чем свидетельствуют данные соотношения пигментов, входящих в эти системы), что может влиять на интенсивность работы фотосинтетического аппарата. Большее количество фотохимически активного хлорофилла и светособирающих комплексов содержит фотосинтетический аппарат растений ячменя интенсивного типа, что также может обуславливать разную потенциальную активность фотосинтетического аппарата. У высокопродуктивных растений, вероятно,

достигалось не только высокое, но и оптимальное соотношение пигментов в функциональных комплексах фотосинтетических мембран, что в конечном итоге обеспечивает более высокую продуктивность данных сортов (Зазерский-85, Интенсивный).

Т а б л и ц а 3

Функциональная активность фотосинтетического аппарата растений ячменя экстенсивных и интенсивных сортов

Сорт	Продуктивность работы 1 мг хлорофилла, мг/г сухой массы/сут	Хлорофилл $a+b$ /содержание органических веществ, мг/мг	Накопление органических веществ, мг/г сырой массы (по углероду)	Накопление сухой массы, %
Винер	2,28±0,06	0,027	29,77±0,17	8,69±0,06
Зазерский-85	3,50±0,09	0,037	33,11±0,12	11,90±0,08
Интенсивный	3,52±0,10	0,032	34,24±0,11	10,75±0,09

Показателем, отражающим связь содержания пигментов с ходом формирования биомассы, является продуктивность работы фотосинтетических пигментов и в первую очередь хлорофилла (табл. 3). Интенсивные сорта имели высокую продуктивность работы единицы массы хлорофилла, оцениваемую с учетом накопления сухой биомассы в процессе роста и развития листа на ранних этапах онтогенеза. Это подтверждается данными по соотношению пигментов к накоплению органических веществ.

Эффективная работа фотосинтетического аппарата интенсивных сортов обеспечила большее накопление органических веществ в процессе фотосинтеза по сравнению с экстенсивным сортом Винер (см. табл. 3), что подтверждает более высокую активность ассимиляционного аппарата этих сортов.

Таким образом, уже на ранних этапах формирования фотосинтетического аппарата у высокопродуктивных сортов имеются особенности в его структуре и функции, что может обусловить различия в формировании биологического и хозяйственного урожая растений. Выявленные особенности фотосинтетического аппарата могут быть использованы в качестве доступных тестов при массовом скрининге на продуктивность.

1. Кахнович Л. В., Стефанович Е. Н., Ходоренко Л. А. и др. // Физиол. растений. 1989. Т. 36. Вып. 2. С. 222.
2. Кахнович Л. В., Петренко А. В., Ходоренко Л. А. и др. // Весці АН БССР. Сер. біял. навук. 1991. № 4. С. 37.
3. Дзятковская Е. Н., Кахнович Л. В., Ходоренко Л. А. и др. // Физиол. растений. 1991. Т. 38. Вып. 4. С. 662.
4. Кахнович Л. В., Павлович О. М. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1993. № 2. С. 34.
5. Nobel P. S., Harsock T. L. // Physiol. plant. 1981. V. 51. № 2. P. 163.
6. Рубин А. Б., Венедиктов Н. С., Кренделева Т. Е. // Фотосинтез и продукционный процесс. М., 1988. С. 29.
7. Аликов Х. К. // Методы комплексного изучения фотосинтеза. Л., 1973. Вып. 2. С. 6.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ МОРФОГЕНЕЗА У КУЛЬТИВИРУЕМЫХ ВИДОВ ЛЮПИНА

The description stage of realization of genetic information by means of stage of organogenesis has been studied. The experiment showed that the duration of the second stage of organogenesis and the number of leaves of *lupinus luteus* and *lupinus angustifolius* depended mainly on genotypes. The duration stage V of organogenesis and the number of flowers of two cultivated species lupine were under the effect of genotypes and environment.

Постоянный интерес к культуре люпина объясняется многими факторами, в частности высоким содержанием белка как в зеленой массе растений, так и в семенах. Низкая его требовательность к условиям культивирования позволяет с наименьшими затратами разрешить некоторые проблемы кормовой базы животноводства. Однако реальная продуктивность растений люпина значительно ниже их потенциальной возможности. В связи с этим актуальным является поиск маркированных признаков для отбора форм с высокой потенциальной и реальной продуктивностью. Полигенная модель Райта, Фишера, Мазера, предложенная для объяснения количественных признаков, не позволяет объяснить изменчивость генетико-статистических показателей при смене условий внешней среды, а поэтому невозможно отбирать генотип по фенотипу результирующего количественного признака. Открытие дискретности (этапности) развития организма как целостного процесса, состоящего из относительно автономных программ [1, 2], послужило основой для изучения явления формирования признаков «количество листьев», «количество цветков» как предпосылки образования высоких урожаев у двух культивируемых видов люпина (желтого и узколистного) с целью определения критериев для отбора высокопродуктивных растений.

Специфика объекта исследований (целые растения) влечет за собой и специфику методов анализа этапов реализации генетической информации, в данном случае этапов органогенеза растений. Критериями оценки исследуемых этапов явились длительность их протекания и количество заложенных структур. Остановимся на характеристике II и V этапов органогенеза [3] люпина желтого и узколистного, которые оказывают наибольшее влияние на формирование конечной продуктивности растений.

Материал и методика

Были изучены 5 сортообразцов люпина желтого: Житомирский, Пламенный, Академический 1, Афус, Цит; и 4 сортообразца люпина узколистного: Орловский М-1, Алендрилон, Высокопольский горький, Пулавский высокий. В эксперименте использовали метод морфофизиологического анализа [3]. Растения выращивали на опытном поле учхоза «Щемяслица» в 1992 и 1993 гг. Пробы брали в объеме 30 растений через 3 дня и фиксировали в универсальном фиксаторе Чемберлена [4]. Фиксированный материал анализировали по следующим параметрам: высота растения, количество зачаточных листьев, зачаточных цветков. Параллельно определяли длительность этапов органогенеза. Полученные данные обработаны статистически [5]. С помощью двухфакторного дисперсионного анализа установлены доля влияния генотипа и условий года на протекание этапов [6].

Результаты и их обсуждение

В результате проведенных исследований установлено, что у всех изученных сортообразцов люпина желтого, за исключением Житомирского и Пламенного, формирование вегетативной сферы происходит аналогично: листовые валики преобразуются в листья, в пазухе листа формируется боковая почка. Сорта Житомирский и Пламенный не формируют боковых побегов, поскольку боковые конусы нарастания отстают в своем развитии от развития конуса нарастания главного побега, что приводит к их засыханию. На рис. 1 представлено сортовое

разнообразие люпина желтого и узколистного по длительности этапов органогенеза. Достоверных различий по длительности II этапа органогенеза и количеству листьев (рис. 2) между изученными образцами люпина желтого не установлено.

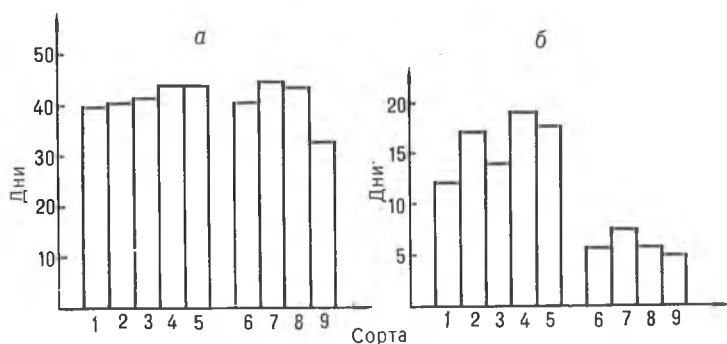


Рис. 1. Продолжительность II (а) и V (б) этапов органогенеза двух видов люпина желтого (1—5) и узколистного (6—9):

1 — Житомирский, 2 — Пламенный, 3 — Академический 1, 4 — Афус, 5 — Цит, 6 — Аллендрилон, 7 — Высокопольский горький, 8 — Пулавский высокий, 9 — Орловский М-1

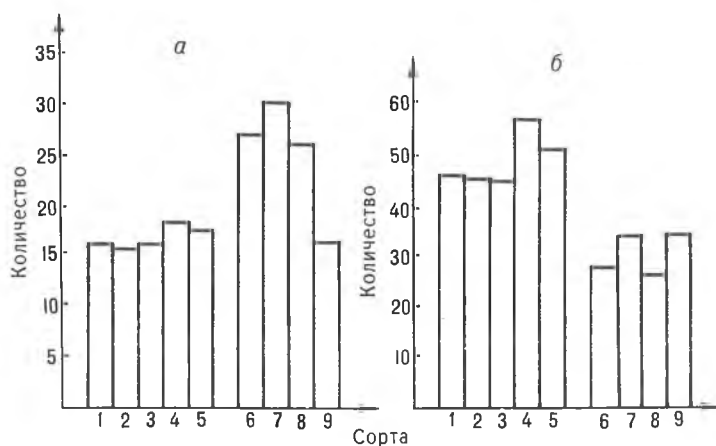


Рис. 2. Количество листьев (а) и цветков (б) у двух видов люпина желтого (1—5) и узколистного (6—9) (сорта см. в подписи к рис. 1)

Формирование вегетативной сферы у сортообразцов люпина узколистного происходит аналогично тому, как оно происходит у люпина желтого. Среди изученных сортообразцов люпина узколистного лишь образец Орловский М-1 имеет менее длительный II этап органогенеза и меньшее количество листьев ($P < 0,01$).

Сравнение полученных данных на люпине желтом и узколистом позволяет заключить, что процесс формирования вегетативной сферы у обоих видов люпина происходит аналогично и отличается лишь долей влияния генотипа (рис. 3,а) на процесс протекания II этапа органогенеза. У люпина желтого доля влияния составила 86 %, а у люпина узколистного — 97 %. Следовательно, длительность II этапа обеспечена главным образом генотипически и лишь незначительно зависит от условий среды.

В результате анализа длительности V этапа органогенеза и количества заложённых цветков у сортообразцов люпина желтого (см. рис. 1, 2) установлено достоверное увеличение длительности этого этапа и количества цветков у образцов Афус и Цит. При проведении аналогичных исследований на сортообразцах люпина узколистного выявлено, что увеличение длительности V этапа органогенеза приводит к увеличению количества цветков. Исключение составляет сорт Орловский М-1, у

которого наблюдалась обратная тенденция: за относительно небольшой промежуток времени (5 дней) формируется сравнительно большое количество цветков (35 штук).

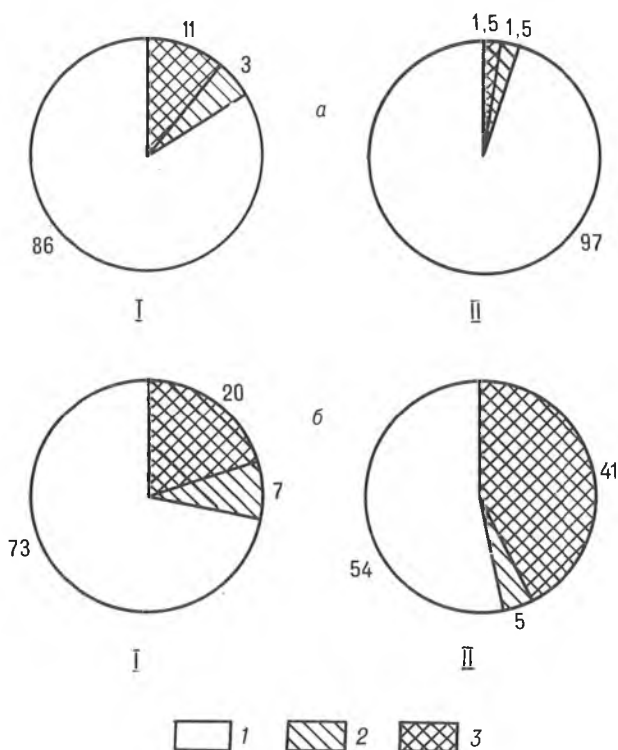


Рис. 3. Доля влияния генотипа и условий года на прохождение II (а) и V (б) этапов органогенеза двух видов люпина желтого (I) и узколистного (II), %:

1 — генотип; 2 — условия года; 3 — взаимодействие «генотип — условия года»

При сравнении двух видов люпина по длительности V этапа органогенеза и количеству цветков главного соцветия выявлено достоверное уменьшение длительности этого этапа и количества цветков у люпина узколистного. Изучение влияния генотипа и условий среды на прохождение V этапа органогенеза у двух видов люпина (рис. 3,б) выявило существенные различия этого этапа по сравнению со II. У обоих видов люпина установлено увеличение доли влияния условий среды на продолжительность V этапа органогенеза. У люпина желтого доля влияния среды увеличивается на 4 % по сравнению со II этапом и достигает 7%; у люпина узколистного она увеличивается на 3,5 % по сравнению с аналогичным показателем на II этапе и достигает 5 %. Существенно увеличивается взаимодействие «генотип — условия среды» как у люпина желтого (20 %), так и у люпина узколистного (41 %). Полученные данные свидетельствуют о разной реакции названных видов люпина на условия внешней среды на этапе заложения цветков.

Выявленные закономерности прохождения анализируемых этапов позволяют заключить: II этап органогенеза преимущественно зависит от генотипа сорта. Это дает возможность эффективно вести отбор среди двух видов люпина. На основании полученных результатов можно рекомендовать отбор на высокую вегетативную продуктивность по характеристике II этапа. Процесс заложения генеративной сферы в большей степени зависит от сочетания условий возделывания и генотипа, что необходимо учитывать при выделении перспективных форм и подборе компонентов для скрещивания.

1. Аршавский И. А. Физиологические механизмы и закономерности индивидуального развития. М., 1982.

2. Гродзинский Д. М. Надежность растительных систем. Киев, 1984.

3. Куперман Ф. М. Морфофизиология растений. М., 1984.
4. Паушева З. П. Практикум по цитологии растений. М., 1988.
5. Рокитский П. Ф. Биологическая статистика. Мн. 1973.
6. Доспехов Б. А. Методика полевого опыта. М. 1985.

УДК 581.9(470.5)

Ю. А. БИБИКОВ, М. А. ДЖУС, И. С. ГИРИЛОВИЧ

РЕДКИЕ И ИСЧЕЗАЮЩИЕ ВИДЫ РАСТЕНИЙ МИНСКОГО РАЙОНА

Results of the long-term floristic study of south-west area of the Minsk region are given in this article. The new population of the rare and dangerous plant species are exposed here. The information about some of these species in the floristic list of Belarus was absent about 100 years.

Ботаники издавна проявляли интерес к изучению флоры урочищ, расположенных в окрестностях Минска [1—7]. Наши исследования проводились в основном на Минской возвышенности, точнее на ее отрогах, расположенных в пригородной зоне Минска. Ландшафт этих мест холмисто-моренно-эрозионный с хвойно-широколиственными лесами. Рельеф сформировался в период сожского оледенения [8]. Приведем данные о наших флористических находках.

Sambucus ebulus L. — Бузина травянистая

Редкий вид. Почти сто лет (1883—1978) отсутствовал в основных флористических сводках Беларуси [1—6]. Впервые включен в состав флоры республики в 1978 г. Н. В. Козловской [7], которая обнаружила в БИНЕ (Санкт-Петербург) гербарий, собранный А. И. Беляевой (26.07.23.) в парке Прилуки Минского района.

В Минском районе выявлен в окр. д. Городище на лугу около террасы р. Менки (02.08.92, Ю. А. Бибиков, И. С. Гирилович). Популяция бузины травянистой, вероятно, заносного происхождения, образует заросли около 5—6 м в поперечнике. Растения достигают высоты 1 м, цветут и плодоносят.

Androsace filiformis Retz. — Проломник нитевидный

Редкий вид. В монографии «Флора БССР» [3] (1955. Т. 4. С. 405) указывается, что в пределах республики еще не найден, хотя в европейской части России встречается в сопредельных с Беларусью областях [9]. В 1978 г. впервые внесен в список белорусской флоры [7]. Выявлен в окр. д. Околица Минского района (26.06.89, Ю. А. Бибиков) у влажной обочины грунтовой дороги на опушке сосняка черничного.

В Гербарии БГУ хранятся образцы этого вида, собранные Г. В. Вынаевым на сырых проселочных лесных дорогах в окр. д. Прилепы (5.06.73.) и в окр. д. Королев Стан (22.06.71.) Минского района.

Prunus spinosa L. — Слива колючая, или тёрн

Редкий европейско-малоазиатский реликтовый вид, который встречается в небольшом количестве на ограниченных территориях. В Беларуси находится в островных участках на северной и северо-восточной границе ареала. Встречается в мелколесье и кустарниках, на речных террасах, лесных опушках [3, 10].

Занесен в Красную книгу Беларуси в 1993 г. Спорадически произрастает на юге республики, а в Минской области отмечен только в Вилейском районе [10].

Выявлен в окр. д. Городище Минского района, на южном склоне холма, где образует заросли среди мелколесья и кустарников (2.08.92, Ю. А. Бибиков, И. С. Гирилович). Это, вероятно, самая крупная из северных популяций вида, возникшая, возможно, из одичавших растений. Однако это не снижает ее ценности как интересного флористического объекта.

Veronica teucrium L. — Вероника широколистная

В республике встречается нечасто. Приурочена к склонам холмов, лесным опушкам, карбонатным почвам [3—5, 9].

Выявлена в окр. д. Городище на южном склоне холма, где доминирует среди разнотравья суходольного луга (02.08.92, Ю. А. Бибилов, И. С. Гирилович). Совместно с вероникой широколистной и на соседних холмах, а также притеррасных склонах р. Менки произрастают: *Fragaria viridis*, *Plantago urvillei*, *Galium verum*, *Medicago falcata*, *Genista tinctoria*, *Trifolium alpestre*, *T. montanum*, *Thymus ovatus*, *Primula veris*, *Pulsatilla patens*, *Origanum vulgare*, *Vincetoxicum hirundinaria*, *Betonica officinalis*, *Potentilla argentea*, *Centaurea scabiosa*, *Senecio jacobaea* и др. Этот флористический комплекс по видовому составу лугового сообщества близок к фрагменту луга остепененного типа.

Equisetum variegatum Ehrh. — *Хвощ пестрый*

Редкий аркто-альпийский вид. В Белорусском Поозерье по берегам водоемов представлен реликтовыми популяциями, а южнее — только как заносное растение вблизи дорог на влажных почвах. Занесен в Красную книгу в 1993 г. В Минской области известен в Молодечненском и Пуховичском районах (10).

Выявлен в окр. д. Прилучки Минского района на правом берегу р. Птичь, где произрастает на заболоченном пойменном лугу на площади около 300 м² (01.07.94, М. А. Джус).

Potentilla alba L. — *Лопухатка белая*

Редкий европейский вид, основной ареал которого расположен в степной зоне. Встречается спорадически в южной половине Беларуси. Северная граница его ареала пересекает территорию республики примерно посередине. Приурочен к светлым сухим лесам и суходольным лугам [3, 6].

В Минской области указывается для Солигорского, Клецкого и Минского районов (11).

В гербариях Академии наук и БГУ хранятся образцы, собранные разными исследователями в 1960—1983 гг. в окр. д. Прилуки на берегу р. Птичь.

В окр. д. Прилучки найдено еще одно местообитание Лопухатки белой на правом берегу р. Птичь у опушки дубравы орляковой (11.09.94, М. А. Джус).

Brachypodium sylvaticum (Huds.) Beauv — *Коротконожка лесная*

Редкий евросибирский вид, тяготеющий к северным районам республики. Встречается в лиственных и смешанных лесах, в кустарниках [3, 9].

В Гербарии БГУ имеются образцы из окр. д. Прилуки (14.07.25, Н. О. Цеттерман) и окр. д. Щемыслица (27.06.47, Нагорская). Позже в 1981 и 1983 гг. производились гербарные сборы Н. В. Козловской и др. в окр. д. Прилуки.

Выявлена новая популяция коротконожки лесной в окр. ж.-д. ст. Птичь (700 м на северо-восток). Растения небольшими группами часто встречаются по склонам холмов в елово-широколиственном лесу (04.07.94, М. А. Джус).

Gentianella amarella (L.) Boern. — *Горечавочка горьковатая, или осенняя*

Редкий евросибирско-аралокаспийский вид, находящийся в республике на северном пределе ареала [6]. Произрастает на лугах, лесных полянах, опушках и на паровых полях [5, 8].

В Гербарии АН Беларуси имеются сборы Н. В. Козловской и др. из окр. д. Сухорукие (1965 г.), Глебковичи (1988 г.) и ж.-д. ст. Городище (1977 г.) Минского района.

Обнаружена в окр. д. Прилучки на сухом склоне искусственного холма среди злаково-разнотравного травостоя (04.08.94, М. А. Джус). Площадь популяции около 50 м². Местообитание вида может быстро исчезнуть, так как средняя часть холма уже разрушена эрозией и превращена в свалку.

Ophioglossum vulgatum L. — *Ужовник обыкновенный*

Редкий голарктический вид. В Беларуси имеет спорадическое распространение. Приурочен к влажным лесным лугам, опушкам, полянам и зарослям кустарников, имеющим плодородную почву [3, 5, 9].

В Минской области ранее выявлен в Крупском [14] и Мядельском [13] районах.

Найден в окр. ж.-д. ст. Птичь на левом берегу р. Птичь в зарослях кустарников притеррасной части поймы на площади около 30 м². На 1 м² насчитывается примерно 10—12 экземпляров. Состояние популяции хорошее (10.06.93, М. А. Джус).

Cuscuta baccifera L. — Волдырник ягодный

Пребореальный реликтовый вид с дизъюктным евразийским ареалом. Занесен в Красную книгу Беларуси в 1993 г. [10]. В республике встречается чрезвычайно редко. Произрастает в северной ее части, южнее линии Гродно — Минск — Могилев пока неизвестен [6]. Встречается на влажных местах по берегам рек, среди кустарников, в тенистых лесах и в садах [3, 5, 6].

В Минской области отмечен в Воложинском и Минском районах [10]. По Минскому району имеются гербарные образцы, собранные вблизи Красного Урочища на берегу р. Свислочь (30.06.46, Н. О. Циттерман), в окр. д. Прилуки у р. Птичь (12.08.23, Маркевич), в окр. Минска в 10 км на юго-запад у р. Птичь, на закустаренной пойме (1979 г., В. А. Калинина).

Новые популяции вида найдены: в окр. д. Строчицы на берегу Волчковичского водохранилища в канаве (21.07.79, Ю. А. Бибилов, Н. Писарчик), в окр. ж.-д. ст. Птичь в шестистах метрах на северо-восток около опушки черноольшаника пойменного на левом берегу р. Птичь (07.07.93, М. А. Джус) и в окр. д. Прилучки на правобережье р. Птичь, между канавами, отходящими от реки, в заболоченном черноольшанике (08.07.94, М. А. Джус).

В заключение можно отметить, что наши исследования флоры в основном касались юго-западной части окрестности Минска, т. е. они носили выборочный характер, но, несмотря на это, удалось выявить интересные, а порой даже неожиданные объекты. Одновременно необходимо отметить, что растительный покров пригородной зоны постоянно подвергается резкому и быстрому изменению под влиянием разнообразных воздействий со стороны человека. Особенно бедственное положение складывается в наиболее живописных местах: по берегам рек и водохранилищ.

Первоочередная задача ботаников — срочно исследовать всю пригородную зону Минска с целью оценки современного состояния популяций редких растений и видов, занесенных в Красную книгу Республики Беларусь; параллельно с этим в ботанических садах организовать работу по накоплению банка видов растений, подлежащих репатриации в фитоценозы, из которых они уже исчезли.

Собранный в окрестностях столицы флористический материал будет положен в основу при разработке научного обоснования для организации серии ботанических заказников.

1. П а ш к е в и ч В. В. // Тр. Санкт-Петербург. о-ва естествоисп. 1882. Т. 13. № 2.
2. П а ч о с к и й И. К. // Там же. 1897. Т. 27. Вып. 2; 1899. Т. 29. Вып. 3; 1900. Т. 30. Вып. 3.
3. Флора БССР. 1949—1959. Т. 1—5.
4. М и х а й л о в с к а я В. А. Флора Полесской низменности. Мн., 1953.
5. Определитель растений Белоруссии. Мн., 1967.
6. К о з л о в с к а я Н. В., П а р ф е н о в В. И. Хорология флоры Белоруссии. Мн., 1972.
7. К о з л о в с к а я Н. В. Флора Белоруссии. Мн., 1978.
8. М а р ц и н к е в и ч Г. И. Основы ландшафтоведения. Мн., 1968.
9. М а е в с к и й П. Ф. Флора средней полосы европейской части СССР. Л., 1964.
10. Чырвоная кніга Рэспублікі Беларусь: Рэдкія і тыя, што знаходзяцца пад пагрозай знікнення віды жывёл і раслін. Мн., 1993.
11. П а р ф е н о в В. И. Флора Белорусского Полесья. Мн., 1983.
12. Флора европейской части СССР. Л., 1978. Т. 3.
13. Б и б и к о в Ю. А., З у б к е в и ч Г. И., С а у т к и н а Т. А. // Весці АН БССР. Сер. біял. навук. 1980. № 6.
14. Б и б и к о в Ю. А., З у б к е в и ч Г. И., С а у т к и н а Т. А. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1990. № 2.



УДК 550.8:528

Н. А. КАПЕЛЬЩИКОВ, Г. В. НОВИКОВ, Ф. Е. ШАЛЬКЕВИЧ

ОЦЕНКА ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЫ ПРИ СРЕДНЕМАСШТАБНОМ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОМ КАРТОГРАФИРОВАНИИ

Within the Braslavsko-Polotsky proving ground geoeological complexes with assessment of conditions of manifestation of the modern ecological and engineering and geological processes and landscape and geochemical processes.

Покомпонентное изучение составляющих геосистемы не обеспечивает познаний механизма взаимодействия природных и антропогенных факторов и не может являться достаточной научной основой современного рационального природопользования. В этом плане весьма важное значение приобретают геоэкологические исследования состояния и тенденций изменения геологической среды (ГС) под воздействием природных и техногенных факторов, а также их влияние на живые организмы, в первую очередь на человека.

Одним из районов исследований был выбран Браславско-Полоцкий полигон, объединяющий мощный промышленный узел (нефтеперерабатывающий комплекс, химическое производство органического синтеза, биовитаминных концентратов, искусственных волокон), зоны влияния Игналинской АЭС, ТЭС и других энергетических установок, интенсивного производства строительных материалов на базе карьерных разработок местного сырья (глины, извести, песчано-гравийной смеси), а также сельскохозяйственное производство и мелиоративное строительство. Все это способствует существенному загрязнению уникальных водоемов через систему поверхностных и подземных вод, нарушению функционирования отдельных компонентов ландшафта (в первую очередь почвенно-растительного покрова). В этой связи необходимо:

— создать информационную базу геоэкологических исследований и изучить на ее основе природные и техногенные факторы воздействия на ГС;

— оценить состояние ГС;

— составить геоэкологическую карту с прогнозом изменения ГС и разработкой рекомендаций по предупреждению вредных экологических последствий.

Наряду с использованием традиционных методов исследований (обработка данных геологической съемки, натурное обследование и геохимическое опробование) проводились штатные, тепловые, многозональные аэрокосмическо-земные работы, обеспечивавшие достоверную и оперативную информацию для изучения динамики природных и техногенных объектов с возможностью инструментальной обработки материала. В результате была создана карта современных геологических процессов Браславско-Полоцкого полигона. Как правило, интенсивность и многообразие этих процессов контролируются тектонически активными зонами и кольцевыми структурами с повышенной инфильтрацией подземных вод, относительно более расчлененным рельефом, максимальным проявлением оврагообразования и др.

Специальные исследования потребовались для изучения гидрогеологических условий территории полигона. Были составлены карты гидроизогипс и гидроизобат первого от поверхности ненапорного водоносного

горизонта, что наряду со строением зоны аэрации позволило наметить участки благоприятного водопотребления и места складирования отходов, а также районировать территорию по защищенности грунтовых вод.

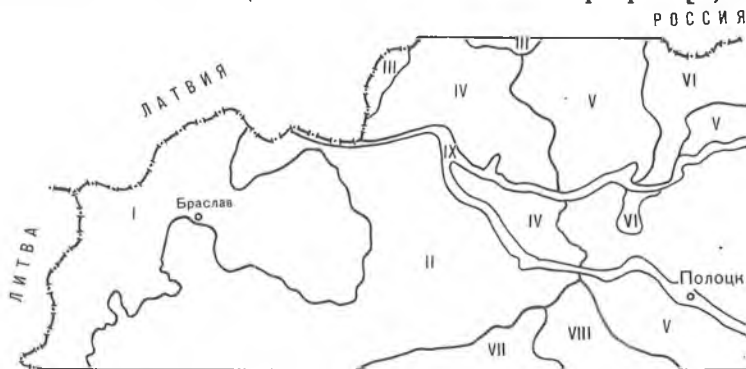
Незащищенные территории, характеризующиеся максимальным проявлением основных геологических процессов и вероятным или наиболее вероятным загрязнением грунтовых вод, приурочены в основном к речным долинам Западной Двины, Дриссы, частично Дисны, Ушачи, Свольны, Сарьянки, а также озерным комплексам (Браславская, Богинская группы, система Укля — Нобисто). Условно защищенные участки соответствуют зонам максимального проявления современных геологических процессов и маловероятного загрязнения грунтовых вод. К достаточно защищенным отнесены районы вне зон максимального проявления основных геологических процессов со значительной глубиной до первого водоносного горизонта, мощной толщей суглинистых и глинистых пород. Именно здесь можно концентрировать промышленное и сельскохозяйственное строительство и производство.

По результатам визуального дешифрирования материалов дистанционных съемок и полевого обследования составлена карта размещения основных техногенных и рекреационных объектов. Нанесены все техногенные объекты, в той или иной степени влияющие на окружающую среду (ОС): животноводческие фермы и комплексы, хоздворы и мастерские, свалки, очистные сооружения, промпредприятия и их вспомогательные производства, энергетические установки, дороги, торфоразработки, карьеры и др. Особое внимание уделялось объектам, расположенным в пределах водоохраных зон, либо в непосредственной близости от них.

Было выявлено, что значительное число животноводческих ферм и комплексов, а также места складирования органических и минеральных удобрений расположены в непосредственной близости от открытых водоемов; обильна распаханность водоохраных зон. Все это ведет к быстрому распространению загрязнений на значительных площадях. Промышленные предприятия сконцентрированы в городах, однако ряд вспомогательных и сопутствующих производств находится в городских поселках, что также учитывалось при геоэкологической оценке территории. Некоторые из таких производств (например, цех резино-битумной кровли в д. Правдинская Шарковщинского района) отличаются существенным выбросом загрязняющих элементов, способных покрывать значительные площади. В связи с этим было проведено геохимическое опробование территории (920 проб) и определено содержание 39 химических элементов в основных компонентах ландшафта (вода, почва, растительность). Это позволило дать геохимическую характеристику любого участка, используя специальный индекс:

$$H^+, H^+ - Ca^+, I \frac{A6, A7, C3, G2, G3, G7}{Mn, Mo, Zn, V, Co},$$

где перед дробью — класс водной миграции с ведущими ионами, род ландшафта (I — возвышенный, II — низменный), дробь: в числителе — основные геохимические барьеры, в знаменателе — химические элементы с наибольшим потенциалом накопления на барьерах [1, 2].

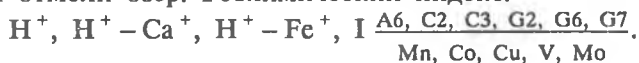


Геоэкологические комплексы Браславско-Полоцкого полигона:
I — Браславский, II — Дисненский, III — Освейский, IV — Верхнедвинский, V — Полоцкий, VI — Езершинский, VII — Поставско-Глубокский, VIII — Ушачский, IX — террасированные речные долины

Анализ влияния техногенных и рекреационных объектов и сведения о состоянии лесного хозяйства позволили выделить четыре типа хозяйственного воздействия по Браславско-Полоцкому полигону: рекреационный, лесотехнический, сельскохозяйственный, промышленно-городской. Они, в свою очередь, ранжированы по экологическому состоянию среды: условно благоприятное (минимальное влияние на ландшафт), удовлетворительное (изменения в пределах одного компонента), напряженное (ряд природных сред подвержены сильному, но обратимому влиянию), кризисное (антропогенные изменения происходят в большом масштабе), катастрофическое (появляются новые, антропогенные ландшафты, техногенное влияние необратимо).

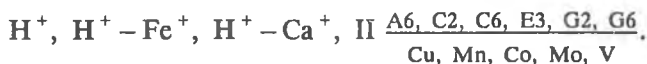
Суммирование природных условий и техногенных нагрузок было положено в основу создания геоэкологической карты Браславско-Полоцкого полигона (рисунок). Всего в пределах полигона выделено девять геоэкологических комплексов, различающихся специфическими экологически-инженерно-геологическими и ландшафтными условиями, проявлением основных современных геологических процессов, геохимическим состоянием, типами хозяйственного воздействия на ОС.

1. *Браславская* краевая холмистая камово-моренная и водно-ледниковая возвышенность с широколиственно-еловыми, сосновыми и вторичными мелколиственными лесами на дерново-подзолистых и дерново-подзолистых заболоченных почвах. Характерно поверхностное распространение моренных суглинков и супесей, а также флювиогляциальных песков поозерского возраста. Четвертичная толща мощностью 75—130 м перекрывает терригенные образования швентойского и старооскольского горизонтов верхнего и среднего девона. Уровень первого водоносного горизонта 130—175 м, глубина залегания до 50 м. Выделены Браславская, Межанская и Друйская кольцевые структуры. Плоскостной смыв составляет в основном более 1 мм/год, крип до 4 мм/год и более. Отмечено проявление термокарста, а также интенсивное зарастание прибрежной отмели озер. Геохимический индекс:



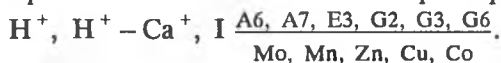
Преобладает сельскохозяйственный тип воздействия на ОС.

2. *Дисненская* плоская и заболоченная озерно-ледниковая равнина с вторичными мелколиственными, реже еловыми, лесами на дерново-подзолистых заболоченных, дерново-глеевых и торфяно-болотных почвах. На поверхности распространены озерно-ледниковые суглинки и глины поозерского возраста. Четвертичные отложения мощностью 35—100 м залегают на терригенных образованиях швентойского и старооскольского и карбонатных породах наровского горизонтов верхнего и среднего девона. Уровень ненапорного водоносного горизонта 110—140 м. Мощность зоны аэрации в основном менее 4 м, местами до 20 м. Плоскостной смыв не превышает 1 мм/год, либо отсутствует. Отмечены проявления оползневых и обвально-осыпных процессов, распространена денудация, типичны биогенные процессы. Район имеет следующий геохимический индекс:



Преобладает сельскохозяйственный тип воздействия.

3. *Освейская* краевая холмистая моренная возвышенность с еловыми, сосновыми и вторичными мелколиственными лесами на дерновых слабо- и среднеподзолистых почвах. На поверхности залегают моренные супеси и суглинки поозерского возраста. Четвертичная толща мощностью 40—90 м перекрывает терригенные породы швентойского горизонта верхнего девона. Уровень грунтовых вод в пределах 145—160 м, глубина залегания до 24 м. Выделена Сарьянская кольцевая структура. Плоскостной смыв составляет до 2,5 мм/год, крип — до 2 мм/год. Установлены процессы оврагообразования. Геохимическая характеристика:



Доминируют лесотехнический и сельскохозяйственный тип воздействия на ОС.

4. *Верхнедвинская* волнистая озерно-ледниковая равнина с широколиственными, еловыми и мелколиственными лесами на дерновых слабо- и среднеподзолистых почвах. На поверхности наиболее распространены суглинки, супеси и глины поозерского возраста. Мощность четвертичных отложений достигает 65 м. Они перекрывают карбонатные и терригенные образования саргаевского и швентойского горизонтов верхнего девона. Уровень первого водоносного горизонта 110—140 м, глубина залегания до 30 м. Среди основных современных геологических процессов преобладают плоскостной смыв (до 2,5 мм/год), крип (менее 2 мм/год), интенсивно овражно-балочное образование. Геохимический индекс территории:

$$H^+, H^+ - Ca^+, II \frac{A6, E3, E7, G2, G3, G6}{Mn, Mo, Cu, V, Pb}.$$

Преобладает сельскохозяйственный тип воздействия на ОС, присутствуют лесотехнический и промышленно-городской.

5. *Полоцкая* пологоволнистая и плоско-бугристая с золовыми грядами озерно-ледниковая равнина с вторичными мелколиственными, реже еловыми, лесами на дерново-подзолистых заболоченных почвах и сосновыми лесами на дерново-слабоподзолистых почвах. Характерно поверхностное распространение озерно-ледниковых песков и супесей поозерского возраста. Четвертичная толща мощностью 14—123 м залегает на верхнедевонских (швентойский и саргаевский горизонты) доломитизированных известняках, глинах, алевролитах, песках. Уровень первого от поверхности водоносного горизонта 110—150 м, мощность зоны аэрации до 30 м. Выделена Сосницкая кольцевая структура. Крип не превышает 2 мм/год, плоскостной смыв менее 1 мм/год. Распространены эрозия временных линейных водотоков, оползневые, обвально-осыпные и золовые процессы, дефляция, оврагообразование. Геохимический индекс:

$$H^+, H^+ - Fe^+, H^+ - Ca^+, II \frac{A2, A6, C2, C6, G2, G6}{Co, Cu, Mn, Mo, Zn}.$$

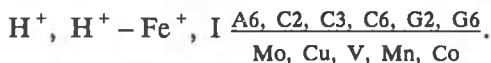
Типы хозяйствования аналогичны предыдущему комплексу. Единственное отличие — при промышленно-городском типе воздействия наблюдается кризисное состояние, связанное с Новополицким промузлом.

6. *Езерщинский* комплекс с краевыми моренными грядами и камовыми массивами с широколиственно-еловыми лесами на дерновых слабо- и среднеподзолистых почвах, сосновыми и вторичными мелколиственными лесами на торфяно-болотных почвах. Типично поверхностное распространение флювиогляциальных песков, песчано-гравийного материала и супесчано-суглинистой морены поозерского возраста. Четвертичная толща мощностью до 50 м залегает на швентойско-саргаевских алевролитах и доломитизированных известняках. Уровень первого водоносного горизонта 130—165 м, глубина залегания до 45 м. Контролируется Россонской тектонически активной зоной. Крип и плоскостной смыв составляют 4 мм/год и более. Обнаружены проявления термокарста, распространено торфообразование. Геохимический показатель территории:

$$H^+ - Ca^+, H^+ - Fe^+, I \frac{A6, C6, E3, E7, G2, G6}{Mo, Mn, Co, Cu, V}.$$

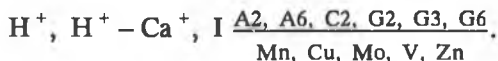
Типы хозяйственного воздействия на территорию аналогичны Верхнедвинскому комплексу.

7. *Поставско-Глубокская* пологоволнистая моренная равнина с мелколиственными лесами на дерново-подзолистых слабogleевых и глееватых почвах. На поверхности распространены супесчано-суглинистые породы морены поозерского возраста. Мощность четвертичной толщи составляет около 60 м, залегает на старооскольских и швентойских терригенных образованиях среднего и верхнего девона. Уровень первого от поверхности водоносного горизонта 130—148 м, мощность зоны аэрации до 33 м. На территории комплекса выявлено северное крыло Ушачской кольцевой структуры. Крип и плоскостной смыв до 4 мм/год, характерно оврагообразование. Геохимический индекс имеет вид:



Преобладают сельскохозяйственный и лесотехнический типы хозяйственного воздействия.

8. *Ушачская* краевая холмистая камово-моренно-озерная возвышенность с широколиственно-еловыми и вторичными мелколиственными лесами на дерновых слабо- и среднеподзолистых почвах. На поверхности залегают моренные супеси, суглинки, а также флювиогляциальные пески поозерского возраста. Мощность четвертичной толщи, залегающей на терригенных образованиях верхнего и среднего девона, составляет 40—65 м. Уровень первого водоносного горизонта не превышает 120—145 м, глубина до 45 м. Выявлена Ветринская кольцевая структура. Крип и плоскостной смыв не превышают 4 мм/год, присутствуют термокарстовые образования. Комплекс имеет следующий геохимический индекс:



Типы хозяйственного воздействия на ОС Ушачского, Верхнедвинского и Езерщинского комплексов совпадают.

9. *Террасированные речные долины* с сосновыми лесами на дерново-подзолистых почвах. Типично залегание аллювиальных песков и песчано-гравийного материала с областей сноса. Среди основных современных геологических процессов наиболее часто встречаются эрозивно-аккумулятивные, обвально-осыпные и оползневые. Широко представлено оврагообразование. Геохимический индекс комплекса:



Преобладает сельскохозяйственный тип воздействия на ОС, присутствует лесотехнический и промышленно-городской.

Таким образом, по результатам исследований в пределах Браславско-Полоцкого полигона выделены геоэкологические комплексы с оценкой режима проявления современных геологических, гидро- и инженерно-геологических, ландшафтно-геохимических процессов, что позволяет более полно изучать характер взаимосвязи ГС и народнохозяйственных объектов. Предлагаемое районирование может стать основой литомониторинга ГС с выработкой практических рекомендаций и долговременного прогноза последствий антропогенного вмешательства в природные процессы, снизить затраты на хозяйственное освоение территории.

1. Ландшафтно-геохимические основы фонового мониторинга природной среды. М., 1989.

2. Перельман А. И. Геохимия. М., 1989.

УДК 574.583(476)

Г. Г. ВЕЖНОВЕЦ, В. М. САМОЙЛЕНКО

ФИТОПЛАНКТОН ОЗ. ЛУКОМСКОГО—ОХЛАДИТЕЛЯ ТЭС

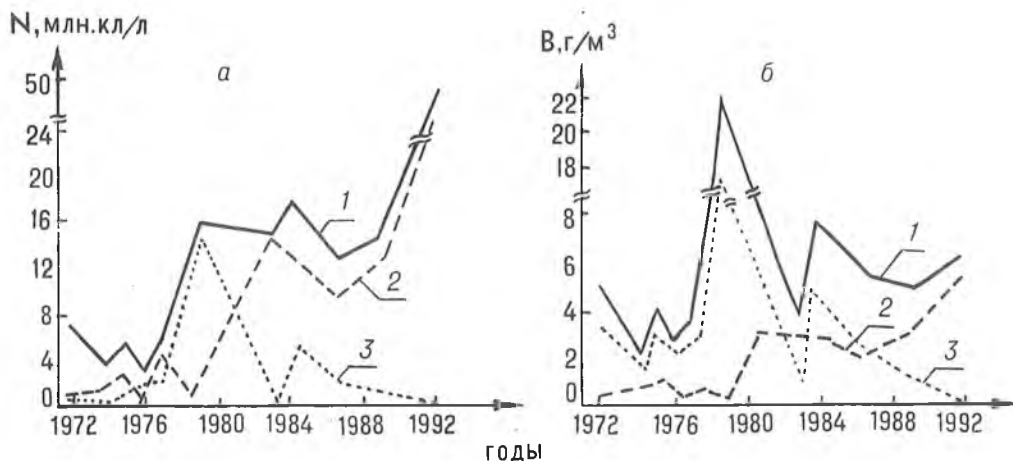
In this work the long-term and seasonal dynamics of phytoplanktonic community and its reaction on various types of anthropogenous effect have been considered. In the 70-s the Lukomskoe lake was similar to mesotrophic lakes as to its level of phytoplankton development and dominance of diatoms, while in the 80-s this lake became closer to the eutrophic type due to a considerable increase in numbers owing to blue-green alga.

Озеро Лукомское — охладитель ТЭС, является одним из крупнейших водоемов Беларуси. Его площадь 36,7 км², средняя глубина 6,7 м, максимальная — 11,5 м, объем 243,0 млн м³, площадь водосбора 178,0 км². Это один из наиболее изученных водоемов республики. Большинство публикаций посвящено влиянию ТЭС и садкового хозяйства на сообщества зоопланктона и зообентоса [1, 2].

В данной статье представлена многолетняя и сезонная динамика сообщества фитопланктона и его реакция на различные виды антропогенного воздействия. Пробы фитопланктона отбирали батометром Руттнера на постоянных станциях в зоне с естественным температурным режимом (контроль) и в районе сброса подогретых вод (подогрев). Пробы фиксировали по Утермелю, численность клеток определяли в камере Фукс-Розенталя. Для определения биомассы пользовались данными по сырому весу 1 млн клеток для различных отделов [3].

Исследования фитопланктонного сообщества оз. Лукомского начато О. Д. Акимовой в 30-е гг. [4, 5]. Из 61 формы водорослей преобладали зеленые (30 %), диатомовые (25%) и синезеленые (17 %). Летняя численность фитопланктона колебалась от 23,5 до 43,2 млн экз/л. Среднеголетняя биомасса, рассчитанная с некоторыми допущениями на основании данных О. Д. Акимовой по общей численности и соотношению основных отделов водорослей, составляла 10,9 г/м³. В 1932 г. было отмечено «цветение» воды, обусловленное синезеленой водорослью *Gloetrichia echinulata* (J. S. Smith) P. Richt, а также значительное развитие диатомовых *Melosira granulata* (Ehr.) Ralfs. var. *granulata*, *Asterionella gracillima* (Hantzsch.) Heib., *Fragilaria crotonensis* Kitt. В 1938 г. «цветения» не наблюдалось, хотя синезеленые и диатомовые в своем развитии приближались к оценке «5» по 6-балльной шкале. На основании полученных данных О. Д. Акимова характеризовала оз. Лукомское как эвтрофный водоем.

По мнению О. Ф. Якушко [6], до строительства ТЭС озеро являлось водоемом эвтрофного типа с интенсивным ветровым перемешиванием водной массы, сравнительно высоким содержанием кислорода в годовичном цикле, небольшой степенью зарастания.



Многолетняя динамика численности N (а) и биомассы (б) всего фитопланктона (1), синезеленых (2), диатомовых (3) водорослей в оз. Лукомском (июль — август)

Дальнейшее изучение фитопланктона проводилось после строительства ТЭС сотрудниками НИЛ озераведения и охватывает период с 1972 по 1992 г. с различной периодичностью. На рисунке представлена динамика развития фитопланктона в период летнего максимума (конец июля — август) в зоне с естественным температурным режимом, который в целом характерен для 90 % воды и площади дна озера.

В развитии сообщества планктонных водорослей после ввода в строй ТЭС можно выделить два этапа. Первый охватывает 70-е гг. сразу после пуска ТЭС и характеризуется довольно низкими количественными показателями: численность водорослей колебалась от 2,03 до 7,00 млн кл/л, биомасса от 1,44 до 5,35 г/м³, за исключением 1979 г., когда в августе была отмечена сильная вегетация диатомовых *Asterionella formosa* Hass., *F. crotonensis*, биомасса которых составляла от 54,0 до 80,0 % общей, а также слабым развитием синезеленых и отсутствием «цветения» воды в летние месяцы. По своему трофическому статусу озеро характеризовалось как мезотрофное [7]. Столь существенные изменения объясняются

вселением в водоем в начале 70-х гг. моллюска-фильтратора дрейссены и дальнейшим успешным развитием ее популяции, что в первую очередь сказалось на улучшении качества воды [8].

На втором этапе, с начала 80-х гг., отмечается увеличение количества синезеленых в летнем планктоне, что в конце лета нередко приводило к «цветению» воды. Именно синезеленые способствовали росту средне-вегетационных количественных показателей, особенно численности, которая возросла с 2,91 млн кл/л в 70-е гг. до 8,09 млн кл/л в 80-е гг.

В период с 1972 по 1979 г. в озере было зафиксировано 180 таксонов, к 1992 г. их количество возросло до 231 в основном за счет протококковых, доля которых в общем видовом составе увеличилась с 32 до 40 %. Диатомовые составляли 32, синезеленые 10, пиррофитовые 7, золотистые и эвгленовые — 1 % от общего числа видов.

В сезонной динамике фитопланктона водоема-охладителя сохранились особенности, характерные для водоемов с естественным температурным режимом.

Весной видовой состав фитопланктона беден, количественные характеристики также невысоки. В марте обычно встречаются единичные представители двух отделов — диатомовых и пиррофитовых, изредка — протококковых. Однако в отдельные годы (1989 г.) отмечалось интенсивное развитие представителя вольвоксовых — мелкой жгутиковой водоросли *Chlamydomonas* Ehr. sp., численность которой достигала 25 млн кл/л. В апреле — мае характерно преобладание диатомовых водорослей как по количеству таксонов, так и по числу клеток с максимумом во второй половине апреля — начале мая. Их численность в разные годы была в пределах 0,06 — 13,64 млн кл/л. Типичными представителями этого отдела являются *A. formosa*, *F. crotonensis*, *M. granulata*, *Cyclotella comta* (Ehr.) Kiitz. var. *comta*. Эти виды постоянно присутствуют в составе сообщества. В качестве субдоминантов чаще всего выступают представители криптофитовых — виды родов *Cryptomonas* и *Rhodomonas*. В разные годы исследований численность весеннего фитопланктона колебалась в пределах 0,23 — 2,73 млн кл/л, биомасса — 0,59 — 2,74 г/м³, за исключением отдельных «вспышек» развития, обусловленных, как уже указывалось, *Chlamydomonas* sp. (1989 г.), либо этим же видом в сочетании с мелкой *Cyclotella* Kiitz. sp. и *Rhodomonas pusilla* Jav. (1987 г.), когда численность фитопланктона в среднем по озеру была 22—30 млн кл/л, а биомасса — 10,0 г/м³.

В летнем фитопланктоне наиболее разнообразными на протяжении всего периода исследований были зеленые и диатомовые, в 80-е гг. возросло количество видов синезеленых. Как правило, в июне — первой половине июля вегетация водорослей минимальна. В это время фитопланктон представлен протококковыми и диатомовыми, последние, как правило, доминируют по численности и биомассе. Чаще всего в качестве доминантов в этот период выступали те же виды, что и весной. Иногда к ним добавлялись протококковые *Coelastrum cambricum* Archer v. *cambricum*, *Crucigenia fenestrata* Schmitz и представители криптофитовых из родов *Cryptomonas* и *Rhodomonas*.

С конца июля и до начала сентября в озерах Беларуси обычно наблюдается максимум вегетации водорослей, который для оз. Лукомского в 70-е гг. характеризовался пиком диатомовых. С начала 80-х гг. и до настоящего времени летне-осенний максимум связан с массовым развитием синезеленых, вызывающих «цветение» воды. В разные годы агентами «цветения» были *Microcystis aeruginosa* (Kiitz.) Elenk. f. *aeruginosa*, *M. pulvrea* (Wood) Elenk. f. *pulvrea*, *G. echinulata*, *Aphanizomenon flos-aquae* (Z) Ralfs f. *flos-aquae*. Часто в период «цветения» происходила смена одного из указанных видов другим.

В 80-е гг. наряду с ростом количественных показателей (см. рисунок) о повышении трофического статуса водоема свидетельствует изменение соотношения ведущих отделов водорослей по сравнению с 70-ми гг. Так, если в 70-е гг. на долю синезеленых приходилось 1—50 % общей численности летнего фитопланктона, а на долю диатомовых — 18—89 %, то в 80-е гг. синезеленые составляли 73—93 %, а диатомовые — 4—26 %. За все годы исследований численность летнего фитопланктона колебалась в диапазоне 2,03 — 51,75 млн кл/л, биомасса — 1,44—22,08 г/м³.

Как правило, в сентябре при благоприятных погодных условиях еще продолжается развитие летнего планктонного комплекса, интенсивность «цветения» постепенно ослабевает. В отдельные годы даже в октябре в озере еще доминируют синезеленые. Роль диатомовых водорослей постепенно усиливается, к ноябрю они снова господствуют над остальными отделами. Если в сентябре синезеленые в общей численности еще достигают 20—70 %, то в ноябре на их долю приходится не более 20 %, а диатомовые составляют более 50 % общей численности сообщества. Для диатомового комплекса поздней осени характерны виды, указанные ранее. К ноябрю резко снижаются количественные показатели развития сообщества: численность не превышает 0,30 млн кл/л, биомасса — 0,25 г/м³.

Влияние подогрева на состояние сообщества планктонных водорослей изучалось на протяжении всего периода исследований. Различий в видовом составе фитопланктона в подогреваемой зоне и в части озера с естественным температурным режимом не обнаружено, зато количественные характеристики в контрольной зоне всегда были в несколько раз выше, чем на подогреве. Уменьшение численности и биомассы фитопланктона в районе сброса подогретых вод отмечалось и в работах других авторов [9]. Так, в мае 1992 г. численность клеток доминирующего отдела — пиррофитовых — в контроле была в 5 раз выше, чем в подогреваемой зоне. В августе во время «цветения» в районе сброса подогретой воды численность синезеленых была меньше, «цветение» было выражено слабее, период массового развития синезеленых начался позже, чем на контроле, и был менее продолжительным. Численность синезеленых водорослей в подогреваемой части не превышала 10,60 млн кл/л, в контроле достигала 49,71 млн кл/л. В августе 1984 г. численность водорослей в контрольной зоне была в 4 раза выше, чем в подогреваемой, количество синезеленой водоросли *G. echinulata* на участке с естественным температурным режимом составило 15,49 млн кл/л, а в подогреваемой части — всего 1,60 млн кл/л. Аналогичная картина отмечена и в остальные годы.

Исследования фитопланктона подводящего и сбросного каналов, проведенные в 1989—1992 гг., позволили оценить степень воздействия агрегатов электростанции на состояние сообщества. Летом 1989 г. снижение численности фитопланктона в начале сбросного канала по отношению к подводящему составило 50 %, в конце сбросного канала — около 60 %. По данным 1992 г., потери численности водорослей после прохождения агрегатов ТЭС достигли 77—95 % (непосредственно в месте сброса). Причиной столь резкого снижения числа клеток водорослей может быть не только механическое их повреждение, но и тепловое воздействие. Особенно уязвимыми оказались синезеленые, диатомовые и золотистые водоросли.

Таким образом, рост видового разнообразия, существенное увеличение численности фитопланктона за счет мелкоклеточных видов, «цветение» воды в летнее время, обусловленное синезелеными водорослями, сближает оз. Лукомское с эвтрофными водоемами.

1. Каратаев А. Ю. Экология макробеспозвоночных водоемов-охладителей Белоруссии. Мн., 1988. Деп. в ВИНТИ 14.12.88. № 8758-88.

2. Митрахович П. А., Ляхнович В. П. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1988. № 3. С. 40.

3. Михеева Т. М. Озерный фитопланктон и его продукционные возможности в водоемах разного типа: Автореф. дис. ...канд. биол. наук. Мн., 1969.

4. Акимова О. Д. // Уч. зап. хим. и биол. фак. БГУ. 1936. Т. 28. С. 129.

5. Акимова О. Д. // Тр. Витеб. гос. пед. ин-та. им. С. М. Кирова. 1940. № 2. С. 20.

6. Якушко О. Ф. Белорусское Поозерье. Мн., 1971.

7. Михеева Т. М., Горелышева З. И., Хлынина В. Д. // Круговорот вещества и энергии в водоемах. Иркутск, 1985. С. 61.

8. Виногоградская Т. А. // Влияние ТЭС на гидрологию и биологию водоемов. Борок, 1974. С. 31.

9. Девяткин В. Г. // Экология организмов водохранилищ-охладителей. Л., 1975. С. 58.

РОЛЬ ПРОЦЕССА СТОКА В РАЗВИТИИ ВОДОЕМОВ ЗАМЕДЛЕННОГО ВОДООБМЕНА

The rainoff influenc upon the evolution of nature water reservers and lakes are shown.

Все аквальные ландшафты, относящиеся к водоемам замедленного водообмена (озера, водохранилища, пруды, карьерные водоемы), имеют общие и индивидуальные черты. К общим чертам относятся: морфологические (например, отрицательная форма рельефа, характерные элементы котловины, морфометрические показатели, сходные черты бассейнов с идентичными морфометрическими и физико-географическими показателями), некоторые элементы гидрологического режима, гидродинамические показатели, растворенные вещества, газы и др. Главной общей чертой является принадлежность к процессу стока [1].

Независимо от типа аквального ландшафта в условиях замедления стока морфологически выраженные отрицательные формы рельефа (котловина озера, чаша водохранилища, пруда, котловина карьерного водоема, озера-старицы) являются аккумуляторами вещества и энергии. В результате трансформации процесса стока в котловинах водоемов формируются специфические характеристики их гидрологического режима и условия для различной интенсивности процесса аккумуляции. В зависимости от дальнейшей роли стока в жизни водоемов в них формируются природные или природноантропогенные гидроэкосистемы с различной степенью автономности развития их режима, т. е. изолированности.

В различного типа водоемах роль стока неодинакова. Она проявляется в водообмене, в количественных показателях приходной или расходной частей водного твердого, химического балансов, гидрологического режима и направленности развития природы в целом. При отсутствии относительно значимых постоянных или временных водотоков на водосборе важно также местоположение водоемов на территории водосбора относительно его центра. В то же время все водоемы замедленного водообмена являющиеся в принципе открытыми системами и полностью не изолированы от процесса стока.

Вода является непосредственным участником стока, отличающимся многими нехарактерными для других веществ физическими, химическими, биологическими и другими свойствами. Это вещество с сугубо интегральными, до конца не изученными особенностями, которые создают в аквальных ландшафтах гидроклимат, и определяет в них гидроэкологические условия. Воды водоемов принадлежат к природным телам, обладающим плодородием, которые сильно различаются по водоемам и формируются в зависимости от роли стока. В этом плане показательным является выделение водных масс по степени электропроводности, прозрачности и другим показателям. В конкретных водоемах вода обладает определенной продуктивностью, от которой зависит биологический тип водоема. Направленность и скорость развития продуктивности во многом определяется стоком с водосбора.

С процессом стока тесно связан водообмен водоемов. В научной литературе широко применяется термин «водоемы замедленного водообмена». В соответствии с классификацией водоемов по водообмену к водоемам замедленного водообмена относятся озера, водохранилища, пруды, карьерные водоемы, старичные озера, в которых период полного обмена водных масс колеблется от нескольких суток до нескольких десятков лет, а коэффициент условного водообмена для водоемов Беларуси достигает 300 [2]. Последний определяется соотношением объема водоемов и объемом притока или стока из них [3].

Выделение групп водоемов по водообмену (транзитно-аккумулятивные, аккумулятивно-транзитные и аккумулятивные) и соответствующих подгрупп водоемов весьма условно отражает роль стока в водообмене, так как принимается во внимание, что в водообмене участвует вся водная масса. Такое разделение не отражает реального соотношения объемов

водных масс водоемов с объемом стока (притока), реальной связи с их водосбором. Кроме того, не учитывается положение водоемов на водосборе, их связь с существующей гидросетью, которая с различной интенсивностью влияет на характер внутриводоемных процессов. Ни один тип водоема не изолирован от водосбора, от процесса стока. Различная степень замедления стока, изолированность от существующей сети на водосборе, расположение самих водоемов на водосборе определяют количественные и качественные характеристики и в конечном итоге — тип аквального ландшафта.

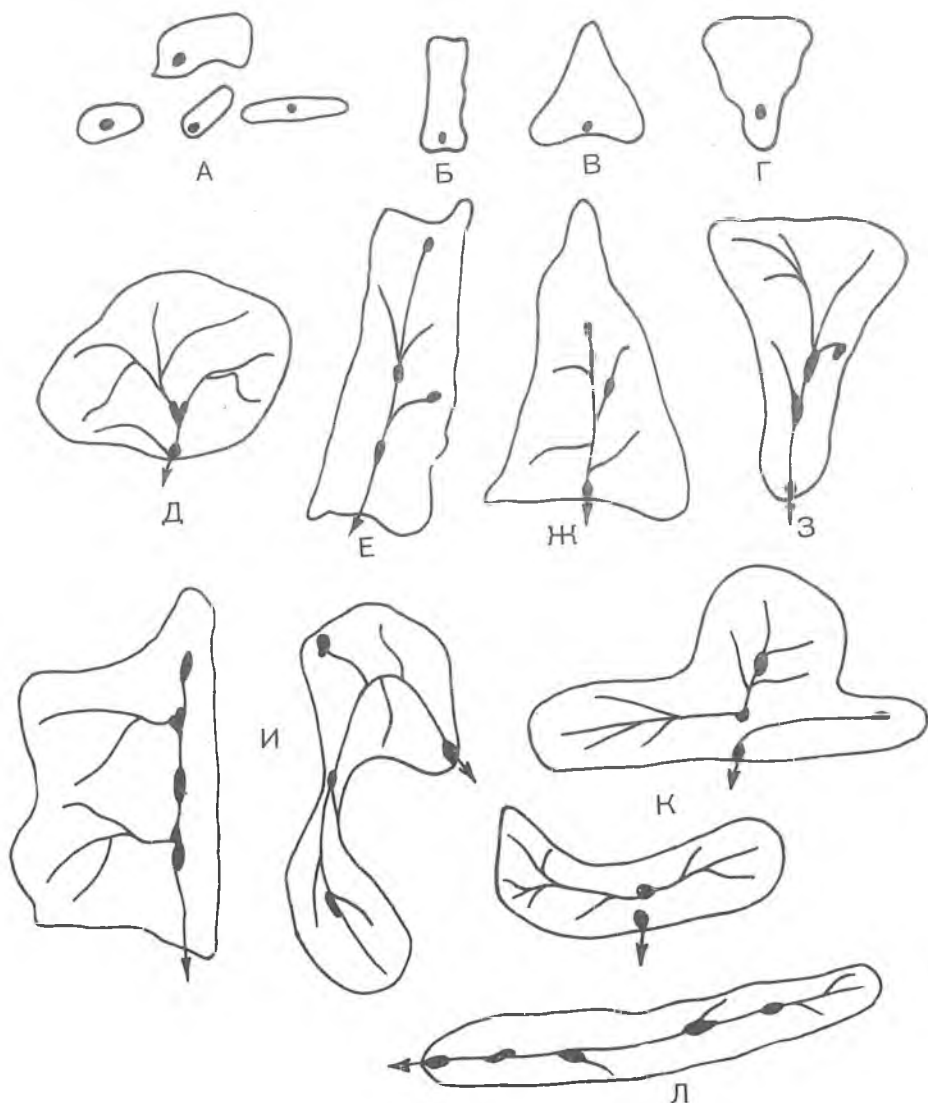
Характер гидрологической связи водоемов замедленного водообмена с основным водотоком и водосбором

№№ пп	Соотношение водо- ема и постоянного водотока	Условные обо- значения	Тип водоема	Питание, связь с во- досбором	Характер связи во- доема с водосбором
1.	Водоток втекает и вытекает из водоема		Проточные озера, водо- хранилища разного ти- па, пруды	Поверхностный сток, атмосфер- ные осадки, под- земный сток	Постоянная гидравлическая связь. Откры- тая система
2.	Водоток втекает в водоем		Небольшие бессточные озера	Поверхностный сток, атмосфер- ные осадки, под- земный сток	—»—
3.	Водоток выте- кает из водоема		Сточные озера	Подземный сток, атмосфер- ные осадки	—»—
4.	Уровень воды водоема припод- нят над водото- ком и окружа- ющей местно- стью		Обвалован- ные водо- хранилища, пруды	Наливное; По- верхностный приток + налив- ное	—»—
5.	Водоем связан с водотоком по- стоянной прото- кой, ручьем, ка- налом		Старичные озера, карь- ерные водо- емы	Поверхностный сток, атмосфер- ные осадки, под- земный сток	Постоянная гидравлическая связь. Полуав- тономная си- стема
6.	Водоем нахо- дится на водо- сборе и не свя- зан с водотоком		—»—	Поверхностный сток, атмосфер- ные осадки, под- земный сток	Периодическая гидравлическая связь. Полуав- тономная си- стема
7.	Водоем с не- большим водо- сбором. Водото- ки отсутствуют		Карьерные водоемы, копани	Подземный сток, атмосфер- ные осадки	Гидравлическая связь отсут- ствует. Авто- номная система

Характерной чертой большинства водоемов замедленного водообмена является наличие постоянной гидравлической связи с водотоками (таблица). Это хорошо проточные озера, водохранилища и пруды, которые имеют тесную связь с водосбором, а в их водном балансе основную роль играет поверхностный сток, который составляет до 98 % приходной части. В эту группу входят также небольшие бессточные и сточные озера. Как правило, все они имеют значительный по площади водосбор (до нескольких тысяч квадратных километров), и их гидрологический режим тесно связан с водосбором. Это открытая система типа «водосбор — водоем — единая система», а многие гидрологические показатели являются функцией водосбора и зависят от его площади. Так, например, средняя многолетняя амплитуда колебания уровня воды водоема является функцией показателя удельного водосбора ($A = f(\Delta F)$). Постоянная искусственная гидравлическая связь присутствует у наливных и полуналивных водохранилищ и прудов, в которые вода частично или полностью поступает принудительным путем (Волуга, Краснослободское водохранилище).

Большинство старичных озер и некоторые карьерные водоемы постоянными ручьями связаны с основным водотоком водосбора. В зависимости от сезона года сток может наблюдаться как из реки в водоем (весной в половодье), так и в обратном направлении (летом в межень). Таким образом формируется полуавтономная гидроэкосистема с сезонным влиянием стока, например, в период выхода воды в пойму реки и при заполнении старичных озер и карьерных водоемов (карьерный водоем «Сморгонь», старичные озера, соединяющиеся с руслом реки постоянной протокой).

Периодическая гидравлическая связь (полуавтономная гидроэкосистема) характерна для большинства старичных озер и некоторых карьерных водоемов, у которых гидравлическая связь может устанавливаться только весной в период половодья или летне-осенних паводков, когда вода выходит на пойму. Отсутствие протоки, разности глубин на пойме и в старице способствуют установлению в половодье своеобразного промывного режима. В остальную часть года внутренние водоемные процессы развиваются автономно, подземный сток существенного влияния не оказывает. Аналогично в половодье или паводок наблюдается обновление водной массы некоторых карьерных водоемов.



Типы водосборов отдельных озер и озерно-речных систем:

озер: а — овальный, б — прямоугольный, в — треугольный с расширением в нижней части, г — треугольный с расширением в верхней части; озерно-речных систем: д — овальный, е — прямоугольный, ж, з — треугольный, и — асимметричный, к — симметричный, л — вытянутый.

Отсутствие гидравлической связи с водотоком наблюдается у большинства карьерных водоемов и небольших копаней с весьма ограниченным водосбором, у которых практически отсутствуют водотоки, а их питание осуществляется исключительно за счет подземного стока и атмосферных осадков (Кричевский, Большой и Малый Заславский, Гайдуковка и др.).

По величине водосборов, гидрографическим особенностям и конфигурации водосборы водоемов можно разделить на простые и сложные. Сложные водосборы, как правило, большой площади и объединяют системы (каскад) озер, водохранилищ, прудов. Небольшие, отдельно взятые, водоемы имеют простую форму и сравнительно небольшую площадь. Озера Поозерья часто образуют сложные озерно-речные системы со значительной площадью водосбора. При своей относительно мелководности речные водохранилища имеют водосборы с большой площадью (Осиповичское, Чигиринское, др.). Пруды строятся в основном в верховьях рек и отличаются достаточно простой формой и малым размером водосборов.

Большинство водоемов замедленного водообмена размещается в нижней части водосбора или на замыкающем створе. Эта особенность характерна для искусственных водоемов. Сток с большей части водосбора после некоторой трансформации в русловой части поступает в искусственный водоем. Часть стока образует сток со склонов речной долины, котловины озера, непосредственно примыкающих к акватории (с малого водосбора). Небольшие бессточные озера, карьерные водоемы имеют небольшой водосбор и в большинстве случаев находятся в его центре или несколько сдвинуты относительно продольной и поперечной осей симметрии. Симметричность (асимметричность) водосбора, как и местоположение водоемов на водосборе, определяет поверхностный приток с той или другой части водосбора. Этот фактор должен учитываться при поступлении загрязняющих веществ с водосбора и расчете стока с водосбора.

В равнинных условиях и при достаточной увлажненности территории большую роль в формировании притока в водоем играет форма бассейна. Она существенно различается для отдельных озер (объемом до 10 млн м³, площадью до 5 км² и водосбором до 50 км²) и при наличии на водосборе озерно-речных систем (рисунок) с площадью водосбора более 50 км². Небольшие одиночные озера имеют водосбор овальной, прямоугольной и двух видов треугольной (с расширением в верхней и с расширением в нижней части) формы. Большинство озерно-речных систем Белорусского Поозерья имеет значительную площадь водосборов — до 2000 км² и более. Наиболее распространенные формы водосборов озерно-речных систем: овальные, прямоугольные, треугольные (с расширением в нижней или верхней частях), асимметричный, симметричный, вытянутый.

При впадении в водоем замедленного водообмена водный поток трансформируется, и в зависимости от параметров и гидроморфологических особенностей чаши водоемов образуется различная система проточности. Чем меньше по объему и площади водоем и вытянут по длинной оси, тем больший объем воды проходит транзитом через него, а на мелководьях образуются застойные зоны. В более широких плёсах озер, а в водохранилищах в приплотинной части со значительным озеровидным расширением образуются циркуляционные течения и водная масса полностью перемешивается. В верховьях водохранилищ на значительном расстоянии от впадения реки прослеживается гидродинамическая ось со значительной скоростью течения, которая в средней его части рассеивается. Сложные гидроморфологические особенности котловин водоемов, выраженность отдельных гидрографических районов, плёсов и зон, как правило, ведут к тому, что в каждом водоеме сочетаются несколько типов проточности и образуется сложная система стоковых и циркуляционных течений. Обычно выделяют линейную, полукольцевую и кольцевую плановые типы или системы проточности.

Существенные изменения в проточных водоемах наблюдаются при зарегулировании стока путем создания водохранилищ, прудов, небольших запруд на водотоках (схема). Изменение структуры географического

пространства и появление качественно нового ландшафта приводят к резкому замедлению стока и формированию гидроэкосистемы «малое водохранилище». Внутренняя гидродинамическая перестройка водоема (реки, озера) вызывает изменение стока и с малого водосбора в нижнем его бьефе. В результате в самих водоемах формируются простые и сложные акваномы, в прибрежной зоне и нижнем бьефе идет перестройка ландшафтов до образования в некоторых случаях новых небольших акваномов.

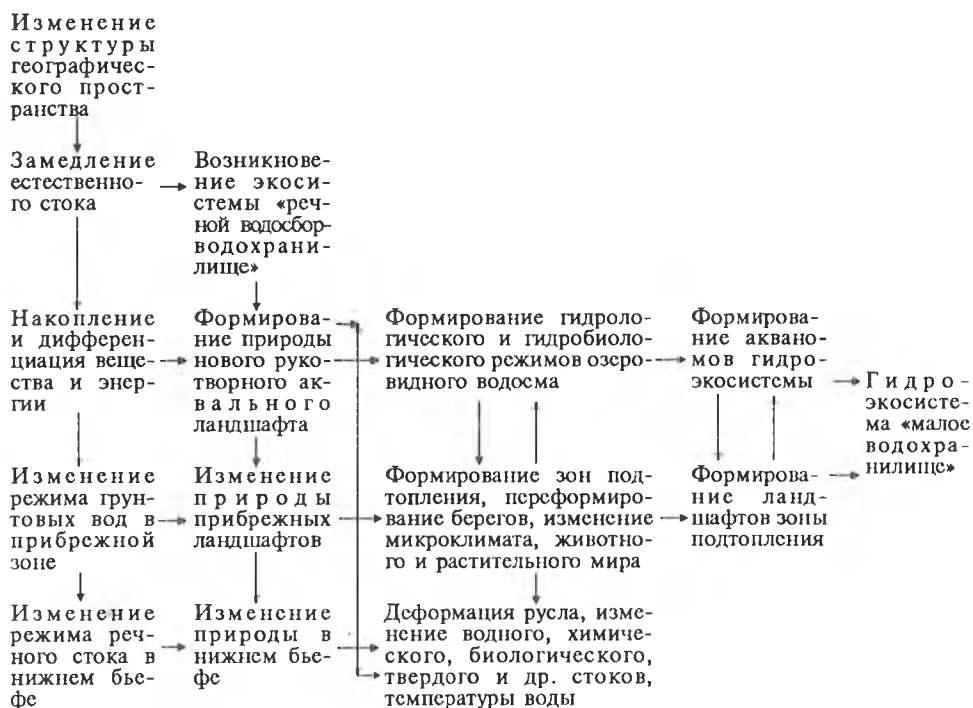


Схема формирования природно-антропогенной гидроэкосистемы малого водохранилища при замедлении естественного стока

Таким образом, сток в водоемы замедленного водообмена и из них нельзя рассматривать упрощенно, как просто количественный показатель притока или стока. Сток является одним из основных факторов, определяющих круговорот веществ и энергии в водоемах, развитие их природы в целом. Предложенные типизации водоемов и их водосборов необходимо учитывать при исследовании и практическом использовании. Под влиянием физико-географических факторов идет трансформация стока в два этапа: на водосборе и в самом водоеме. Искусственное замедление стока ведет к изменению его режима в водоеме, на прилегающей территории и нижнем бьефе с образованием новой гидроэкосистемы «малое водохранилище».

1. Муравейский С. Д. // Реки и озера. Гидробиология. Сток. М., 1960. С. 16.
2. Широков В. М., Лопух П. С. Формирование малых водохранилищ гидроэлектростанций. М., 1986.
3. Богословский Б. Б. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1981. № 3. С. 75.

УДК 631.41 + 553.97:542.47

Е. И. ГАЛАЙ

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ РАССОЛОВ НА МИГРАЦИЮ СОЛЕЙ В ПОЧВАХ

The influence of natural brines on salt migration in mineral and organogenic soils has been investigated, as well as the conditions of their introducing for the purpose of preventing the contamination of ground and surface water have been given ground to.

It has been defined that the high doses of brine increase moisture penetration and migration of salts, the result being quite opposite with the underdose. The doses of brines that do not cause the transition of salts by infiltration waters into ground waters have been determined.

В Беларуси выявлены значительные запасы подземных вод с высокой степенью минерализации, приуроченных к девонским отложениям Припятского прогиба. Природные рассолы располагаются в основном на глубинах от 2500 до 5000—6000 м.

Подземные минерализованные воды содержат около 40 элементов, в том числе агрономически ценные макро- и микроэлементы: Са, К, В, Вг, Мп, Со, Си, Zn, являющиеся важным источником минерального питания растений, что делает возможным их использование в сельскохозяйственном производстве. Вследствие своего химического состава они получили наименование полиметаллического водного концентрата (ПВК).

Преобладающие в Беларуси дерново-подзолистые почвы бедны Мп, В, Со, Си и другими микроэлементами. Их недостаток можно компенсировать путем использования природных рассолов, тем более, что сухие минеральные удобрения, которые обычно вносятся в почву, отличаются малым содержанием усваиваемых растениями питательных веществ, что значительно снижает их ценность. Применение рассолов поможет уменьшить зависимость республики от поставки импортных удобрений.

Однако внесение в почву засоленных вод требует изучения их воздействия на миграционную подвижность солей, их перенос почвенными водами в пахотном горизонте. В работах ученых по выявлению влияния минерализованных вод на химические свойства различных почв отмечено их засоление, увеличение в них содержания Na, Mg, Cl и других элементов и как следствие этого процесса — накопление этих микроэлементов в сельскохозяйственных культурах [2, 3].

Нами проведено исследование воздействия подземных высокоминерализованных вод на миграцию солей в минеральной и органогенной почвах с обоснованием условий внесения рассолов, предусматривающих предотвращение загрязнения грунтовых и поверхностных вод.

Материал и методика

Исследования проведены в верхних слоях торфяной и минеральной почвы. Органогенная почва представлена торфяно-болотной почвой низинного типа, которая характеризуется значительным содержанием Са и Mg (примерно 70 % общего числа катионов) и высокой концентрацией растворенных органических веществ, обуславливающих большую поглотельную способность торфяников.

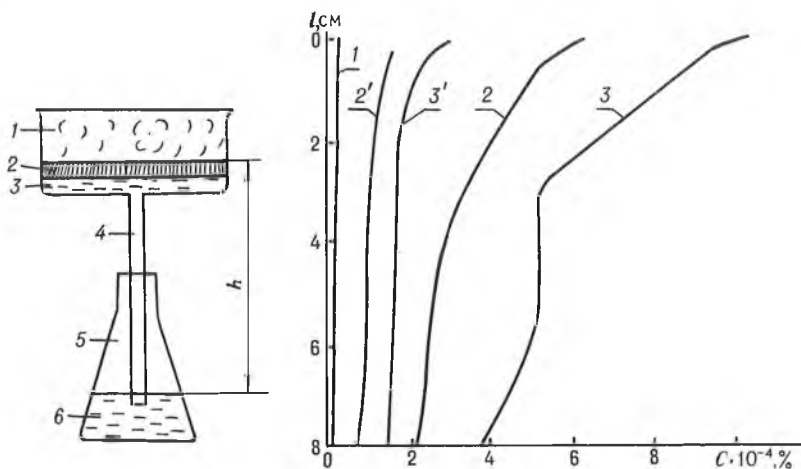


Рис. 1. Схема установки для исследования миграции солей в почве: 1 — почва, 2 — керамический фильтр, 3 — цилиндрическая колонка, 4 — соединительная трубка, 5 — колба, 6 — вода, h — уровень подпитки почвы, который моделирует уровень грунтовых вод

Рис. 2. Распределение солей по слоям торфяно-болотной почвы через 7 (1, 2, 3) и 14 (2', 3') дней после внесения различных доз рассолов: 1 — 50 кг/га; 2, 2' — 250; 3, 3' — 500 кг/га

Исследования воздействия рассолов на перераспределение солей в органогенной и минеральной почвах проводились в лабораторных и полевых условиях кондуктометрическим методом, который применяется для описания передвижения солей в почвогрунтах и позволяет сравнительно быстро получить данные о количестве солей в любой точке почвенного профиля. Его сущность заключается в измерении сопротивления в зависимости от концентрации фильтрующейся жидкости (ПВК) с последующим переводом значений сопротивления в значение концентрации жидкости по калибровочному графику.

В лабораторных условиях при изотермическом режиме массообмена почву (1) помещали на тонкопористый керамический фильтр (2), расположенный в донной части цилиндрической колонки (3), что обеспечивало постоянство капиллярного потенциала на границе почва—фильтр, а также поднятие из колбы (5) воды (6) и устойчивую подачу ее в почву (рис. 1). Уровень подпитки почвы, который моделирует уровень грунтовых вод, во всех опытах был одинаков ($H = 70$ см). Этот уровень можно изменять за счет изменения длины соединительной трубки (4). В почву равномерно вносились природные рассолы разной концентрации. В контрольный образец вводилось эквивалентное количество чистой воды. Все колонки находились в идентичных условиях. Через одну-две недели по слоям 0—1, 1—2, 2—4, 4—6, 6—8 см отбирались почвенные образцы на определение влажности, сопротивления. По калибровочному графику определяли количество солей в каждом слое и графически отражали их перераспределение по слоям почвы (рис. 2, 3).

В полевых условиях при неизотермическом режиме массообмена исследования проводились только с преобладающей в республике дерново-подзолистой легкосуглинистой почвой. Полигоном явилась экспериментальная база «Дукора» Института проблем использования природных ресурсов и экологии в Пуховичском районе Минской области. В сосуды с дерново-подзолистой легкосуглинистой почвой равномерно на поверхность вносили разбрызгиванием рассолы, а в контрольные сосуды — чистую воду. В течение двух месяцев (август, сентябрь) через 1, 2, 4, 6 недель наблюдали за распределением влажности и общего количества солей в пахотном горизонте путем послойного отбора проб (высота слоя 10 см). Влажность почвы определяли методом высушивания, перераспределение солей — кондуктометрическим методом через электропроводность. Метод измерения электропроводности почвы дает возможность оценить величину солесодержания.

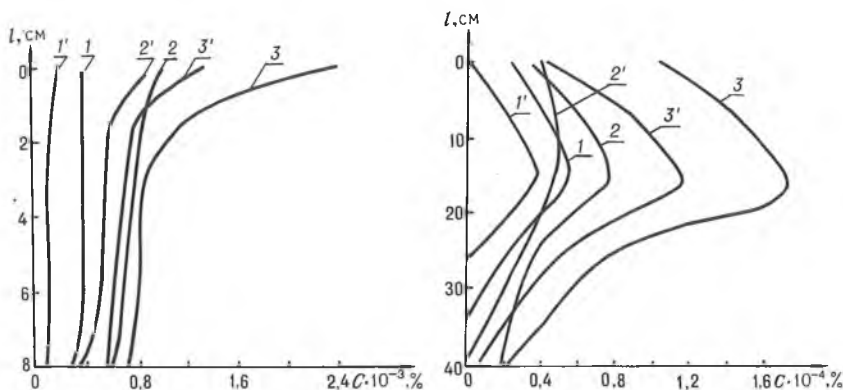


Рис. 3. Распределение солей по слоям дерново-подзолистой почвы через 7 (1, 2, 3) и 14 (1', 2', 3') дней после внесения различных доз рассолов:
1, 1' — 50 кг/га; 2, 2' — 250; 3, 3' — 500 кг/га

Рис. 4. Распределение солей по слоям дерново-подзолистой почвы в неизотермических условиях через 28 (1, 2, 3) и 42 (1', 2', 3') дня после внесения различных доз рассолов:

1, 1' — 50 кг/га; 2, 2' — 250; 3, 3' — 400 кг/га

Результаты и их обсуждение

В результате выполненных исследований установлено, что изотермический перенос солей в дерново-подзолистой почве протекает более интенсивно, чем в торфяно-болотной (см. рис. 2, 3). Через 7 дней после внесения 500 кг сухого вещества солей полиметаллического водного концентрата на один гектар в минеральную почву количество солей изменяется от $2,2 \cdot 10^{-3} \%$ в расчете на сухое вещество почвы у поверхности до $0,73 \cdot 10^{-3} \%$ — в нижнем слое. В органогенной соответственно — от $9,68 \cdot 10^{-4} \%$ до $3,63 \cdot 10^{-4} \%$ в расчете на сухое вещество почвы. В торфяной почве по сравнению с дерново-подзолистой замедляется диффузионный и капиллярный перенос солей вследствие высокого содержания водопрочных агрегатов и значительного поглощения рассолов почвенным поглощающим комплексом (ППК). Диффузия солей в более оструктуренной почве идет медленнее, снижается высота капиллярного поднятия солей, что объясняется большим количеством межагрегатных пор.

С ростом общей пористости связано увеличение удельной поверхности и соответственно поглотительной способности почвы. Торфяной почвой поглощается до 0,51 % солей минерализованных вод в расчете на сухое вещество почвы, дерново-подзолистой — до 0,11 %. Интенсивность взаимодействия ионов рассолов с ППК определяет механизм диффузионного переноса солей и скорость капиллярного переноса в почве. С увеличением прочности связи ионов с ППК уменьшается диффузия. Прочной фиксацией поливалентных ионов рассолов торфяной почвой обусловлена незначительная их миграция с водой по почвенному профилю. Поэтому перераспределение солей в органогенной почве в результате внесения минерализованных вод меньше, чем в минеральной. В торфяной почве воздействие рассолов на миграцию солей проявляется при больших дозах рассолов по сравнению с дерново-подзолистой: в минеральной с дозы 50 кг/га, в органогенной — 250 кг/га солей. Это обусловлено высокой сорбционной и ионообменной активностью торфа вследствие развитой поверхности раздела фаз и наличия гуминовых соединений. Поэтому органогенная почва по сравнению с минеральной менее чувствительна к воздействию рассолов. При малых дозах их внесения (50 кг/га) органические составляющие торфяной почвы интенсивно набухают, в результате чего уменьшается объем межагрегатного порового пространства и соответственно диффузия солей. Уменьшению диффузионного переноса солей способствует также полная адсорбция рассолов ППК в связи с возрастанием количества свободных функциональных групп торфа, что приводит к увеличению центров адсорбции и повышению адсорбционной способности торфяной почвы. Подвижность ионов в адсорбированной форме ниже, чем в почвенном растворе.

В результате поглощения ионов рассолов органикой повышается устойчивость элементов минерального питания растений от вымывания, что увеличивает коэффициент их использования и снижает концентрацию в почвенном растворе. Эти элементы удерживаются внутри набухающих органических компонентов за счет молекулярной адсорбции на поверхности частиц и ионного обмена. При этом вследствие взаимодействия поливалентных катионов с диссоциированными ионогенными группами ионными связями они удерживаются частицами наиболее прочно. Уменьшению подвижности солей в результате внесения малых доз рассолов способствует интенсификация ионообмена и снижение диффузии влаги и солей. Таким образом, в условиях торфяников использование малых доз рассолов обеспечивает компонентами минерального питания растения и предотвращает загрязнение поверхностных и грунтовых вод.

Экспериментально установлено, что обработка почвы высокими дозами рассолов интенсифицирует миграционный перенос солей в зону испарения влаги в связи с увеличением влагопроводности. Через 7 дней после внесения 500 кг/га минерализованных вод количество солей у поверхности в 2,7 раза превышает их содержание в нижнем слое органогенной почвы и более чем в три раза — в минеральной. Накопление

солей в верхнем слое связано с потерей влаги из почвенных растворов на испарение и определяется интенсивностью потока влаги в зону ее испарения. С увеличением объема выпаренной влаги возрастает количество оставшихся на поверхности солей. Интенсивность транспорта влаги определяется влагопроводностью: чем выше влагопроводность, тем больше вероятность переноса солей в зону фазовых переходов воды (к поверхности). Способность почвы проводить воду в значительной степени зависит от количества связанной воды (1), которая уменьшается при использовании 250 кг/га солей минерализованных вод. Уменьшение водоудерживающей способности обусловлено пептизирующим воздействием на структуру почвы ионов Na^+ в составе рассолов. В результате этого интенсифицируется процесс переноса с водой растворимых соединений. С ростом дисперсности связано не только уменьшение водоудерживающей способности, но и ускорение капиллярного поднятия влаги и солей к поверхности. Этому процессу способствуют менисковые силы микроагрегатов. Последствия воздействия высоких доз рассолов на структуру и водные свойства почв сказываются на миграции солей.

Доза рассолов определяет и общее количество солей в почвах. При увеличении количества минерализованных вод в 10 раз (50—500 кг/га) в минеральной почве через 7 дней количество солей у поверхности возрастает в 8 раз. На рис. 3 представлены соответствующие экспериментальные результаты. За это же время после внесения 500 кг/га (250 кг/га) солей рассолов в торфяно-болотную почву количество солей изменяется от $10,0 \cdot 10^{-4} \%$ ($6,05 \cdot 10^{-4} \%$) солей в расчете на сухое вещество почвы у поверхности до $3,63 \cdot 10^{-4} \%$ ($2,18 \cdot 10^{-4} \%$) в нижнем слое. Перераспределение солей интенсифицируется в результате уменьшения заряда структурных составляющих твердой фазы почвы и количества связанной воды. В изотермических условиях количество связанной поверхностными силами воды и особенности граничных слоев воды оказывают значительное воздействие на скорость миграции, происходящей по поверхности структурных составляющих почвы [1]. Процесс адсорбции катионов рассолов сопровождается снижением заряда почвенных частиц с уменьшением толщины смачивающих пленок воды и количества связанной воды. Движение солей вместе с водой происходит под действием капиллярных сил. Подвижность дисперсионной среды, а следовательно, и перенос растворимых соединений возрастают.

Таким образом, высокие дозы рассолов увеличивают влагопроводность, миграцию солей в торфяной дерново-подзолистой почве; действие малых доз—противоположно.

Рассмотренные закономерности влияния рассолов на миграционную подвижность солей, полученные в лабораторных условиях, справедливы и для пахотного горизонта дерново-подзолистой легкосуглинистой почвы в естественных условиях. При этом перенос солей зависит от температуры, количества осадков, инфильтрации влаги, интенсивности процессов испарения и др.

Влияние рассолов на процесс миграции солей проявляется начиная с дозы 50 кг сухого вещества солей минерализованных вод на гектар. Через 7—14 дней после их внесения наибольшее количество водорастворимых соединений накапливается у поверхности. С течением времени фронт скопления солей смещается в глубь почвы в связи с инфильтрацией воды. Через 4—6 недель после закладки опыта повышенное содержание солей наблюдается в слое 10—20 см. Через 4 недели после внесения 400 кг/га рассолов в слое 10—20 см скапливается $1,7 \cdot 10^{-4} \%$ солей в расчете на сухое вещество почвы, что в 3 раза больше, чем при использовании 50 кг/га. В последующие 2 недели количество солей в этом слое уменьшается на $0,6 \cdot 10^{-4} \%$ в результате использования 400 кг/га солей минерализованных вод.

В условиях промывного режима в результате внесения высоких доз рассолов (более 250 кг/га) наблюдается накопление солей в летний период с последующим выносом их в осенний период. Максимальное перемещение в нижележащий горизонт легкостворимых соединений происходит в позднелетний период, когда биологические процессы максимально ослаблены, а нисходящее передвижение влаги выражено в наибольшей степени.

Выводы

На основании проведенных исследований по изучению влияния рассолов на миграционную подвижность солей в почвах выявлено:

1. Изотермический перенос солей природных минерализованных вод в дерново-подзолистой почве протекает более интенсивно, чем в торфяно-болотной. Миграционный перенос солей по профилю почвы находится в обратной зависимости от емкости ее поглощающего комплекса.

2. Воздействие рассолов на перераспределение солей в почве имеет место при дозе 50 кг/га для дерново-подзолистой и 250 кг/га — для торфяной. При превышении дозы рассолов в почве интенсифицируется перенос солей как с инфильтрационным потоком, так и с потоком влаги в зону испарения, что обусловлено изменением массообменных характеристик почвы, ее структуры, соотношения между категориями влаги в материале.

3. Обработка почвы высокими дозами рассолов интенсифицирует перенос солей в зону испарения влаги (к поверхности).

1. Абрамцев А. М., Лиштван И. И., Чураев Н. В. Массоперенос в природных дисперсных системах. Мн., 1992. С. 148, 152.

2. Айдаров И. П. Регулирование водно-солевого и питательного режимов орошаемых земель. М., 1985. С. 303.

3. Розов С. В., Мошай Ю. Г. // Мелиорация и химизация земледелия Молдавии: Тез. докл. республ. конф., 11—12 июля 1988 г. Кишинев, 1988. С. 150.

4. Хамраев С. С., Артыкбаева Х., Азимбаев С. А., Ахмедов К. С. Накопление и вымывание солей из оструктуренных почв. Ташкент, 1984. С. 126.

УДК 551.435. 4 (481)

О. Ф. ЯКУШКО, ТАЙБАО ЯН

ОЗЕРНЫЙ СЕДИМЕНТОГЕНЕЗ — ПОКАЗАТЕЛЬ ЭВОЛЮЦИИ ВОДОЕМОВ ЦИНХАЙ-ТИБЕТСКОГО НАГОРЬЯ

It has been subdivided evolution of the Lakes of Qinghai-Tibetan plateau into 3 periods based on analysis of tectonical movement, development of Indian monsoon and sedimentation of the Lakes. Lacustrine environment of cooresponding three periods is distinguished in this paper.

Цинхай-Тибетское нагорье представляет собой колоссальное в масштабах планеты поднятие земной коры с абсолютными высотами 4500—6000 м. Нагорье и многие характерные для него явления природы поражают грандиозностью и уникальностью, в частности интенсивность тектонических движений, достигших в антропогене 1 м в столетие [1]. Именно эффект поднятия явился основной причиной формирования неповторимого природного комплекса высокогорной пустыни. Своеобразным экологическим парадоксом являются многочисленные крупные озера, изучение которых позволяет понять развитие природы региона.

Количество озер в пределах Цинхай-Тибетского нагорья точно не установлено, ориентировочно оно превышает несколько тысяч. Наиболее значительные из них расположены на границе Чангтана и Гандисышаня (Поозерье Тибета) на высотах 4500—4700 м, что соответствует высоте поверхности третичного пенеплена. Наиболее крупные озера занимают тектонические понижения и относятся к числу реликтовых: Намцо (2207 км²), Селлинг (1673 км²), Данграюм (1162 км²) и др. Многие из них непроточны и отличаются высокой соленостью. Эволюция озерных водоемов изучена на основании исследования озерных отложений следующими методами: геоморфологическим, стратиграфическим, палеомагнитным, радиоуглеродным и методом изотопного кислорода. Приведенные далее результаты и сведения из литературы [2—5] позволили выделить три основных озерных этапа, отвечающих тектоническим и климатическим событиям с конца неогена до голоцена (рис. 1).

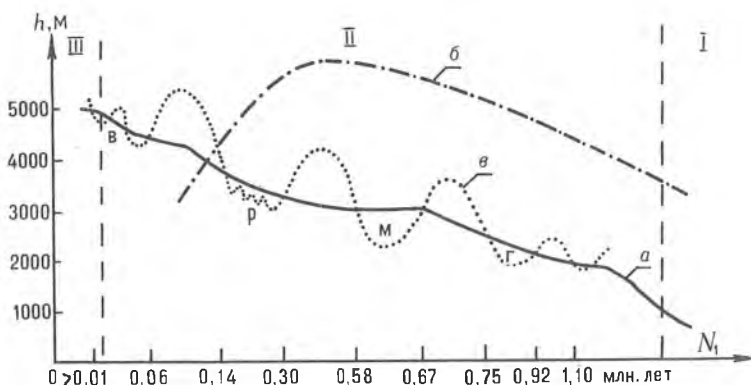


Рис. 1. Эволюция озерных этапов и поднятие Цинхай-Тибетского нагорья:

а — высота нагорья, б — муссонная циркуляция, в — эволюция оледенений; I — домуссонный озерный этап, II — муссонный озерный этап, III — современный озерный этап; г — гюнцкое оледенение, м — миндельское оледенение, р — рисское оледенение, в — вюрмское оледенение

Первый озерный этап включает верхний неоген (плиоцен). На месте современного нагорья располагалась волнистая равнина с теплым переменным влажным климатом типа саванн. Понижения поверхности были заняты крупными озерами, занимающими до 50% территории [6]. В условиях хорошей проточности формировались пресные озера, в которых накопились мощные (более 100 м) толщи песчано-глинистых и илистых осадков [7]. В нижне-олигоценых слоях присутствуют споры и пыльца *Llexpollenites*, *Rhamnacidites*, *Englhardtioipoll*, *Liquidambarpollenites* [8]; из остатков фауны — *Hipparion thibetense*, *Samotherium* sp., *Brachyrhizomys hehoensis*, а также малокофауна пресноводных моллюсков [9]. Сухой климат саванн, слабая проточность многих водоемов, поступление высокоминерализованных вод по линиям разломов способствовали осолонению озер, накоплению разнообразных солей (гипса, мирабилита, поваренной соли). О процессе осолонения свидетельствуют остатки типичной малокофауны: *Cyprideis* и *Limnocythere* [10].

Аридизация климата связана с пенепленизированной поверхностью равнины, которая не способствовала поднятию, охлаждению и конденсации муссонных масс с Индийского океана.

Коренные изменения лимногенеза связаны с интенсивным тектоническим поднятием всего Гималайско-Альпийского геосинклинального пояса в начале антропогена. В первой половине плейстоцена ($Q_1 - Q_2$) высота молодых Гималаев достигла 2000—3000 м [11], т. е. высоты конденсации водяных паров, приносимых влажными муссонами, которые, переваливая через невысокие горные хребты, приносили в Центральную часть нагорья обильные осадки.

Одновременно с поднятием и резким похолоданием начался второй (муссонный) озерный этап, оптимум которого примерно приходился на период 648—300 тыс. лет (с начала эпохи миндельского оледенения до начала рисского оледенения). Многочисленные холодные пресные озера располагались чаще всего в тех же понижениях рельефа, но занимали лишь часть площади древних озер. Многочисленные скважины свидетельствуют о преобладании терригенного типа осадков, частой смене грубообломочного материала с глинистыми и илистыми прослойками. Такой тип стратиграфии свидетельствует о резких колебаниях климата, характера питания, геоморфологических процессов в ледниковые и межледниковые (межстадиальные, осцилляторные) этапы. Мощность типичных гумидных озерных осадков превышает 100 м. Лимногляциальные отложения в разрезах представлены грубым песчано-галечниковым и валунным материалом. Преобладающий перегляциальный тип осадков, выраженный крупнозернистыми песками и галечником, свидетельствует об отсутствии в Центральном Тибете покровного оледенения. В разреженном растительном покрове преобладали травянистые ассоциации: *Artemisia*, *Chenopodiaceae*, *Ephedra*.

Последний этап эволюции озер Цинхай-Тибетского нагорья, в частности Чангтана, совпадает с концом последнего оледенения, позднеледниковьем и голоценом (около 30 тыс. лет). Климат этого этапа резко изменился: стал более сухим в связи с полной изоляцией влажных муссонных масс высокими хребтами Гималаев, достигшими 6000 м, и

установлением высотного Тибетского антициклона. Иссущение климата сказалось на состоянии и рисунке гидросети: быстро сокращались площади оледенения, уменьшалось ледниковое и атмосферное питание рек и озер; больше появилось бессточных водоемов, пересыхающих рек.

События позднего плейстоцена выразились в новом этапе озерного соленакопления. На рис. 2 переход от гумидного к аридно-му типу седиментации подтверждается стратиграфией, химическим составом отложений, данными радиоуглеродных датировок. Накопление солей началось около 30 тыс. лет тому назад в северной части Чангтана и продолжается с перерывами до настоящего времени.

Мощность соляного слоя достигает 30 и более метров. Химический состав весьма разнообразен. В зависимости от характера питания и конкретных климатических условий преобладает глауберова соль, галит с высоким содержанием калия, сода, поваренная соль, гипс.

Приходная часть солевого баланса в бессточных озерах складывается за счет солей, поступающих с водосбора, расходная — за счет испарения. В таких условиях минерализация воды достигает состояния рассолов, а содержащиеся в них соли выпадают в осадок только в определенных условиях. По составу солей разные озера делятся на карбонатные, сульфатные, хлоридные. При изменении температуры и увлажнения они способны переходить из одного типа в другой. При усыхании и повышении солености карбонатные озера переходят в сульфатные, а затем в хлоридные.

В озерах Центрального Тибета кристаллизация и выпадение солей в осадок происходит при солености 250—300 г/л. Обычно первым кристаллизуется гипс. Для его выпадения необходимо, чтобы испарилось около 40 % объемов озера. Поваренная соль и галит выпадают в осадок последними, когда остается всего 10 % объема воды. Вот почему озера Центрального Тибета обычно окружены широкой зоной солей, а зимой они превращаются в мокрые соли «цвака». Существует также сезонная закономерность соленакопления. «Летние» соли чаще всего представлены содой, гипсом, а «зимние» — поваренной солью, мирабилитом.

Скопление солей в самосадочных озерах Тибета являются источниками добычи разнообразных хемогенных полезных ископаемых. Известностью пользуется хлоридно-сульфатное озеро Юньчэн, в котором уже около 4 тыс. лет добывается поваренная соль [12].

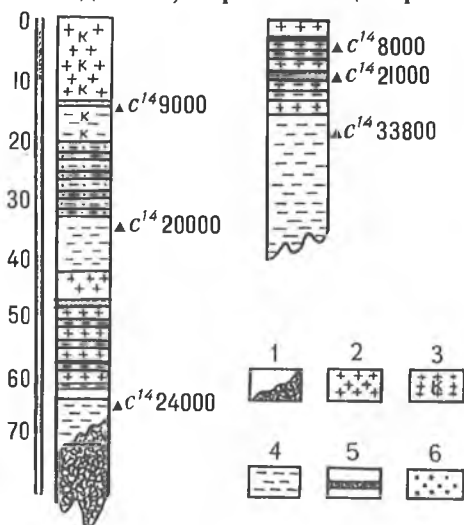
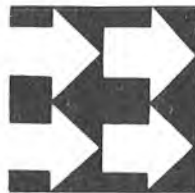


Рис. 2. Разрезы отложений соляных озер во впадине Цайдама (по данным Чэн Кэцзао):

1 — ил и глина, 2 — галит, 3 — галит с содержанием калия (К), 4 — ил, 5 — глина, 6 — пески

1. Тайбао Ян // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1994. №. 3. С. 52.
2. Чэнь Кэцзао // Географический журнал Китая. 1981. V. 36. №. 3. С. 54 (на кит. яз.).
3. Якушко О. Ф. // Озероведение. Мн., 1981.
4. Севастьянов Д. В. и др. // Вестн. Санкт-Петербург. ун-та. Сер. 7. Вып. 1. (№. 1). 1992. С. 41.
5. Тайбао Ян // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1994. №. 2. С. 48.
6. Мурзаев Э. М. // Зарубежная Азия. М., 1956. С. 282.
7. Чэнь Чжимин // Океография и лимнология. 1981. Vol. 12. №. 5. С. 66 (на кит. яз.).
8. Чжоу Куйшу и др. // Четвертичная геология. 1976. №. 2. С. 1 (на кит. яз.).
9. Шюй Жэнь и др. // Вестн. фитоог. о-ва Китая. 1973. №. 15. С. 103 (на кит. яз.).
10. Сюнь Шуин и др. // Вестн. Ланьчжоус. ун-та. 1984. №. 27. С. 55 (на кит. яз.).
11. Ли Цзичунь и др. // ДАН Китая. 1979. №. 6. С. 608 (на кит. яз.).
12. Юсов Б. В. Тибет. М., 1958.



УДК 595.763.1(476)

С. К. РЫНДЕВИЧ

НОВЫЕ ДЛЯ ФАУНЫ БЕЛАРУСИ ВИДЫ ВОДНЫХ ЖУКОВ (Colcoptera)

The points of collection of four new species and one new genus of water-beetles for fauna of Byelorussia are given.

В результате обработки материалов Зоологического музея БГУ и собственных сборов для фауны Беларуси были выявлены три новых вида, один новый род (Oreodytes) плавунцов (Dytiscidae) и один новый вид водолюбов (Hydrophilidae).

1. *Hydroporus melanarius* Strum, 1835. Известен из Средней Европы, северо-запада России, северных областей Западной Сибири. Редкий вид. Брестская область, Беловежская пуца, 06.06.1991, 1 экз. (Александрович).

2. *Oreodytes rivalis* (Gyllenhal, 1827). Известен из Европы, Сибири, Камчатки, Чукотки, Амурской области, Хабаровского края, с Сахалина и Кунашира. Встречается довольно редко. Минская область, Мядельский район, окр. д. Сырмеж, р. Малиновка, 30.06.1988, 4 экз. (Рындевич).

3. *Gaurodytes neglectus* (Erichson, 1837). Бореальный вид. Известен из Европы и Сибири, Брестская область, Берестовицкий район, 2 км севернее д. Ярмоличи, заболоченная старица, 17.06.1990, 1 экз.; Беловежская пуца, 14.06.1992, 1 экз.; Могилевская область, Бобруйский район, окр. д. Доманово, 26.05.1994, 2 экз. (Александрович); Гомельская область, Житковичский район, окр. д. Хвоенск, старица р. Припять, 08.07.1992, 1 экз. (Писаненко).

4. *Cryptopleurum subtile* Sharp, 1884. Японский вид, занесен в Европу, Среднюю Азию, Приморье, Северную Америку. Гомельская область, Житковичский район, окр. д. Хвоенск, в гнилом картофеле, 15.06.1987, 2 экз. (Писаненко).

Таким образом, с учетом имеющихся в литературе данных [1 — 5], в Беларуси фауна Dytiscidae насчитывает 103 вида, а фауна Hydrophilidae — 66 видов.

Автор выражает искреннюю благодарность директору Зоологического музея БГУ А. Д. Писаненко за предоставленный для обработки материал.

1. Б е с я д к а Е., М о р о з М. Д. // Тезисы докладов VII Зоологической конференции. Мн., 1994. С. 61.

2. З а х а р е н к о В. Б., М о р о з М. Д. // Энтомолог. обозр. 1988. Т. XVII. № 2. С. 282.

3. М о р о з М. Д. // Тезисы докладов VII Зоологической конференции. Мн., 1994. С. 85.

4. Р ы н д е в и ч С. К. // Фауна и экология жесткокрылых Белоруссии. 1991. С. 212.

5. Р ы н д е в и ч С. К. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1992. № 1. С. 73.



ЧЕРСКИЙ ИВАН ДЕМЕНТЬЕВИЧ (к 150-летию со дня рождения)

Мировая наука, все прогрессивное человечество отмечают 150-летие со дня рождения великого ученого-естествоиспытателя и путешественника, выдающегося сына земли белорусской Ивана Дементьевича Черского.

И. Д. Черский родился 3(15) мая 1845 г. в родовом имении «Сволна» Дриссенского уезда Витебской губернии (ныне Верхнедвинский район Витебской области), в семье белорусского шляхтича. Первоначальное образование, причем весьма основательное, получил дома. В совершенстве владел французским, немецким, английским и латинским языками.

В 1860 г. Черский был направлен в Вильно для продолжения образования в Правительственном (дворянском) институте. Всесторонняя образованность юноши поражала окружающих. Он превосходно играл на фортепьяно, не знал себе равных в балльных танцах, писал пейзажи — во всем проявлялись его высокие способности.

Спустя три года он с юношеским пылом вступил под знамена Кастуся Калиновского, был арестован за участие в освободительном движении и осужден витебским военно-полевым судом на бессрочную ссылку в Сибирь с конфискацией имения (отец умер в 1855 г.) и лишением дворянского звания.

На пути к месту ссылки в Омск И. Д. Черский сблизился с одним из сподвижников К. Калиновского, известным геологом А. Л. Чекановским (1833 — 1876), пробудившим в нем интерес к проблемам геологической географии. Эта встреча предопределила дальнейший жизненный путь И. Д. Черского. Годы пребывания в омской ссылке стали годами настойчивого и самоотверженного изучения естественных наук, чему способствовало знакомство с жившими в Омске путешественником Г. Н. Потаниным и библиофилом В. И. Квятковским.

В 1869 г. в связи с обострившейся болезнью сердца И. Д. Черский был переведен из казармы линейного батальона (где служил рекрутом) на вольное поселение. Черский сразу же обратился к петербургским властям с прошением о переезде в Казань для поступления в университет. Однако в этом ему было отказано.

Появляется его первая научная работа «Очерк геогностического строения окрестностей г. Омска», опровергающая утверждение знаменитого немецкого естествоиспытателя А. Гумбольдта (1769 — 1859) о том, что в геологическом прошлом Северный Ледовитый океан соединялся с Аральским, Каспийским, Черным и Средиземным морями. Это был значительный успех молодого исследователя, отмеченный столичными учеными. По ходатайству академика А. Ф. Миддендорфа (1815 — 1894) Черского осенью 1871 г. переводят на вольное поселение в Иркутск — «столицу Сибири», центр золотопромышленников и сыльных ученых — для работы в Сибирском отделе Русского географического общества (СОРГО).

После неудачи с Казанским университетом И. Д. Черский стремился в этот город, где находился единственный (на огромном пространстве от Урала до Тихого океана) очаг просвещения, центр науки и культуры — СОРГО. Особую группу исследователей в СОРГО составляли изгнанники 1863 г. и среди них — уже знакомый ему Чекановский и профессор Варшавского университета В. И. Дыбовский (1833 — 1930). Черского принимают на работу сразу на три должности — библиотекаря, писаря и консерватора музеев; ему поручают экспедиции на территории Иркутской губернии с целью геолого-географического исследования Восточного Саяна. Почти в каждом выпуске «Известий РГО» выходят статьи И. Д. Черского по материалам исследований горных систем Прибайкалья.

За географические исследования его награждают серебряной медалью Императорского географического общества (1876), а за геологические — малой золотой медалью (1878).

В то время просвещенные авторитеты в области естествознания пытались разгадать тайну происхождения Байкала — глубочайшего озера мира (1637 м) на площади 32 тыс. км², с 22 % мировых запасов пресной воды. В последней четверти XIX ст., пожалуй, ни один геолог России не был так подготовлен к исследованию проблем Байкала, как И. Д. Черский. И в 1877 г. Географическое общество поставило перед ним сложнейшую задачу — комплексное изучение побережья Байкала по всему периметру этого уникального объекта природы. За 4 года Черский проделал практически невозможную для одного

человека работу по составлению 10-верстной геолого-геоморфологической карты Байкала, использовавшейся до середины XX в. и лопыне не утратившей своего научного значения. Карта была представлена на Международном географическом конгрессе в Венеции, а ее автор завоевал мировую известность.

Весной 1885 г. Академия наук предложила Черскому провести широкомасштабное геолого-географическое обследование Сибирского тракта от Иркутска до Урала. Вновь, и именно ему, поручается мероприятие, грандиозное по объему работ. Но на сей раз это и дело государственной важности — по экспедиционно-картографическим материалам Черского намечалось проектирование Транссибирской железнодорожной магистрали (по его же материалам осуществлялось и проектирование Кругобайкальской железной дороги — уникального памятника технической мысли России начала XX в.).

По завершении этой экспедиции Черскому надлежало явиться в Петербург для выполнения заданий Академии наук и Русского географического общества (РГО). Это означало, что РГО наконец добилося окончательного «прощения» Ивану Деметьевичу за «ошибки молодости» (сам Семенов-Тянь-Шанский просил царя за Черского). Ему возвращались дворянские права. Конец двадцатидвухлетней ссылке. Перспектива увидеть Витебщину приятно щемила сердце.

И. Д. Черский с женой и малолетним сыном покидает столицу «золотых миражей» и устремляется в привычную экспедиционную стихию. Он совершает три маршрута в сторону от основного: на Ангаре — к Падунскому порогу и в Красноярске — по Енисею и по Минусинской котловине.

Все это, с учетом прежних исследований в районе Байкальского амфитеатра, позволило ученому впервые нарисовать стройную палеогеографическую картину Сибири между Яблоновым и Уральским хребтами. За эти исследования И. Д. Черскому была присуждена Большая Золотая медаль им. Ф. Литке, 1886.

Передовые ученые Петербурга восторженно встретили Черского на берегах Невы. Ему была предложена работа в Зоологическом музее Академии наук (его интересы в области палеонтологии и зоологии всегда сопутствовали геологическим). С учетом состояния здоровья (хроническая болезнь сердца, астма, туберкулез, ревматизм), кабинетная 16-часовая работа стала вдвойне привлекательной. Отовсюду он получает лестные предложения выступить с докладом, отредактировать книгу, написать статью. «Лучший знаток Сибири» — репутация, сразу же утвердившаяся за Черским в ученых кругах российской столицы.

Черский прожил в Санкт-Петербурге пять лет (1886 — 1891). В этот период он по рекомендации Президента РГО П. П. Семенова-Тянь-Шанского полностью перерабатывает устаревшее многотомное «Землеведение Азии» Карла Риттера (1779 — 1859) на основе собственных многолетних исследований Восточной Сибири. В сравнении с вульгарным географизмом Риттера взгляды И. Д. Черского на физико-географические условия Сибири явились глубоко прогрессивными и убедительными. Новаторство его заключалось в комплексном исследовании проблем с широких физико-географических позиций во всеобщей связи и взаимозависимости природных явлений. Многие его труды, и сейчас не утратившие научной ценности (теория эволюционного развития рельефа, палеотектоническая схема Восточной Сибири, орографическая схема Северной Азии, идея взаимосвязи климатологии и палеонтологии в исследованиях ледникового периода как дополнение к теории П. А. Кропоткина, гипотеза происхождения Байкала с уточнениями В. А. Обручева), снискали неистовому и самозабвенному исследователю репутацию «геологического географа» и путешественника мирового масштаба. Его по праву считают основоположником отечественной геоморфологии.

Зимой 1891 г. И. Д. Черский по заданию Академии Наук отправляется из Петербурга в Колымо-Индигирскую экспедицию по почти неисследованному краю Сибири, остававшемуся белым пятном на географической карте России. Решение совершенно больного человека совершить многолетнюю экспедицию в суровый северо-восток Сибири (с женой и 12-летним сыном) сегодня, в век авиалайнеров и надежной радиосвязи воспринимается как акт огромного гражданского мужества. Особенно ценными оказались географические соображения Черского по горным сооружениям между Верхоянским хребтом и р. Колымой. В путанице разнонаправленных горных цепей, пересеченных его экспедицией летом 1891 г., ему удалось выявить господствующую закономерность. Эти предположения, по которым была составлена орографическая карта, были полностью подтверждены в XX в. более оснащенной экспедицией С. В. Обручева. Впоследствии по предложению С. В. Обручева эта горная страна, протяженностью 1500 км, была названа хребтом Черского.

25 июня 1892 г. состояние здоровья Ивана Деметьевича резко ухудшилось. Он умер на экспедиционном баркасе в низовьях р. Колымы в 150 км от конечного пункта «Нижне-Колымск». Три дня не смолкала буря и все это время осиротевшие путешественники рыли могилу для начальника экспедиции — в вечной мерзлоте землю пришлось рубить топором. 1 июля М. П. Черская хоронит 47-летнего мужа в заимке у устья Омолона — притока Колымы. Она довела экспедицию до Нижне-Колымска (ныне п. Черский) и доставила экспедиционные материалы в Иркутск.

Заслуги Ивана Деметьевича Черского перед Отечеством трудно переоценить. Он велик и как путешественник, и как ученый, и как гражданин. Человек трагической судьбы — он прожил всю свою сознательную жизнь вдали от Витебщины, но всегда был верен белорусскому народу.

В. А. Ермоленко

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОГО КАРТОГРАФИРОВАНИЯ БЕЛАРУСИ: ИТОГИ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

Конференция, проходившая в Минске 4—5 октября 1994 г., была организована Белорусским научно-исследовательским геологоразведочным институтом (БелНИГРИ) совместно с Белорусским геологическим обществом. В ее работе приняло участие 120 человек из 15 организаций различных министерств и ведомств Республики Беларусь. Было заслушано и обсуждено 58 докладов по следующим основным направлениям:

- 1) теоретико-методические проблемы геоэкологического картографирования;
- 2) региональный геоэкологический анализ;
- 3) оценка локальных геоэкологических ситуаций;
- 4) радиогеоэкологические исследования;
- 5) мониторинг природной среды;
- 6) современные технологии и информационное обеспечение геоэкологического картографирования.

Участники конференции отметили, что проблемы геоэкологии приобретают особую актуальность в Республике Беларусь, где в последние годы отмечается все возрастающее воздействие техногенеза на геологическую среду и природу в целом. Наиболее остро это влияние проявляется на интенсивно осваиваемых территориях, в строении которых преобладают хорошо проницаемые песчано-глинистые ледниковые образования. Высокая водопроницаемость этих пород и отсутствие выдержанных водоупоров предопределяют слабую защищенность подземных вод от поверхностного загрязнения и опасность его проникновения на большие глубины. В пределах таких территорий создавалась напряженная экологическая ситуация, а в некоторых — кризисная.

На интенсивное загрязнение геологической среды оказывает влияние наличие в регионе крупных городов, предприятий химической и пищевой промышленности, разработка Старобинского месторождения калийных солей, добыча нефти в Припятском прогибе, различные хранилища токсичных отходов, промстоков и др. Особое внимание было обращено на последствия аварии на Чернобыльской АЭС. Многообразие хозяйственной деятельности ведет к существенному нарушению природных ландшафтов. Проблемы экологии решаются в республике без должной координации, что затрудняет комплексный подход к изучению и картографированию процессов, происходящих в атмосфере, биосфере и геосфере.

В связи с этим возникает необходимость оценки геоэкологических ситуаций, в первую очередь в районах с интенсивной техногенной нагрузкой. При этом важно составление специализированных геоэкологических карт, наглядно отображающих современное состояние геологической среды, характер ее изменения под совокупным воздействием природных и техногенных факторов. Информативность картографических моделей повышается привлечением методов дистанционного зондирования и компьютерной техники. Такие карты являются необходимым картографическим обеспечением в решении проблем геоэкологии и рационального использования природных ресурсов как отдельных аграрно-промышленных районов, так и территории республики в целом.

Методические аспекты геоэкологического картографирования в области материкового оледенения разработаны еще недостаточно. Особую сложность представляет создание обобщающих интегральных карт, на которых было бы показано воздействие техногенеза на природную среду как единую систему, выделение основных блоков, подлежащих картографированию.

Участники конференции положительно оценили первые комплексные работы по региональному эколого-геологическому картографированию Беларуси. Основным принципом составления карт экологического содержания является показ пространственного соотношения природных и техногенных параметров, определяющих состояние и тенденции изменения геологической среды, с выделением проблемных экологических ситуаций. В соответствии с этим проводится системное картографирование (с использованием дистанционных и компьютерных средств) различных характеристик геологической среды, создание банка данных и составление базовых карт: геодинамической, инженерно-геологической, ландшафтной, техногенной и др. Картографическое моделирование интегрированных экогеопараметров служит основой для разработки синтетической эколого-геологической карты.

В этом плане интересна эколого-геологическая карта нашей республики масштаба 1:1000 000. Она состоит из двух природно-техногенных моделей и итоговой оценочной карты. Первая модель отражает природные системы, типизированные по устойчивости к техногену, вторая — ранжирование территории по характеру техногенного воздействия. Результатом суммирования этих показателей состояния геологической среды является комплексная оценочная карта, позволяющая определить степень благоприятности территории для проживания человека и его хозяйственной деятельности.

Вариант эколого-геологической карты масштаба 1:200 000 представляет собой картографическую модель, объединяющую ведущие параметры динамики геологической среды, ее экологическое состояние по природным и техногенным факторам, охраняемые территории и объекты. Главную итоговую смысловую нагрузку на региональных эколого-геологических картах определяют три степени экологического состояния геологической среды (благоприятное, умеренно благоприятное и неблагоприятное), установленные на основе комплекса оценочных показателей различных природных компонентов.

Эколого-геологические карты мелкого и среднего масштабов служат картографическим обеспечением регионального и локального мониторинга, прогноза экологических ситуаций и долгосрочного эффективного планирования природоохранных мероприятий. Методика составления подобных карт разработана для территории Беларуси и других областей древнематерикового оледенения.

Участники конференции отметили, что картографирование состояния природной среды и ее изменений под воздействием техногенеза является одним из приоритетных направлений в решении проблем экологии. С целью повышения эффективности создания геоэкологических карт и обеспечения природоохранных мероприятий необходима координация в разработке новых методик и технологий картографирования. Следует продолжить работы по организации и проведению мониторинга окружающей среды, совершенствуя методические подходы и координацию в этой области. Требуется расширить исследования по оценке состояния геологической среды в комплексе геолого-съёмочных работ среднего и крупного масштабов в районах крупных городских агломераций и промышленных центров республики. Кроме того, необходимо продолжить работы по оперативному составлению карт геоэкологического содержания масштаба 1:50 000 и крупнее для практического использования в хозяйственной деятельности областных, районных и местных органов управления. При выполнении геоэкологического картографирования шире использовать современные геоинформационные системы и технологии дистанционного зондирования природной среды.

В. Н. Губин



Н. П. Иванов, Я. К. Куликов. Экологические проблемы применения калийных удобрений. Мн.; Универсітэцкае, 1994. 240 с.

Современное сельское хозяйство немислимо без применения минеральных удобрений, так как они дают более половины всего прироста сельскохозяйственной продукции. Минеральные удобрения остаются и будут, очевидно, оставаться в обозримом будущем одной из основ повышения продуктивности сельскохозяйственного производства, поскольку в настоящее время нет разумной альтернативы их применению. В этой связи встает проблема рационального использования минеральных удобрений, в частности калийных, которая может быть решена в результате исследований, основанных на всестороннем изучении условий возделывания сельскохозяйственных культур, их физиологии, качества получаемой продукции.

Работа «Экологические проблемы применения калийных удобрений» рекомендована специалистам — агрохимикам, растениеводам, физиологам и биохимикам растений, а также студентам биологических, географических и сельскохозяйственных специальностей вузов. В ней обобщена уже имеющаяся информация по данному вопросу и дан глубокий анализ на основе собственных многолетних исследований по экологическим проблемам применения калийных удобрений.

Авторами довольно подробно изучается поступление ^{42}K и ^{36}Cl в растения из водных и почвенных культур, анализируются механизмы данного процесса. К сожалению, несмотря на обширный экспериментальный материал, физиологические механизмы освоенны недостаточно, хотя и не к ним сводилась основная цель работы.

Значительная часть книги посвящена изучению специфичности изменения белкового комплекса зерна ячменя и клубней картофеля в зависимости от форм калийных удобрений и уровней азотно-фосфорного питания, а также качества белков

получаемой сельскохозяйственной продукции. Раскрываются закономерности изменения состава белковых компонентов, содержащих повышенное количество незаменимых аминокислот в условиях различной обеспеченности растений элементами минерального питания, что вносит существенный вклад в разработку научно-обоснованных доз и способов применения минеральных удобрений, обеспечивающих не только повышение содержания белка, но и улучшение его аминокислотного состава.

Необходимо отметить, что авторами впервые изучено электрофоретическое поведение некоторых запасных белков зерна ячменя и клубней картофеля в зависимости от условий минерального питания и установлена связь компонентного состава этих белков с биологической ценностью исследуемых культур. На основании проведенных исследований выявлены важные особенности в функциональной организации геномов ячменя и картофеля в условиях повышенных уровней минерального питания, обуславливающих высокую устойчивость растений к неблагоприятному действию хлорсодержащих удобрений и обеспечивающих увеличение общего выхода белка.

Все заключения и выводы, сделанные авторами, как правило, аргументированы.

Книга Н. П. Иванова и Я. К. Куликова, несомненно, представляет значительный интерес. Обсуждаемый в ней вопрос имеет и немаловажное практическое значение: полученные данные могут быть использованы при разработке агротехнических способов регулирования количества и качества ячменя и картофеля, что позволит получить значительный экономический эффект.

Без сомнения, эта работа найдет своего читателя.

В. Н. Киселев

УДК 541.133.537.312.6

Тихонова Л. А., Жук П. П., Полюян А. Ф., Альфер С. А. Физико-химические и электрохимические свойства модифицированного манганита лантана // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 2.

В интервале температур 300 — 1100 К исследованы электрические и теплофизические свойства образцов составов $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ с добавками 1, 5, 10 и 20 мол. % твердого электролита $\text{Zr}_{0.88}\text{Y}_{0.12}\text{O}_{1.96}$ (Z12Y). Установлено для составов с 5 моль. % и более Z12Y образование пирохлора $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и кубического ZrO_2 . Наблюдается уменьшение проводимости манганита с увеличением содержания Z12Y на 50 — 90 % без изменения величины КТР ($\approx 10^{-5} \text{K}^{-1}$). Изучено поведение электрода на границе электрод / твердый электролит в зависимости от состава, толщины, температуры, парциального давления кислорода.

Библиогр. 14 назв., ил. 2, табл. 1.

УДК 661.728.8 + 549.73

Григорьева И. М., Башмаков И. А., Соловьева Л. В., Тихонова Т. Ф., Капущкий Ф. Н. Оксид железа, полученный термоконверсией железной соли монокарбоксилцеллюлозы, в синтезе феррита цинка // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 2.

Проведен синтез и определена кинетика образования феррита цинка традиционным керамическим методом с использованием металлооксидной шихты, в состав которой входит оксид железа, полученный термоокислением железной соли монокарбоксилцеллюлозы. Показана высокая активность оксида железа, синтезированного из железной соли монокарбоксилцеллюлозы, в реакции образования феррита цинка и возможность получения хорошо спекающейся шихты из промышленных оксидов железа и цинка при частичной замене в ней оксида железа промышленного на синтезированный термоконверсией железной соли монокарбоксилцеллюлозы.

Библиогр. 10 назв., табл. 2, ил. 3.

УДК 541.182

Рогач А. Л., Афанасьева З. М., Шевченко Г. П. Регулирование размеров частиц высокодисперсного серебра при химическом восстановлении ионов Ag^+ в водных растворах // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 2.

Регулирование размеров частиц высокодисперсного серебра в области 3 — 40 нм при химическом восстановлении ионов Ag^+ в водных растворах достигалось варьированием концентрации ионов серебра и природы восстановителя (NaBH_4 , глюкоза, формальдегид). Полимерные пленки, содержащие частицы высокодисперсного серебра с различным распределением по размерам, могут быть использованы в качестве объектов исследования спектральных и колористических свойств малых серебряных частиц.

Библиогр. 4 назв., ил. 2.

УДК 541.138 : 541.183

Рагойша Г. А. Эффекты самоорганизации в электрохимических реакциях на наноструктурированной поверхности электродов // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 2.

Анодное окисление многоэлектронных восстановителей (формальдегида, H_2PO_2^- -ионов и др.) на наноструктурах, сформированных в результате спонтанных превращений неравновесной нанопазы металлов, сопровождается явлениями самоорганизации (периодические колебания потенциала, бистабильность и т. п.). Предложена модель и проведено компьютерное моделирование наблюдавшихся эффектов. Обсуждается возможность использования явлений самоорганизации для обеспечения эффективного преобразования информации с помощью химических реакций в «молекулярных» приборах.

Библиогр. 14 назв., ил. 5.

УДК 541.13

Воробьева Т. Н., Бобровская В. П. Исследование состава и структуры электрохимически осажденных пленок сплава медь-олово // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 2.

Изучены химический и фазовый состав пленок сплава Cu-Sn, а также парциальные скорости соосаждения Cu и Sn на разных стадиях процесса электрохимического осаждения из раствора в гальваностатических условиях.

Установлено, что по мере роста пленок скорость осаждения олова уменьшается, а меди возрастает. В состав пленок входят пересыщенный твердый раствор олова в меди,

интерметаллические соединения типа CuSn , Cu_6Sn_5 , Cu_nSn , где $n = 3-6$, а также аморфная фаза, содержащая олово и (или) медь. Соотношение фаз зависит от содержания меди и олова в электролите и от толщины пленок. Изменения химического и фазового состава пленок сплава Cu-Sn по мере осаждения из раствора свидетельствуют о протекании процессов кристаллизации и перераспределения меди и олова по толщине пленок во время их роста.

Библиогр. 10 назв., табл. 1, ил. 3.

УДК 621.793

Новоторцева И. Г., Гаевская Т. В. Влияние содержания бора на коррозионно-электрохимическое поведение пленок никель-бор // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 2.

В результате проведенного исследования установлено, что аморфные пленки сплава никель-бор, содержащие 18 — 30 ат. % бора, имеют более высокую коррозионную стойкость в растворах кислот, чем поликристаллические пленки никеля и никель-бор, содержащие < 18 ат. % бора. С увеличением содержания бора в пленках ток коррозии уменьшается, а потенциал коррозии смещается в область положительных потенциалов.

Библиогр. 5 назв., табл. 1, ил. 3.

УДК 582.288.4

Гулис В. И., Стефанович А. И. Новые для Республики Беларусь виды водных гифомицетов // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 2.

Дана характеристика конидий 13 новых для Республики Беларусь видов водных гифомицетов и двух типов неидентифицированных спор, выделенных из водной среды. Приведены некоторые сведения о распространении и особенностях биологии этих грибов.

Библиогр. 13 назв., ил. 2.

УДК 595.763.5

Цинкевич В. А., Александрович О. Р. Определитель жесткокрылых семейств *Byrrhidae* и *Limnichidae* фауны Беларуси // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 2.

Определитель таблицы для имаго жуков 13 видов семейства Пилюльщиков (*Byrrhidae*) и 4 видов Ложнопилюльщиков (*Limnichidae*), обитающих на территории Беларуси и прилегающей равнинной части Центральной Европы.

Библиогр. 5 назв., ил. 22.

УДК 581.9-893(476.1)

Юрченко Е. О., Дубовик Д. В., Тихомиров В. Н. Новые находки *Angelica palustris* (Bess.) Hoffm. в Беларуси // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 2.

Спустя 96 лет после упоминания в литературе о произрастании *Angelica palustris* (Bess.) Hoffm. в Могилевской губернии этот вид обнаружен и загербаризован в Минском, а затем Мстиславском районе. Охарактеризованы условия произрастания, сопутствующие виды, состояние популяций и их приблизительная численность. Выявлена приуроченность дудника болотного к низинным лугам в долинах рек, прорезающих моренные возвышенности.

Библиогр. 8 назв., ил. 1.

УДК (598.2)591.177

Бурко Л. Д. Предел прочности диафизов трубчатых костей птиц // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 2.

Определен один из основных биомеханических показателей трубчатых костей 8 видов птиц различных систематических групп, отличающихся экологической специализацией. Рассматриваются связи экологии, размеров и филогенетического статуса птиц с биомеханическими свойствами компактного вещества их органов передвижения.

Библиогр. 7 назв., табл. 1.

УДК 581.132

Кахнович Л. В., Саркисова Е. А. Особенности структуры и функции фотосинтетического аппарата растений ячменя различной потенциальной продуктивности // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 2.

Исследовались особенности фотосинтетического аппарата растений ячменя экстенсивного и интенсивных сортов с учетом степени развития ассимиляционных тканей, изменения

фонда фотосинтетических пигментов, продуктивности их работы и распределения в светособирающих комплексах и реакционных центрах.

Выявлены особенности в структуре и функции фотосинтетического аппарата растений ячменя различной потенциальной продуктивности на ранних этапах онтогенеза. Полученные данные могут быть использованы в качестве тестов на активность фотосинтетического аппарата у различных форм растений.

Библиогр. 7 назв., табл. 3.

УДК 581.14.367

Саук И. Б., Анохина В. С. Сравнительное изучение процессов морфогенеза у культивируемых видов люпина // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 2.

Исходя из этапов органогенеза, изучено проявление этапов реализации генетической информации. Опыты показали, что длительность II этапа органогенеза и количество листьев как у люпина желтого, так и у люпина узколистного зависят в основном от генотипа. Длительность V этапа органогенеза и количество цветков находятся под влиянием генотипа и условий среды. Полученные результаты позволяют рекомендовать отбор на высокую вегетативную продуктивность по характеристике II этапа органогенеза.

Библиогр. 6 назв., ил. 3.

УДК 581.9(470.5)

Бибиков Ю. А., Джус М. А., Гирилович И. С. Редкие и исчезающие виды растений Минского района // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 2.

Приведены результаты многолетних флористических исследований в основном юго-западной части Минского района, где выявлены новые популяции редких и исчезающих видов растений. О некоторых из них около 100 лет отсутствовали сведения в основных флористических сводках Беларуси.

Библиогр. 14 назв.

УДК 550.8 : 528

Капельщиков Н. А., Повиков Г. В., Шалькевич Ф. Е. Оценка геологической среды при среднемасштабном геоэкологическом картографировании // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 2.

В пределах Браславско-Полоцкого полигона выделены геоэкологические комплексы с оценкой режима проявления современных эколого-инженерно-геологических и ландшафтно-геохимических процессов.

Библиогр. 2 назв., ил. 1.

УДК 574.583 (476)

Вежновец Г. Г., Самойленко В. М. Фитопланктон оз. Лукомского — охладителя ТЭС // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 2.

Представлена многолетняя и сезонная динамика сообщества фитопланктона и его реакция на различные виды антропогенного воздействия. В 70-е гг. по уровню развития фитопланктона и преобладанию диатомовых озеро было ближе к мезотрофным, в 80-е существенное увеличение численности за счет синезеленых водорослей, «цветение» воды в летнее время сближает оз. Лукомское с эвтрофными водоемами.

Библиогр. 9 назв., ил. 1.

УДК 556.55: 54.455

Лопух П. С. Роль процесса стока в развитии водосмов замедленного водообмена // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 2.

В статье рассматривается роль водного стока как один из основных факторов, определяющих круговорот вещества и энергии. Предложены типизации водоемов и их водосборов.

Библиогр. 3 назв., ил. 2, табл. 1.

УДК 631.41 + 553.97: 542.47

Галай Е. И. Влияние природных рассолов на миграцию солей в почвах // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 2.

Исследовано воздействие природных рассолов на миграцию солей в минеральной и органогенной почвах в связи с обоснованием условий их внесения с целью предотвращения загрязнения грунтовых и поверхностных вод. Установлено, что высокие дозы рассолов увеличивают влагопроводность и миграцию солей, действие малых доз — противоположно.

Определены дозы рассолов, при которых не происходит переноса солей инфильтрационными водами в грунтовые воды.

Библиогр. 4 назв., ил. 4.

УДК 551.435.4(481)

Я к у ш к о О. Ф., Т а й б а о Я н. Озерный седиментогенез — показатель эволюции водоемов Цинхай-Тибетского нагорья // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 2.

Проведено разделение эволюции озер Цинхай-Тибетского нагорья на 3 этапа на основе анализа тектонического поднятия, развития Индийского муссона и озерных отложений. Охарактеризованы основные озерные события каждого из этапов.

Библиогр. 12 назв., ил. 2.

УДК 595.763.1(476)

Р ы н д е в и ч С. К. Новые для фауны Беларуси виды водных жуков (Coleoptera) // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 2.

Даны места находок четырех видов и одного рода новых для фауны Беларуси водных жуков.

Библиогр. 5 назв.

CONTENTS

CHEMISTRY

<i>Tichonova L. A., Shuk P. P., Polujan A. F., Alfer S. A.</i> Physical-chemical and electrochemical properties of modified lanthanum manganite	3
<i>Grigorieva I. M., Bashmakov I. A., Solovieva L. V., Tichonova T. F., Kaputsky F. N.</i> Ferric oxid received by thermoconversion of ferric salt monocarboxylcellulose in the synthesis zinc ferrite	6
<i>Rogach A. L., Afanasyeva Z. M., Shevchenko G. P.</i> Silver particles size regulation during chemical reduction of Ag ⁺ ions in aqueous solutions	10
<i>Ragoisha G. A.</i> Self-organization phenomena in the electrochemical reactions on the nanostructured electrodes	13
<i>Vorobyova T. N., Bobrovskaya V. P.</i> The Investigation of Composition and Structure in Electrochemically Plated Films of Copper-Tin Alloy	19
<i>Novotortseva I. G., Gaevskaya T. V.</i> Influence of the Boron Content on Corrosion Behavior of the Nickel-Boron Films	23

BIOLOGY

<i>Gulic V. I., Stephanovitseh A. I.</i> New species of aquatic hyphomycetes for Republic Belarus	28
<i>Tsinkevich V. A., Alexandrovich O. R.</i> The key for determination from family Byrrhidae and Limnichidae of the fauna of Belarus	32
<i>Yurchenko E. O., Dubovik D. V., Tichomirov V. N.</i> New discoveries <i>Angelica palustris</i> (Bess.) Hoffm. in Belarus	36
<i>Burko L. D.</i> Breaking point of diaphysis of birds tubular bones	39
<i>Kahnovich L. V., Sarkisova E. A.</i> Structure and function features of photosynthetic apparatus of barley plants with different potential productivity	42
<i>Sauk I. B., Anoshina V. S.</i> The comparative study of morphogenesis of cultivated species lupine	46
<i>Bibikov Yu. A., Joos M. A., Hirilovich I. S.</i> The rare and dangerous plant species of the Minsk region	49

GEOGRAPHY

<i>Kapelshikov N. A., Novikov C. V., Shalkevitch F. E.</i> Geological environment assessment by middle-scale geocological map-making	52
<i>Verhnovets G. G., Samoilenko V. M.</i> Phytoplankton of the Lukomskoe lake-cooling water-reservoir of a thermal power station	56
<i>Lopukh P. S.</i> The rainoff influenc upon the nature water reserves und lakes evolution	60
<i>Galai E. I.</i> The influence of natural brines on salt migration in soils	64
<i>Yakoushco O. F., Yang Taibao.</i> Sedimentogenesis of the Lakes — indicator of evolution of water bodis of Qinghai-Tibetan plateau	68

BRIEF COMMUNICATIONS

<i>Ryndevich S. K.</i> New species of water-butles for fauna of Belarus	72
---	----

CHRONICLE

<i>Ermolenko V. A.</i> Cherski Ivan Dementevich (to the 150th birthday anniversary)	73
<i>Gubin V. N.</i> Scientific conference «Geocological mapping of the Belarus: status and perspectives»	75

REVIEW

<i>Kiselev V. N. N. P. Ivanov, Ya. K. Kulikov.</i> Ecological problems of application of potassium fertilization	77
--	----