

ISSN 0321-5340

ВЕСТНИК

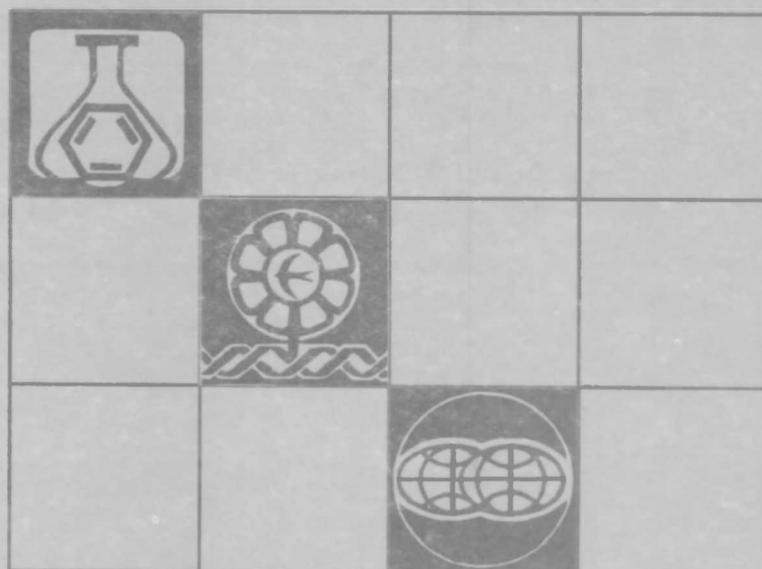
Белорусского государственного
университета

СЕРИЯ 2

Химия
Биология
География

2

2000



СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

<i>Капуцкий Ф.Н., Юркштович Т.Л., Бычковский П.М., Старобинец Г.Л.</i> Молекулярная сорбция фотрина и спиробромина монокарбоксилцеллюлозой из бинарных растворов вода–органический неэлектролит.....	3
<i>Герт Е.В., Сокаррас-Моралес А., Матюлько А.В., Шишонок М.В., Зубец О.В., Капуцкий Ф.Н.</i> Сравнительная характеристика порошковых форм целлюлозы-II нетрадиционного приготовления.....	7
<i>Богданова В.В.</i> Огнегасящее действие сурьма-галогенсодержащих синергических смесей в полимерах различных классов.....	15
<i>Десярник М.М., Гапоник П.Н., Ивашкевич О.А., Скрипачева А.В., Науменко В.Н.</i> Комплексы соединения хлорида и тетрафторбората меди (II) с N-трет-бутилтетразолами.....	23
<i>Винарский В.А., Юрченко Р.А., Антончик А.П., Можар В.А.</i> Использование параметра симметрии пика для идентификации веществ в газовой хроматографии.....	28

БИОЛОГИЯ

<i>Потапович А.И., Костюк В.А.</i> Исследование антиокислительных и антирадикальных свойств хинониминнов.....	33
<i>Ломоносова Е.Е., Курченко В.П.</i> Исследование in vitro антиоксидантных свойств эно-меланина.....	37
<i>Кахнович Л.В., Самович Т.В.</i> Влияние 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) на пигментный аппарат.....	42
<i>Бурко Л.Д., Петухов В.Б., Шкляр Л.П.</i> Характеристика ихтиофауны Вилейского водохранилища и особенности ее формирования.....	45
<i>Гричик В.В.</i> Зоны контакта и интерградации подвидов птиц на территории Беларуси. 1. Хронологическая характеристика.....	49
<i>Минец Р.Л.</i> Видовой состав и некоторые аспекты популяционной структуры жужелиц рода <i>Sagabus</i> крупных массивов низинных болот Беларуси.....	55
<i>Гончаров Д.А.</i> Энергетика питания птенцов озерной чайки (<i>Larus ridibundus</i> L.).....	57

ГЕОГРАФИЯ

<i>Киселёва Е.В.</i> Солнечно-тропосферные связи в климате Белорусского Полесья.....	60
<i>Жуковская Н.В.</i> Эколого-ландшафтный анализ территории Белорусского Поозерья картографическим методом.....	66
<i>Штефан Л.В., Доминиковская Д.А.</i> Две серии пород из трубок взрыва Жлобинской седловины.....	72
<i>Творонович-Севрук Д.Л., Илькевич Г.И.</i> Сравнительный анализ условий залегания трубок взрыва Жлобинского поля и Восточной Сибири.....	76
<i>Демидович М.Л.</i> Палеогеографические и экологические условия на территории Беларуси в фаменское время.....	79
<i>Юдаев С.А.</i> Структурные особенности гипсов Бриневского месторождения.....	84
<i>Чертко Н.К., Ерёмин Р.В.</i> Трансформация органического вещества в оптимизированных землевании и торфованием почвах.....	86

ВЫДАЮЩИЕСЯ УЧЕНЫЕ БЕЛАРУСИ

<i>Аношко В.С., Пирожник И.И.</i> Академик Иван Степанович Лупинович (к 100-летию со дня рождения).....	91
<i>Якушко О.Ф., Пирожник И.И., Ковриго П.А.</i> Абрам Хаимович Шкляр (к 90-летию со дня рождения).....	92
Рефераты.....	94

ВЕСТНИК

**Белорусского государственного
университета**

НАУЧНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Издается с января 1969 года
один раз в четыре месяца

СЕРИЯ 2

**Химия
Биология
География**

2/2000

Июнь

МИНСК
БГУ

ВЕСТНИК

БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

Главный редактор В.Г. РУДЬ

Редакционная коллегия серии:

Ф.Н. КАПУЦКИЙ (*ответственный редактор*),
Г.А. БРАНИЦКИЙ, С.А. ВОРОБЬЕВА (*ответственный секретарь*),
И.И. ПИРОЖНИК, В.Н. КИСЕЛЕВ, Л.В. КОЗЛОВСКАЯ (*зам. ответ-*
ственного редактора), И.К. ЛОПАТИН, В.В. ЛЫСАК, В.А. ПРОКУ-

ЛЕВИЧ, Е.М. РАХМАНЬКО, В.В. СЕНЧУК (*зам. ответственного*
редактора), Л.С. СТАНИШЕВСКИЙ, А.В. ТОМАШЕВИЧ, В.М. ЮРИН

Учредитель:

Белорусский государственный университет

Регистрационный №805

ВЕСТНИК БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

Серия 2: Хим. Биол. Геогр. 2000. №2

Редактор *И.А. Лешкевич*

Художественный редактор *В.Г. Мищенко*

Технический редактор и корректор *Г.И. Хмарун*

Набор и верстка выполнены в редакции журнала *Ю.Н.Разгановым и Ю.И. Денисовым*

Подписано в печать 30.06.2000. Формат 70x108 1/16. Бумага офс. Печать офс. Усл. печ. л. 8,4. Усл. кр.-отт. 8,52. Уч.-изд. л. 10,28. Тираж 400 экз. Заказ 479. Цена 250 р.

Адрес редакции: 220050, Минск, ул. Бобруйская, 7, к.412, 413. Тел. 206-64-52.

Отпечатано с готовых диапозитивов заказчика в Издательском центре БГУ 220030. Минск, ул.Красноармейская, 6



УДК 541.183+542.61

Ф.Н.КАПУЦКИЙ, Т.Л.ЮРКШТОВИЧ, П.М.БЫЧКОВСКИЙ, Г.Л.СТАРОБИНЕЦ

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СОРБЦИЯ ФОТРИНА И СПИРОБРОМИНА МОНОКАРБОКСИЛЦЕЛЛЮЗОЗой ИЗ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ ВОДА–ОРГАНИЧЕСКИЙ НЕЭЛЕКТРОЛИТ

It has been settled that the dependent of $\lg \frac{K_d^{\sigma_0}}{K_d}$ from $(\sigma_0 - \sigma)$ (K_d is partition coefficient of the drug, σ is the solutions surface tension and the index σ_0 concern to the water phase) is sensitive to the structural changes of the binary solutions water-nonelectrolytes, particularly to their microscopical demixture.

Displacement the sorption equilibrium to direction of the binary solution water-nonelectrolyte with increase his concentration and molecular weight is conditional by solvophobic interactions.

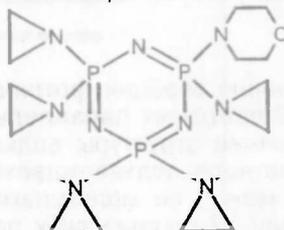
В работе [1] обнаружена линейная зависимость между величинами $\Delta \lg K_d$ и $\Delta \sigma$ ($\Delta \lg K_d = \lg K_d^{\sigma_0} - \lg K_d$ и $\Delta \sigma = \sigma_0 - \sigma$), где K_d – коэффициент молекулярного распределения лекарственного вещества между монокарбоксилцеллюлозой (МКЦ) и бинарным раствором вода–органический неэлектролит (НЭ), σ – поверхностное натяжение бинарного раствора, индекс σ_0 – относится к воде. В качестве НЭ были рассмотрены низшие алифатические спирты. В настоящей работе проанализирован физический смысл этой зависимости, заключающийся в том, что она описывает микрорасслоение бинарного раствора вода–НЭ. Сравнительное изучение сорбции фотрина и спиробромина позволяет оценить влияние ион-дипольных взаимодействий на сорбционное равновесие.

Материал и методика

Была использована МКЦ обменной емкости 3,5 мг-экв/г. Методика ее получения и изучения сорбционного взаимодействия описаны [2–5].

При 293 ± 1 К была изучена сорбция противоопухолевого неэлектролита фотрина и противоопухолевого электролита спиробромина.

Структурные формулы этих веществ:



Фотрин (2,2,4,4,6-пентаэтиленимино-6-морфолиноциклотрифосфазатриен)



Спиробромин (N,N'-бис-(β-бромпропионил)-N',N''-диспиропиперазиния хлорид)

Фотрин и спиروبромин были получены с завода медицинских препаратов "Фармакон" (г. Санкт-Петербург) и соответствовали Государственной фармакопее СССР. НЭ (метанол, этанол, изопропанол, третбутанол) были квалификации х.ч.

Установлено, что сорбция спиробромина и фотрина из всех бинарных систем описывается аналогом уравнения Лэнгмюра:

$$\frac{1}{\bar{C}} = \frac{1}{KK_0} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{K_0} \quad (1)$$

где \bar{C} и C – равновесные концентрации сорбатов в фазе ионита и равновесного раствора ($\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$) соответственно, верхний индекс относится к фазе МКЦ, K – константа сорбционного равновесия, K_0 – константа предельной сорбционной емкости. Значения K и K_0 были рассчитаны по линейной зависимости $\frac{1}{\bar{C}} - \frac{1}{C}$. коэффициенты межфазного распределения сорбатов – по наклонам касательных к начальным участкам изотерм сорбции в координатах $\bar{C} - C$, значения свободной энергии сорбции – по уравнению:

$$\Delta G_f = -2,3RT \lg K_d \quad (2)$$

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 нанесены зависимости $\Delta \lg K_d - \Delta \sigma$, соответствующие сорбции фотрина и спиробромина из бинарных систем вода–НЭ. Величины $\Delta \lg K_d$ всегда положительны, т.е. с возрастанием мольной доли НЭ (N_2) сорбционное равновесие непрерывно смещается в сторону бинарного раствора. Видно, что во всех изученных системах на изотермах $\Delta \lg K_d - \Delta \sigma$ появляются четко выраженные изломы, характерные для фазовых переходов.

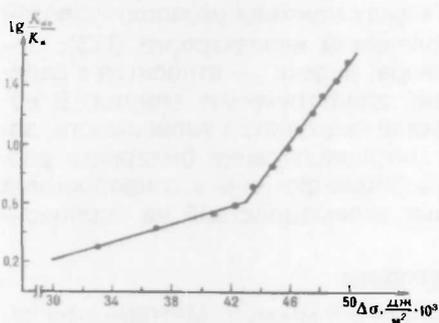


Рис. 1. Зависимость $\lg \frac{K_{d\text{ионит}}}{K_{d\text{раствор}}} - \Delta \sigma$ при сорбции фотрина МКЦ из водно-этанольных растворов

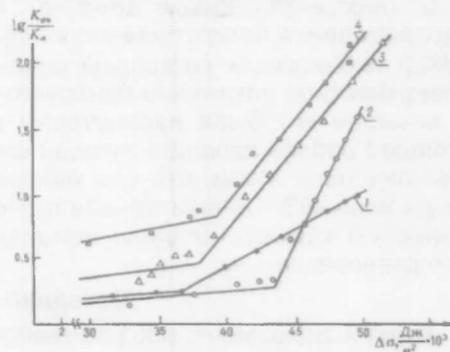


Рис. 2. Зависимость $\lg \frac{K_{d\text{ионит}}}{K_{d\text{раствор}}} - \Delta \sigma$ при сорбции спиробромина МКЦ из бинарных систем вода–неэлектролит:
1 – вода–метанол; 2 – вода–этанол; 3 – вода–изопропанол; 4 – вода–третбутанол

Обнаружено, что уменьшение сорбции фотрина и спиробромина с возрастанием концентрации НЭ протекает параллельно изменению структуры бинарного раствора. Укрепление структуры воды при небольших концентрациях НЭ в бинарном растворе подтверждается возрастанием концентрации водородных связей между ее молекулами [6]. Возрастающая при этом гидрофобная гидратация [7] органических радикалов молекул НЭ ослабляет их сольватационное взаимодействие с органическими радикалами молекул спиробромина и фотрина и тормозит возрастание величины $\Delta \lg K_d$, характеризующее сдвиг сорбционного равновесия в сторону бинарного раствора. Таким образом, до критической концентрации микрорасслоения бинарного раствора вода–НЭ [6] ($N_2 \approx 0,2$) возрастание величины $\Delta \lg K_d$ протекает сравнительно медленно, несмотря на большое объемное содержание НЭ в бинарном растворе. Например, при $N_2 \approx 0,2$ объемное содержание этанола в бинарной смеси вода–этанол равно 46%.

При значениях $N_2 > 0,2$ природа структурных изменений бинарного раствора резко меняется. Клатратоподобные полости воды [8] не могут существовать при более высоких объемных концентрациях НЭ и разрушаются, при этом вода сохраняет свою сетчатую структуру, обусловленную водородными связями, и образует кластеры, окруженные молекулами НЭ, причем ОН-осцилляторы молекул воды, находящиеся на поверхности ее кластеров, образуют Н-связи с полярными группами кластеров молекул НЭ и экранируют их силовые поля. Эти структурные изменения сопровождаются микрорасслоением бинарных растворов вода–НЭ, при котором растворы образуют две микроскопически разделенные области. Это подтверждается, например, изучением интенсивности рентгеновской дифракции [6], показывающей, что число контактов между молекулами воды и НЭ в бинарном растворе намного меньше числа контактов между молекулами только воды или только НЭ соответственно, что является убедительным доказательством реального существования микрорасслоения.

Резкое возрастание сродства фотрина и спиробромина к бинарному раствору при высоких концентрациях НЭ ($N_2 > 0,2$), выражающееся в скачкообразном возрастании $\Delta \lg K_d$ (см. рис. 1,2), может быть понято, если принять, что их органические радикалы "растворяются" в гидрофобных кластерах НЭ, а их полярные группы взаимодействуют с полярной пограничной областью кластеров вода–НЭ. Эта пограничная область более доступна полярным группам фотрина и спиробромина по сравнению с пространственно размытыми полярными центрами сорбента.

Сдвигу сорбционного равновесия в сторону раствора вода–НЭ при высоких значениях N_2 способствует также обращение знака сольвофобного эффекта, которое подтверждено экспериментально [9] при изучении сорбции алифатических аминокислот (от глицина до лейцина включительно) МКЦ из бинарных растворов вода–этанол. Установлено, что при высоких концентрациях НЭ ($N_2 > 0,3$) термодинамически выгодным становится перенос органических радикалов аминокислот из фазы МКЦ в фазу бинарного раствора.

Высокая чувствительность значения производной $\frac{d\Delta \lg K_d}{dN_2}$ к критической концентрации микрорасслоения может быть объяснена следующим образом. При малых N_2 величина $\frac{d\Delta \lg K_d}{d\Delta \sigma}$ мала, потому что скорость возрастания величины $\Delta \sigma$ велика (в силу высокой поверхностной активности НЭ), а скорость возрастания величины $\Delta \lg K_d$ мала благодаря сравнительно низкому сродству сорбата к бинарному раствору с небольшой концентрацией НЭ (табл. 1–3). Наоборот, при достижении критической концентрации микрорасслоения величина этой производной изменяется скачкообразно, потому что скорость возрастания величины $\Delta \sigma$ очень мала (изотерма $\sigma-N_2$ проходит с очень небольшим наклоном к оси абсцисс), а величина $\Delta \lg K_d$ резко возрастает благодаря высокому сродству фотрина и спиробромина к микрорасслоенному бинарному раствору (см. табл. 1–3).

Таблица 1

Параметры сорбции спиробромина МКЦ из бинарных водно-метанольных и водно-этанольных растворов

N_2	Вода–метанол						Вода–этанол					
	K_1 г/ммоль	K_2 ммоль/г	K_d	$\lg K_d$	$\Delta \lg K_d$	ΔG_1 кДж/моль	K_1 г/ммоль	K_2 ммоль/г	K_d	$\lg K_d$	$\Delta \lg K_d$	ΔG_1 кДж/моль
0,0	3450	0,41	1420	3,15	–	–17,7	3450	0,41	1420	3,15	–	–17,7
0,1	3020	0,36	1100	3,04	0,11	–17,1	3020	0,33	1000	3,00	0,15	–16,8
0,2	2630	0,32	850	2,93	0,22	–16,4	2570	0,28	710	2,85	0,30	–16,0
0,3	2430	0,33	800	2,90	0,25	–16,3	2340	0,28	660	2,82	0,33	–15,8
0,4	2040	0,26	540	2,73	0,42	–15,3	1990	0,17	340	2,53	0,62	–14,2
0,5	1850	0,29	530	2,72	0,43	–15,3	1840	0,14	260	2,42	0,73	–13,6
0,6	1590	0,21	330	2,52	0,63	–14,4	1580	0,11	170	2,22	0,93	–12,5
0,7	1510	0,16	240	2,38	0,77	–13,4	1300	0,08	100	2,00	1,15	–11,2
0,8	1180	0,17	200	2,30	0,85	–12,9	1260	0,06	80	1,89	1,26	–10,6
0,9	1020	0,16	160	2,20	0,95	–12,3	1120	0,05	60	1,75	1,40	–9,8
1,0	890	0,15	130	2,11	1,04	–11,8	890	0,04	40	1,57	1,58	–8,8

Таблица 2

Параметры сорбции спириброма МКЦ из бинарных водно-изопропанольных и водно-третбутанольных растворов

N_2	Вода-изопропанол						Вода-третбутанол					
	K , г/ммоль	K_c , ммоль/г	K_0	$\lg K_0$	$\Delta \lg K_0$	ΔG_0 , кДж/моль	K , г/ммоль	K_c , ммоль/г	K_0	$\lg K_0$	$\Delta \lg K_0$	ΔG_0 , кДж/моль
0,0	3450	0,41	1420	3,15	—	-17,7	3450	0,41	1420	3,15	—	-17,7
0,1	2390	0,33	790	2,90	0,33	-16,3	1150	0,35	400	2,60	0,62	-14,6
0,2	1620	0,31	500	2,70	0,45	-15,2	730	0,30	220	2,34	0,81	-13,1
0,3	1450	0,30	430	2,63	0,52	-14,8	500	0,27	135	2,21	0,94	-12,0
0,4	1130	0,27	310	2,49	0,66	-14,0	480	0,25	120	2,08	1,07	-11,7
0,5	720	0,21	150	2,18	0,97	-12,2	460	0,23	110	1,80	1,35	-11,4
0,6	630	0,16	100	2,00	1,15	-11,2	290	0,19	54	1,73	1,42	-9,7
0,7	510	0,12	60	1,78	1,37	-10,0	210	0,13	30	1,48	1,67	-8,3
0,8	360	0,11	40	1,60	1,55	-9,0	200	0,10	20	1,30	1,85	-7,3
0,9	280	0,07	20	1,30	1,85	-7,3	170	0,06	10	1,14	2,01	-5,6
1,0	220	0,05	10	1,00	2,15	-5,6	140	0,03	4	0,91	2,24	-3,4

Таблица 3

Параметры сорбции фотрина МКЦ из бинарных водно-этанольных растворов

N_2	K , г/ммоль	K_c , ммоль/г	K_0	$\lg K_0$	$\Delta \lg K_0$	ΔG_0 , кДж/моль
0,0	740	0,22	160	2,20	—	-12,3
0,1	500	0,16	80	1,91	0,29	-10,7
0,2	380	0,13	50	1,68	0,52	-9,4
0,3	300	0,11	30	1,48	0,72	-8,3
0,4	250	0,092	23	1,36	0,84	-7,6
0,5	220	0,078	17	1,23	0,97	-6,9
0,6	200	0,065	13	1,11	1,09	-6,2
0,7	185	0,055	10	1,00	1,20	-5,6
0,8	165	0,047	7,8	0,89	1,31	-5,0
0,9	150	0,038	5,7	0,76	1,44	-4,3
1,0	140	0,031	4,4	0,64	1,56	-3,6

На основании данных (см. рис. 1,2) и графика $\Delta \sigma-N_2$ были рассчитаны значения N_2 , соответствующие критической концентрации микрорасслоения бинарного раствора вода-этанол, когда в качестве сорбатов выступают фотрин и спирибромин. Полученные величины критической концентрации микрорасслоения оказались равными 0,24 и 0,30 соответственно. Таким образом, величина критической концентрации микрорасслоения, установленная с помощью фотрина, использованного в качестве сорбата, очень близка к величине $N_2 \approx 0,20$, установленной инструментальными методами [6], а величина, установленная с помощью спириброма, несколько завышена. По-видимому, сорбционные слои спириброма реагируют на возникновение микрофазового расслоения с некоторым сдвигом в сторону высоких N_2 , природа которого становится очевидной при рассмотрении изотерм $\Delta \lg K_0-N_2$ спириброма и фотрина на рис. 3. Из рисунка видно, что в области небольших и средних значений N_2 изотерма спириброма проходит значительно ниже изотермы фотрина, т.е. спирибромин проявляет более высокое сродство к МКЦ по сравнению с фотрином, очевидно, за счет дополнительного ион-дипольного взаимодействия его двух Si^- -анионов с карбоксильными группами МКЦ. С возрастанием N_2 диэлектрическая проницаемость бинарного раствора снижается, ион-дипольные взаимодействия спирибромин-МКЦ ослабевают, изотермы $\Delta \lg K_0-N_2$ обоих веществ сближаются и, начиная с $N_2 \approx 0,80$, сливаются.

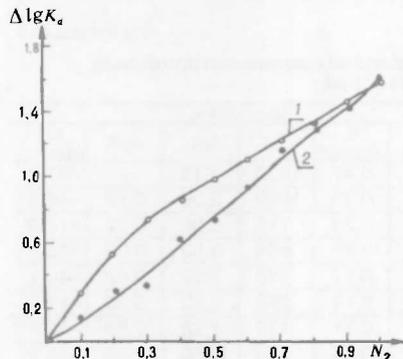


Рис. 3. Изотермы $\Delta \lg K_0-N_2$ при сорбции фотрина (1) и спириброма (2) МКЦ из бинарных водно-этанольных растворов

Таким образом, завышенная визуальная фиксация критической концентрации микрорасслоения при использовании спириброма в качестве сорбата обусловлена его более сильным удерживанием МКЦ, и выравнивание его химического потенциала в обеих фазах происходит при $N_2 \approx 0,30$. Фотрин удерживается МКЦ гораздо слабее и реагирует на появление в бинарном растворе гидрофобной микрофазы приблизительно в момент ее возникновения.

Изложенные соображения подтверждаются сравнением констант предельной сорбционной емкости (K_0) фотрина и

спиробромина МКЦ из водно-этанольных растворов (см. табл. 1,3). Видно, что в широкой области изменения состава бинарного раствора значения K_0 фотрина почти вдвое меньше соответствующих значений спиробромина, несмотря на то, что молекулярная масса последнего гораздо больше (431 и 567 соответственно). Отсюда следует, что различие величин K_0 обоих веществ не обусловлено ситовым эффектом. Напрашивается мысль, что и в данном случае решающую роль играют ион-дипольные взаимодействия. Действительно, начиная с $N_2 \approx 0,80$, когда ион-дипольные взаимодействия становятся очень слабыми, значения K_0 обоих веществ становятся почти равными. Согласно современным представлениям, сорбция обоих веществ, как и другие реакции, протекает преимущественно в аморфных участках целлюлозы и ее производных [10]. Однако сорбция за счет ион-дипольных взаимодействий протекает, по-видимому, также на обширной межфазной границе аморфные-кристаллические участки МКЦ. Не исключены также ион-дипольные взаимодействия спиробромина с ассоциированными карбоксильными группами аморфных участков.

Из данных таблиц 1 и 2 следует, что при зафиксированной природе НЭ параметры сорбции спиробромина K , K_d и K_0 уменьшаются с возрастанием N_2 . При зафиксированном значении N_2 параметры сорбции спиробромина уменьшаются в ряду: метанол > этанол > изопропанол > третбутанол. В обоих случаях выигрывает ΔG уменьшается и сорбционное равновесие сдвигается в сторону бинарного раствора вода-НЭ за счет возрастания термодинамической выгодности сольвофобных взаимодействий.

1. Бычковский П. М. Закономерности сорбции некоторых биологически активных электролитов монокарбоксилцеллюлозой из водных и бинарных водно-органических сред: Автореф... канд. хим. наук: 12.05.98. Мн., 1998.

2. Капуцкий Ф. Н., Юркштович Т. Л., Старобинец Г. Л. и др. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 1996. №1. С. 52.

3. Капуцкий Ф. Н., Старобинец Г. Л., Юркштович Т. Л. и др. // Там же. 1996. №2. С. 29.

4. Капуцкий Ф. Н., Бычковский П. М., Юркштович Т. Л. и др. // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. С. 47.

5. Бычковский П. М., Капуцкий Ф. Н., Юркштович Т. Л. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1993. №3. С. 41.

6. Klose M. and Naberukhin Ju. // Z. Phys. Chem. (DDR). 1986. Vol. 267. № 6. P. 1173.

7. Franks F., Ann N. // J. Acad. Sci. 1965. Vol. 125. № 2. P. 277.

8. Маленков Г. Г. Физическая химия: Сб. / Под ред. акад. Я. М. Колотыркина. М., 1984. С. 50.

9. Капуцкий Ф. Н., Старобинец Г. Л., Юркштович Т. Л. и др. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1997. № 2. С. 29.

10. Папков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М., 1976. С. 16.

Поступила в редакцию 17.01.2000.

УДК 547.458.81

Е. В. ГЕРТ, А. СОКАРРАС-МОРАЛЕС, А. В. МАТЮЛЬКО,
М. В. ШИШОНОК, О. В. ЗУБЕЦ, Ф. Н. КАПУЦКИЙ

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОШКОВЫХ ФОРМ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ-II НЕТРАДИЦИОННОГО ПРИГОТОВЛЕНИЯ

Powder forms of cellulose-II with microcrystalline and amorpho-crystalline morphology have been prepared by a conventional scheme using NaOH, and by a non traditional scheme using HNO₃. Powder cellulose-II forms prepared by the non-traditional scheme are superior to their traditionally prepared analogues in sorption capacity towards iodine and Congo red.

Изыскание способов получения порошковых форм целлюлозы (ПЦ) с улучшенными свойствами актуально в связи с возрастающим практическим значением этих материалов. Наиболее распространенная разновидность ПЦ – микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ). МКЦ получают путем частичного кислотного гидролиза целлюлозного волокна до так называемой “предельной степени полимеризации (СП)”. Подавляющее число исследо-

ваний в этой области посвящено совершенствованию условий гидролитического расщепления нативного волокна (целлюлозы-I), характеристике свойств и определению областей применения выделяемой МКЦ-I [1–3]. В то же время лишь отдельными публикациями [4,5] представлена аналогичная информация о гидратцеллюлозе (целлюлозе-II) в форме порошка, получаемого на основе нативного волокна с использованием гидролитического способа диспергирования. По данным [5], переход от полиморфа целлюлоза-I к полиморфу целлюлоза-II приводит к повышению дисперсности и белизны конечных продуктов, что важно, например, при использовании их в фармацевтической практике. Полиморфное превращение традиционно осуществляют путем мерсеризации нативной целлюлозы 15–20%-ным раствором едкого натра. Таким образом, для получения порошковой целлюлозы-II из нативного волокна используют как щелочные, так и кислотные реагенты, что неудобно в технологическом отношении.

В данной статье обсуждается возможность полиморфного преобразования и гидролитического диспергирования целлюлозы единственным реагентом – азотной кислотой. Проводится структурно-адсорбционная характеристика препаратов, приготовленных по чисто кислотной схеме в сравнении с аналогичными препаратами традиционного приготовления, а также с МКЦ-I.

Материал и методика

Исходным материалом для получения порошковых форм служила облагороженная древесная сульфитная целлюлоза марки «Райкорд» (96% α -целлюлозы, СП = 1500).

Рабочий раствор HNO_3 концентрации 68,5% готовили на основе коммерческой 72%-ной HNO_3 марки «ОСЧ». Концентрацию кислоты контролировали по плотности раствора при 20°C. Наряду с кислотой использовали 18%-ный раствор NaOH . Получение всех порошковых форм целлюлозы завершилось многократной промывкой конечных продуктов до нейтральной реакции промывных вод, вытеснением воды ацетоном и высушиванием порошка при комнатной температуре. После высушивания препараты доизмельчали в ступке до уровня дисперсности, позволяющего просеивать порошок через сито с ячейкой 100 мкм.

О физических и химических изменениях целлюлозы в процессе полиморфного преобразования азотнокислым способом судили по ИК-спектрам (Specord 75 IR). Для подготовки образцов использовали методику [6]. Содержание связанного азота в препаратах определяли по методу Кьельдаля [7].

Степень полимеризации порошковых форм целлюлозы оценивали по вязкости растворов нитроэфиров в соответствии с методикой [8], которая была успешно протестирована на образцах целлюлозы с известной СП.

Рентгенограммы препаратов записывали на дифрактометре HZG-4a (CuK_α -излучение, Ni-фильтр). Образцы в виде плоских дисков готовили путем холодного прессования. Индекс кристалличности образцов определяли, согласно методике [9], по дифрактограммам, полученным в идентичных условиях.

Морфологию структурных элементов, составляющих частицы приготовленных порошков, изучали в просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-125К. Диспергирование частиц ПЦ осуществляли сначала путем растирания смоченного водой порошка между двумя матовыми стеклами до образования молокоподобной массы. Затем эту массу разбавляли водой и облучали в пробирке ультразвуком (прибор УЗДН-2Т, 22 кГц, настройка на максимальную мощность) в течение 10 мин. В конечном счете получали слегка опалесцирующую дисперсию, каплю которой наносили на поверхность свежерасщепленной слюды и испаряли дисперсионную среду. Препараты для просмотра в микроскопе готовили методом платиноуглеродных реплик.

Поверхность частиц порошков и поперечных срезов волокон изучали в растровом электронном микроскопе S-520 (Hitachi). Поперечные срезы получали на ручном микротоме с помощью лезвия бритвы. Исследуемые поверхности металлизировали золотом в газоплазменном разряде.

Методика определения водоудерживающей способности (ВУС) целлюлозы взята из работы [10]. Величину сорбции йода оценивали по методике [11], а красителя конго-красного – по методике [12].

Результаты и их обсуждение

Обсуждаемые азотнокислые способы получения порошковых форм целлюлозы-II основаны на способности HNO_3 образовывать с целлюлозой аддитивное соединение Кнехта (СК) при концентрации 68–69%, а также гидролитически расщеплять целлюлозное волокно при малых концентрациях и повышенных температурах.

Аддитивное СК известно давно [13], но до сих пор доказательно не охарактеризовано ни по химическому составу и строению, ни по физической структуре. Под действием воды из СК, полученного на основе нативной целлюлозы, регенерируется полиморф целлюлоза-II, что позволяет реализовать чисто кислотную схему переработки нативного волокна в порошковые формы целлюлозы-II.

Для гидролитического расщепления целлюлозного волокна при получении МКЦ используют, как правило, HCl , реже H_2SO_4 [14]. В литературе встречаются лишь отдельные указания на применение для этой цели HNO_3 [15, 16], хотя гидролитическая активность ее довольно высока. Еще Оствальд на примере гидролиза сахарозы в растворах ряда кислот установил наибольшую активность у HCl , и она была взята за единицу сравнения. Согласно аналогичным опытным данным по гидролизу целлюлозы в 2н растворах различных кислот, гидролитическая активность HNO_3 при 100°C близка к активности HCl (0,95 против 1), тогда как у H_2SO_4 она равна 0,57 [17]. Развитие работ по применению HNO_3 для получения МКЦ сдерживала, вероятно, известная способность этой кислоты химически видоизменять целлюлозу.

По нетрадиционной методике, с использованием только азотной кислоты, нами были приготовлены два препарата целлюлозы-II в форме порошка. При получении препарата с микрокристаллической структурой (МКЦ-IIн) древесную целлюлозу вначале обрабатывали в течение 3ч при температуре тающего льда и жидкостном модуле 20 мл/г азотной кислотой концентрации 68,5%. Данная обработка должна обеспечивать полное внутрикристаллитное набухание нативной целлюлозы с тем, чтобы при последующем действии воды ее трансформация через СК в полиморф целлюлоза-II завершалась нацело. Именно древесная целлюлоза с присущей ей умеренной кристаллическостью является наиболее подходящим материалом для полного завершения указанных превращений под действием 68–69%-ной HNO_3 , а затем воды. В случае хлопковой целлюлозы, характеризующейся относительно крупными и совершенными кристаллитами, фазовые переходы целлюлоза-I \rightarrow СК и соответственно СК \rightarrow целлюлоза-II осуществляются частично [18].

Азотная кислота концентрации 68–69% способна оказывать на целлюлозу слабое нитрующее действие [18, 19]. Для понижения нитрующей активности кислоты обработку проводили при пониженной температуре, что, однако, увеличивало время взаимодействия, которое необходимо для полного превращения целлюлозы в СК [19]. Набухшую в 68,5%-ной HNO_3 целлюлозу отжимали до (примерно) трехкратного привеса. При отжиге освобождается не менее 60% кислоты от исходного объема. Эта кислота после соответствующего доукрепления и компенсации потерь вновь может быть использована для полиморфного преобразования целлюлозы. К отжатой волокнистой массе добавляли воду в количестве, необходимом для образования 2,0–2,5н-ной HNO_3 из крепкой кислоты, сорбированной волокном. В результате операции разбавления из СК регенерируется целлюлоза-II, которую гидролизовали до «предельной СП» 2,0–2,5н-ной HNO_3 при кипении (жидкостной модуль ~ 10 мл/г) в течение 1ч.

Второй препарат (ПЦ-IIн) был приготовлен по чисто кислотной схеме на основе целлюлозы, предварительно гидролизованной до «предельной СП». Гидролиз осуществляли кипящей 2,5н-ной HNO_3 при жидкостном модуле 10

мл/г в течение 1ч. Полученную таким образом МКЦ-I промывали и высушивали по приведенной нами методике. Часть этого материала была оставлена для исследований, а часть – трансформирована в полиморф целлюлоза-II с помощью 68,5%-ной HNO_3 согласно описанному.

С целью сравнительной характеристики порошковых форм целлюлозы-II чисто кислотного приготовления были также получены препараты МКЦ-IIт и ПЦ-IIт с аналогичной структурой, но по традиционной схеме. В традиционной схеме процедуру полиморфного преобразования нативной целлюлозы осуществляли путем обычной мерсеризации 18%-ным раствором NaOH в течение 1ч при температуре тающего льда и жидкостном модуле 20 мл/г. Условия гидролиза, промывки и высушивания всех приготовленных образцов были идентичными, отличался лишь способ перевода нативной целлюлозы в гидратцеллюлозу.

Выход конечных порошковых продуктов определяется главным образом величиной потери материала в процессе гидролиза целлюлозного волокна до «предельной СП». Эта потеря наиболее ощутима в случае гидролиза целлюлозы-II, кристаллическая структура которой менее совершенна, чем у целлюлозы-I. Соответственно препараты МКЦ-IIн и МКЦ-IIт получают с выходом 72–75% от массы исходной целлюлозы, тогда как выход препаратов МКЦ-I, ПЦ-IIн и ПЦ-IIт составляет 80–83%.

В ИК-спектрах всех приготовленных препаратов отсутствуют признаки окислительных превращений (область $1700\text{--}1800\text{ см}^{-1}$). Слабые полосы поглощения нитроэфирных групп ($1650, 1280, 850, 750\text{ см}^{-1}$) проявляются лишь в спектре препарата ПЦ-IIн, при получении которого 68,5%-ная HNO_3 , оказывающая нитрующее действие, используется на конечной стадии процесса. Согласно химическому анализу, данный препарат содержит приблизительно 8 нитроэфирных групп в 100 элементарных звеньях целлюлозы. При получении МКЦ-IIн за обработкой целлюлозного волокна 68,5%-ной HNO_3 следует операция его гидролитического расщепления. В результате гидролиза большая часть нитроэфирных групп, введенных на первой стадии, удаляется из волокна вместе с аморфной связующей [18]. Из сравнения спектра МКЦ-I со спектрами остальных препаратов следует, что интенсивность полос поглощения $1430, 1111, 890\text{ см}^{-1}$ изменяется в соответствии с известными особенностями проявления в ИК-области полиморфов целлюлоза-I и целлюлоза-II [20].

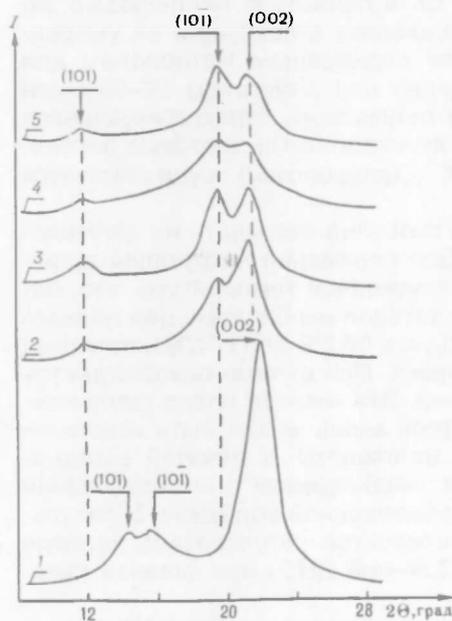


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы порошковых форм целлюлозы:
1 – МКЦ-I, 2 – МКЦ-IIн, 3 – МКЦ-IIт, 4 – ПЦ-IIн, 5 – ПЦ-IIт

Рентгенодифрактограммы приготовленных препаратов представлены на рис.1. Из сравнения углового положения рефлексов на дифрактограммах 2 и 4 с таковым на дифрактограммах аналогичных образцов, полученных путем традиционной мерсеризации (3 и 5), следует, что под действием 68,5%-ной HNO_3 полиморфное преобразование нативной кристаллической структуры протекает практически нацело. Вместе с тем есть основание говорить и о присутствии некоторой «остаточной нативности» в МКЦ-IIн, поскольку на ее дифрактограмме наиболее интенсивен рефлекс (002), что нехарактерно для целлюлозы-II (дифрактограммы 3, 5) и характерно для целлюлозы-I (дифрактограмма 1). К такому же выводу можно прийти и на основании данных электронной микроскопии, которые будут рассмотрены далее. Если учесть, что при использовании 18%-

ного раствора NaOH полиморфное превращение волокнистой целлюлозы осуществляется в условиях значительно большего набухания, чем при использовании 68–69%-ной HNO₃ [19], то предположение о сохранении в последнем случае некоторых признаков нативной структуры представляется весьма логичным. В процессе полиморфного преобразования под действием HNO₃ целлюлозное волокно претерпевает заметно большую декристаллизацию, чем при обычной мерсеризации раствором NaOH. Это различие в кристалличности сохраняется и после гидролиза целлюлозы до «предельной СП». Индекс кристалличности у МКЦ-IIн – 0,44, тогда как у МКЦ-IIт он равен 0,57 (таблица). Полиморфное превращение МКЦ-I под действием HNO₃ сопровождается наиболее глубокой декристаллизацией, предполагаемые причины которой были рассмотрены в работе [18]. Препарат ПЦ-IIн характеризуется дифрактограммой 4, типичной для целлюлозы-II с очень низкой степенью структурной упорядоченности (индекс кристалличности 0,23 против 0,45 у ПЦ-IIт).

Некоторые характеристики порошковых форм целлюлозы

Образец	СП	Индекс кристалличности	ВУС, %	ВУС*, %	Сорбция I ₂ , мг/г
МКЦ-I	170	0,67	58	56	19,9
МКЦ-IIн	50	0,44	107	73	76,3
МКЦ-IIт	50	0,57	105	65	27,0
ПЦ-IIн	150	0,23	155	83	261,4
ПЦ-IIт	160	0,45	208	100	119,1

На рис. 2 представлены электронные микрофотографии фрагментов, на которые распадаются приготовленные препараты в результате ультразвукового диспергирования. В случае МКЦ-I (рис. 2а) четко выражены хорошо известные, асиммет-

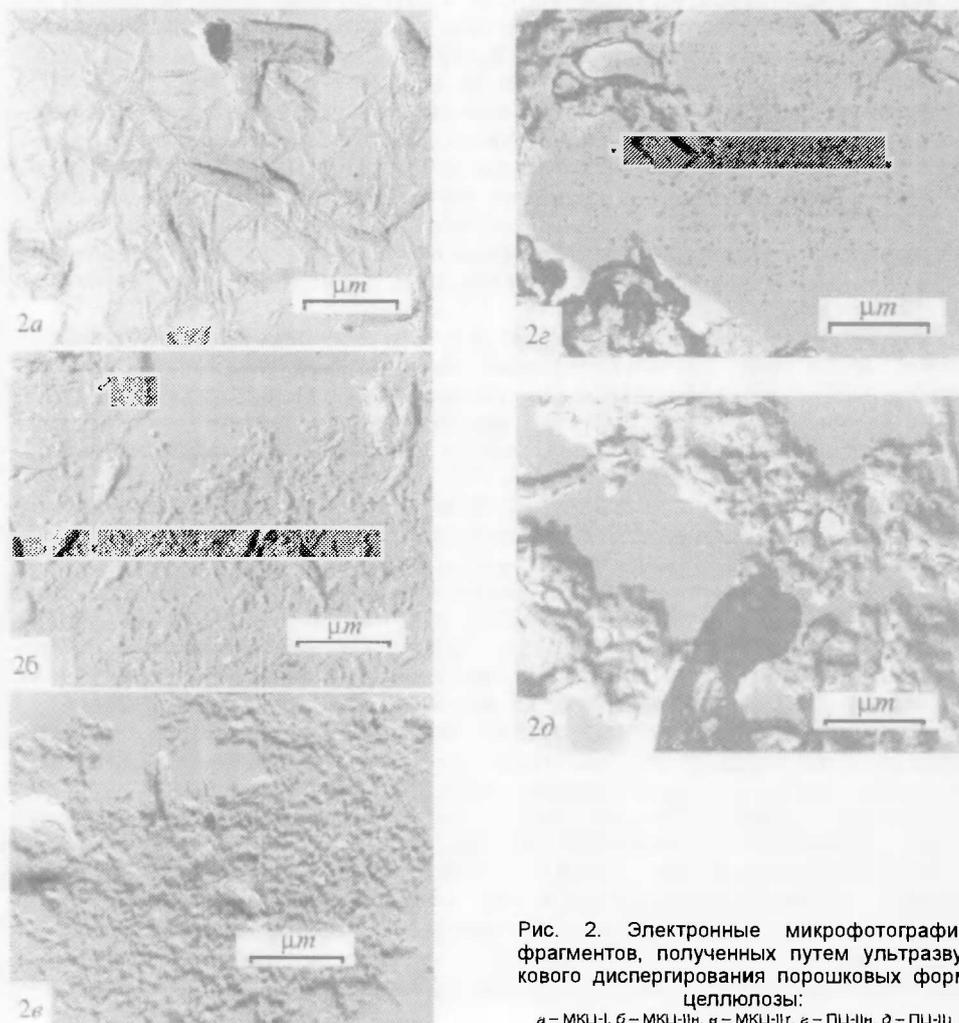


Рис. 2. Электронные микрофотографии фрагментов, полученных путем ультразвукового диспергирования порошковых форм целлюлозы:

а – МКЦ-I, б – МКЦ-IIн, в – МКЦ-IIт, г – ПЦ-IIн, д – ПЦ-IIт

ричные агрегаты микрокристаллов игольчатой формы. К настоящему времени твердо установлено, что такая «игольчатая морфология» типична для микрокристаллов, выделяемых из нативного целлюлозного волокна [14]. Исходя из средней величины «предельной СП» МКЦ-I, равной 170, протяженности ангидроглюкозного звена целлюлозы (5,15 Å) и вытянутой конформации макромолекул в микрокристаллах, можно заключить, что средний продольный размер микрокристаллов данного нативного материала около 900 Å. Согласно работам [21, 22], средний поперечный размер кристаллитов целлюлозы сульфитного способа выработки – примерно 60 Å. На микрофотографии (см. рис. 2а) можно различить отдельные несаггрегировавшиеся частицы, размеры которых близки к указанным.

При переходе от целлюлозы-I к целлюлозе-II происходят значительные изменения в дисперсности и морфологии кристаллитов (рис. 2б,в). Средняя величина «предельной СП» как МКЦ-II_н, так и МКЦ-II_т равна приблизительно 50 (см. таблицу), что означает более чем трехкратное уменьшение длины кристаллитов в сравнении с МКЦ-I. Из-за малых размеров и повышенной склонности к агрегации, протекающей в процессе препарирования дисперсии, отдельные микрокристаллы МКЦ-II_н и МКЦ-II_т трудно различимы. На микрофотографии препарата, приготовленного через стадию сильного набухания исходной целлюлозы в щелочном растворе (МКЦ-II_т), отсутствуют выраженные признаки асимметричной формы микрокристаллов (рис. 2в). Аналогичный электронно-микроскопический снимок микрокристаллов целлюлозы-II, выделенных кислотным гидролизом из вискозного волокна, можно найти в известной монографии О.А. Баттиста [14]. В то же время из сравнения микрофотографий 2б и 2в следует, что, несмотря на приблизительно одинаковую величину «предельной СП», а следовательно, и длину микрокристаллов, у МКЦ-II_н в отличие от МКЦ-II_т довольно отчетливо проявляются элементы асимметричной агрегации микрокристаллов, характерные для нативной МКЦ. Эта морфологическая особенность МКЦ-II_н сопряжена, на наш взгляд, с относительно небольшим набуханием исходной целлюлозы при использовании для ее полиморфного преобразования 68–69%-ной HNO₃, а не традиционного раствора NaOH. Мы полагаем, что после фазового превращения под действием HNO₃ кристаллиты целлюлозного волокна сохраняют «элементы памяти» о морфологии своего нативного предшественника.

При получении ПЦ-II_н и ПЦ-II_т (рис. 2 г, д) путем полиморфного преобразования МКЦ-I (рис. 2а) как щелочным, так и кислым реагентами, средняя величина СП (170), характерная для нативных микрокристаллов, практически не меняется, тогда как размеры кристаллитов и кристалличность материала в целом значительно уменьшаются (см. таблицу). Длина кристаллитов уже не определяется величиной СП (последняя больше). Микрокристаллическая структура целлюлозы-I преобразуется в обычную аморфно-кристаллическую структуру целлюлозы-II с небольшой величиной СП. Это обстоятельство и обуславливает резкое изменение морфологии фрагментов, наблюдаемых в электронном микроскопе (ср. рис. 2а с рис. 2 г, д). Чрезвычайно высокая склонность частиц ПЦ-II_н и ПЦ-II_т к агрегации приводит к образованию главным образом грубых, рыхлых фрагментов в виде островков микронных размеров и неопределенной формы. В случае ПЦ-II_н составляющими крупных фрагментов являются более мелкие образования, как правило, фибриллярного характера (рис. 2г), в случае ПЦ-II_т – преимущественно комкоподобного характера (рис. 2д). Это обстоятельство мы также связываем с разной степенью набухания МКЦ-I при использовании для фазового превращения кислой и щелочной сред. В ряде случаев среди грубых фрагментов осажденных на подложку дисперсий ПЦ-II_н и ПЦ-II_т удается наблюдать очень мелкие (100–300 Å) однородные сферические частицы. Наиболее показательны в этом отношении рис. 2г, где наряду с большими фибриллоподобными агрегатами зафиксировано множество вышеуказанных частиц. По данным [14], такие частицы можно наблюдать на микрофотографиях всех видов диспергированной целлюлозы, в том числе и

нативной МКЦ. Их природа, равно как и роль в структурной организации целлюлозы, до сих пор доказательно не выяснена.

Приготовленные порошковые формы целлюлозы-II отличаются от нативной МКЦ значительно более высокой гидрофильностью и сорбционной активностью (см. таблицу). Гидрофильные качества целлюлозных порошков оценивали двумя показателями. Один из них – ВУС – характеризует пробу отмытого до нейтральной реакции конечного продукта, не подвергнувшегося сушке. Он соответствует потенциально достигаемой величине ВУС. Вторым показателем – ВУС* – характеризует способность удерживать воду высушенным образцом, находящимся в обычном воздушно-сухом состоянии. У МКЦ-I, кристаллиты которой не претерпевают существенных изменений в процессе их выделения из волокна, эти показатели близки. У препаратов МКЦ-II и в особенности ПЦ-II имеет место значительное их расхождение, отражающее негативное влияние сушки на гидрофильность материала.

Микрокристаллические формы целлюлозы-II обоих способов приготовления характеризуются сопоставимой гидрофильностью и существенно уступают по этому показателю аморфно-кристаллическим формам. Наиболее гидрофилен препарат традиционного приготовления с аморфно-кристаллической морфологией (ПЦ-IIт), несмотря на то, что его индекс кристалличности вдвое больше, чем у аналогичного препарата, приготовленного по чисто кислотной схеме (ПЦ-IIн). Строгая корреляция между показателями кристалличности и гидрофильности образцов отсутствует, тогда как влияние на величину водоудержания морфологического фактора довольно велико. Это влияние особенно ощутимо для случая увлажнения образцов в процессе приготовления (показатель ВУС). Операция высушивания конечных продуктов, проведенная даже при комнатной температуре, заметно нивелирует различие в гидрофильности между препаратами с микрокристаллической и аморфно-кристаллической морфологией (показатель ВУС*).

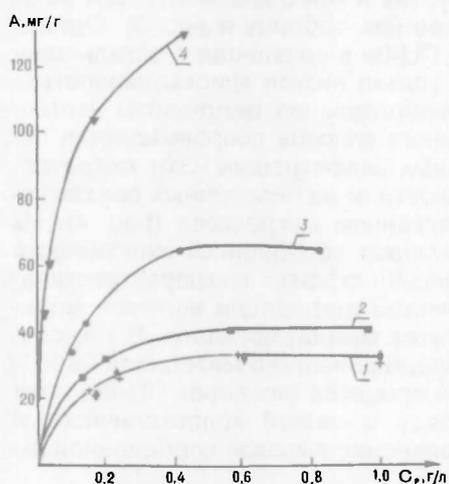


Рис. 3. Изотермы сорбции конго-красного порошковыми формами целлюлозы: 1 – МКЦ-I (+) и МКЦ-IIт; 2 – МКЦ-IIн; 3 – ПЦ-IIт; 4 – ПЦ-IIн

Порошковые формы целлюлозы-II чисто кислотного приготовления проявляют очевидное, более чем двухкратное, превосходство перед своими традиционными аналогами в способности сорбировать йод (см. таблицу). Здесь также наибольшей сорбционной активностью обладают препараты с аморфно-кристаллической морфологией. Величина сорбции йода этими препаратами в 3–4 раза больше, чем препаратами с микрокристаллической морфологией. Аналогичные закономерности наблюдаются и при использовании в качестве сорбтива красителя конго-красный (рис. 3). Изотермы сорбции конго-красного образцами МКЦ-I и МКЦ-IIт совпадают в пределах ошибки измерения (рис.3, кривая 1). Отметим, что и величины сорбции йода этими препаратами довольно близки (см. таблицу). Препарат МКЦ-IIн сорбирует краситель несколько активней, чем два названных, однако разница в величине предельной сорбции невелика (кривые 1 и 2). Таким образом, в отношении сорбтива с объемными молекулами микрокристаллические формы целлюлозы-I, а также целлюлозы-II разных способов приготовления характеризуются близкими величинами предельной сорбции, составляющей 32–40 мг красителя на 1г сорбента. Наиболее эффективно сорбция конго-красного, равно как и йода, протекает на ПЦ-IIн. Величина предельной сорбции для ПЦ-IIн составляет 130 мг/г (кривая 4), что в два раза больше, чем у аналогичного по морфологии препарата традиционного приготовления (ПЦ-IIт) (кривая 3).

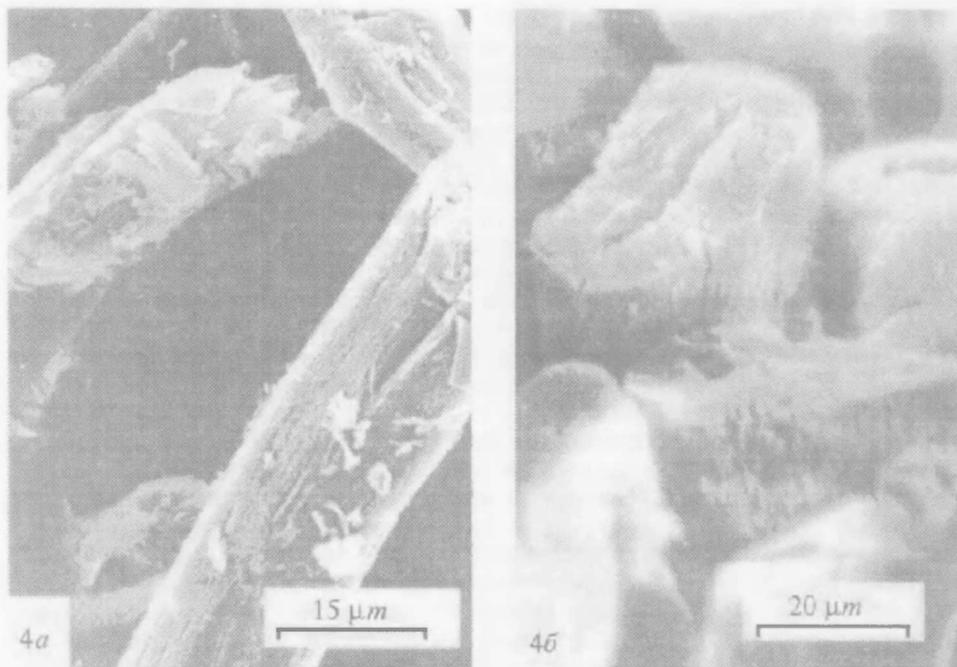


Рис. 4. Растровые электронные микрофотографии:
 а – поверхности частиц ПЦ-II; б – поперечных срезов хлопковых волокон после обработки 68,5%-ной HNO_3

В рамках одной и той же морфологической формы порошкового материала наблюдается взаимосвязь его индекса кристалличности с сорбционной способностью, оцененной как по йоду, так и конго-красному. Чем ниже кристалличность сорбента, тем он активнее (см. таблицу и рис. 3). Однако наиболее высокие сорбционные качества ПЦ-II в сравнении с остальными препаратами обусловлены, вероятно, не только низкой кристалличностью. Нами установлено, что полиморфное преобразование целлюлозы азотнокислым способом в отличие от традиционного способа сопровождается появлением в волокне множества продольных микротрещин. Эти микротрещины хорошо видны и на боковой поверхности, и на поперечных срезах волокнистых фрагментов в растровом электронном микроскопе (рис. 4). Их образование должно способствовать усилению сорбционной способности материала. При получении препарата МКЦ-II эффект микрорастрескивания нивелируется в процессе гидролитической деградации волокна, модифицированного 68,5%-ной HNO_3 , до агрегатов микрокристаллов. В том случае, когда обработка предварительно диспергированного материала 68,5%-ной HNO_3 является завершающей стадией процесса (препарат ПЦ-II), этот эффект присутствует. Его наличие наряду с низкой кристалличностью ПЦ-II и обуславливает, на наш взгляд, проявление высокой сорбционной активности данным препаратом.

1. Пат. 5543511 США, МКИ С 08 В 15.08. Process for the preparation of level – off DP cellulose.
2. Пат. 5554287 США, МКИ В 01 D 39/18; B27 №3/04. Cellulose matrix filter material.
3. Пат. 4645541 США, МКИ С 21 В 1/36; C13K 1/100; C13K 1/02. Method of producing level off DP microcrystalline cellulose and glucose from lignocellulose material.
4. Пат. 76116 CPP. Procedeu de obtinere a cellulose micronizate.
5. Кобаяси Сигэо, Арита Сюдзи, Фудзимито Тэцуя. Заявка 59 – 4601 (Япония).
6. Методы исследования целлюлозы / Под ред. В.П. Карливанова. Рига, 1981. С. 32.
7. Черонис Н. Д., Ма Т. С. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа. М., 1973.
8. Никитин Н. И. Химия древесины и целлюлозы. М.; Л., 1962.
9. Иоелович М. Я., Веверис Г. П. // Химия древесины. 1983. №2. С. 10.
10. Fahmy Y., Mobarak F. // Sven. Papperstidning. 1971. Vol. 74. P. 2.
11. Aziz K., Abou-State M. // Cellul. Chem. and Technol. 1974. Vol. 8. №5. P. 433.
12. Иоелович М. Я. // Хим. волокна. 1992. №6. С. 46.

13. Andress R. K. // Z. Phys. Chem. 1928. Bd. 136. S. 279.
14. Battista O. A. Microcrystal polymer science. New York, 1975.
15. Sato D., Nagishi S. // J. Japan Tech. Assoc. Pulp and Paper Ind. 1966. Vol. 20. P. 427.
16. Усманов Х. У., Ан А. П., Зарипова А. М. и др. // Тез. докл. V Всесоюз. конф по химии и физике целлюлозы. Ташкент, 1982. Ч. 2. С. 113.
17. Шарков В. И. Гидролизное производство. Ч. 1. Теория осахаривания разбавленными кислотами. М., 1945.
18. Gert E. V. // Cellulose. 1996. Vol. 3. №4. P. 217.
19. Герт Е. В., А. Сокаррас-Моралес, Зубец О. В., Капуцкий Ф. Н. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1998. №2. С. 3.
20. Nelson M. L., O'Connor R. T. // J. Appl. Polym. Sci. 1964. Vol. 8. P. 1311.
21. Иоелович М. Я., Веверис Г. П. Химия делигнификации и целлюлозы. Рига, 1991. С. 62.
22. Они же. // Химия древесины. 1985. №6. С. 30.

Поступила в редакцию 17.12.99.

УДК 541.64:546.86

В. В. БОГДАНОВА

ОГНЕГАСЯЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ СУРЬМА-ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ СИНЕРГИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ В ПОЛИМЕРАХ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ

The detailed research of quantitative and qualitative composition solid both light-end products of thermal decomposition and burning of polymeric compositions containing antimony – halogen synergistical mixes of fire retardants is carried out.

The ways of targeted increase of efficiency of fire retardants and decrease of their contents are offered.

Is shown, that there are uniform approaches to increase efficiency of antimony – halogen containing fire retardants in polymers of various classes.

Горение полимерных материалов включает стадии разложения, испарения и сгорания, что можно представить как два отдельных процесса, протекающих в конденсированной и газовой фазах. Первый – превращение полимерного материала в горючие газообразные продукты, второй – сгорание этих продуктов в окружающей среде. Выделяющаяся в процессе горения энергия частично расходуется на превращение новой партии материала в газообразные продукты. Скорость горения полимера зависит от его природы, концентрации кислорода, формы и размера образца, его ориентации по отношению к источнику зажигания. Сложность процесса горения полимера, заключающаяся в протекании параллельно-последовательных его превращений, а также замедлителей горения и продуктов их взаимодействия и разложения является причиной, затрудняющей нахождение реакций, вносящих определяющий вклад в ингибирование горения полимера и целенаправленное воздействие на протекание этих реакций. БТС

Надо отметить, что химические реакции веществ в такой специфической среде, как расплавленный полимер, все еще остаются мало изученными. Благодаря высокой вязкости расплава, его специфической растворяющей способности по отношению к ингредиентам смеси, термической неустойчивости полимерной цепи в расплаве создаются особые физико-химические условия для реакций как с участием, так и без участия полимера.

Повышение огнестойкости известных и создание новых трудногорючих композиционных материалов сдерживается отсутствием информации о механизме действия антипиренов и о процессах, оказывающих определяющее влияние на ингибирование горения. Получение таких данных затруднено многокомпонентностью систем и многостадийностью процессов, протекающих как в конденсированной, так и в газовой фазах. Кроме того, взаимодействие компонентов синергических смесей происходит на фоне превращения полимерной матрицы, что затрудняет получение данных о количественном и качественном составе твердых продуктов взаимодействия компонентов синергических смесей.

Изучение характера процессов, протекающих при горении и ингибировании горения полимеров, невозможно без данных о температурах на поверх-

ности горения полимера и в зоне конденсированной фазы, примыкающей к этой поверхности. Имеющиеся в литературе данные о температурных характеристиках подобного рода носят противоречивый характер: в работах [1–4] найдено, что температура поверхности полимера возрастает с ростом мощности излучения или температуры обдувающего полимер газа, тогда как в работах [5–7] установлено отсутствие независимости температуры поверхностного слоя полимеров от температуры окружающей среды.

Для нахождения температуры поверхности горения полимера и градиента температур, реализующегося в конденсированной фазе на различном удалении от поверхности горения, измерены температуры в массе полимеров и на их поверхности путем введения термопары в образец на различном расстоянии от поверхности горения [8]. Измерение температуры поверхности (T_s) горящих полиолефинов показало, что независимо от формы и размера образцов T_s во всех опытах была постоянна для каждого полимера. Для полиэтилена низкой и высокой плотности (ПЭНП, ПЭВП) и полипропилена (ПП) она составляла 495 ± 5 , 515 ± 5 , $520 \pm 5^\circ\text{C}$ соответственно. Существенно, что температуры поверхности этих же полимеров с антипиренами не отличались от T_s чистых пластиков, несмотря на то, что для поддержания непрерывного горения образцы композита подвергали воздействию внешнего источника пламени. Измерением температур в образцах ПЭНП различной толщины установлено, что в массе полимера на расстоянии от поверхности горения ~ 4 мм температура достигает $\sim 100^\circ\text{C}$, на расстоянии ~ 1 мм она составляет $\sim 350^\circ\text{C}$. В работе [9] при помощи стенда для регистрации температурных профилей в волне горения подтверждены результаты предыдущих исследований и получены согласующиеся данные по значению температуры поверхности горящего ПЭВП– 510 – 515°C .

Эффективность синергической смеси оксида сурьмы с органическим галогенсодержащим соединением зависит от природы галогенсодержащей добавки и полимера [10]. Существующие схемы синергизма сурьма-хлор основаны на реакциях образования треххлористой сурьмы, ингибирующей процессы горения в газовой фазе. В работе [11] отмечается, что SbCl_3 получается в результате эндотермического разложения оксихлорида сурьмы, образующегося при взаимодействии оксида сурьмы с выделяющимся при разложении хлорсодержащего соединения хлористым водородом. Позже найдено [12], что треххлористая сурьма образуется из компонентов без промежуточного образования оксихлорида сурьмы. Таким образом, предлагаемые схемы синергизма оксид сурьмы-галогенсодержащее соединение противоречивы и не объясняют ряда экспериментальных фактов, например различие эффективности одних и тех же галогенсодержащих антипиренов в разных полимерах.

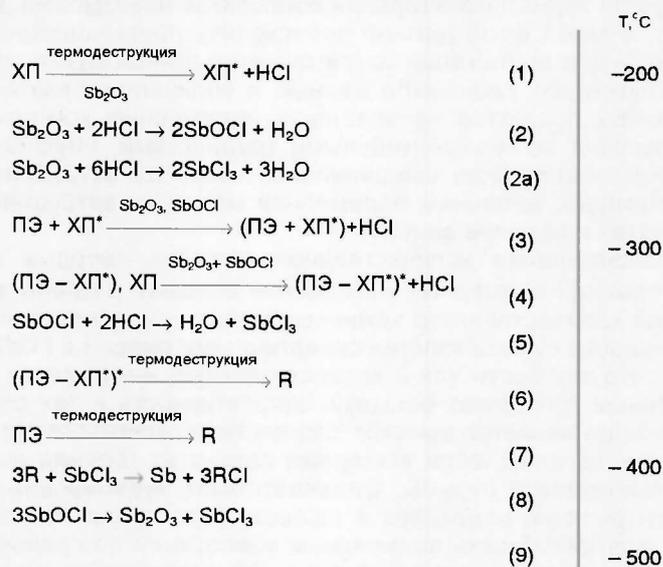
С целью установления причин различной эффективности одних и тех же антипиренов в полиолефинах, нахождения и целенаправленного регулирования процессов, вносящих наиболее существенный вклад в ингибирование горения, исследована природа и количественный состав твердых и газообразных продуктов термического разложения и горения полиолефиновых композиций с синергическими смесями на основе Sb_2O_3 и галогенсодержащих органических соединений.

В качестве галогенсодержащих добавок использовали наиболее широко применяемые хлор- и бромсодержащие антипирены (АП): хлорированный парафин (ХП) $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{Cl}_{15}$, бармилон (Б-1) $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{Cl}_{12}$, гексабромбензол (ГББ) C_6Br_6 , гексабромциклододекан (ГБЦД) $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Br}_6$. Полимерной основой служил полиэтилен высокой плотности, низкой плотности и полипропилен марок 10802–020; 21008–075; 21060 соответственно. Сведения о рецептуре композиций, методике проведения испытаний на огнегасящую эффективность и особенности анализа различных соединений сурьмы рассмотрены в работах [13–17].

При исследовании продуктов взаимодействия компонентов синергических смесей на основе Sb_2O_3 и хлорсодержащих антипиренов в полиолефинах было впервые установлено [13, 18] образование металлической сурьмы

в твердых продуктах термического разложения и горения этих композиций. Характерно, что металлическая сурьма обнаружена и в продуктах термического разложения и горения полимерных композиций с бромсодержащими добавками [14, 19]. Как показано в работе [13], металлическая сурьма образуется в результате взаимодействия галогенидов сурьмы с радикалами, продуцируемыми при термолизе полимерной матрицы или галогенсодержащей органической добавки: $SbCl_3 + 3R^{\cdot} \rightarrow Sb + 3RCl$. Авторами работы [20] при использовании в качестве синергиста соединений висмута обнаружен металлический висмут, что свидетельствует о сходстве для разных оксидов процессов, происходящих в конденсированной фазе.

В соответствии с полученными экспериментальными данными о составе продуктов, образующихся в предпламенной зоне конденсированной фазы, в работах [21,22] предложена уточненная схема взаимодействия антипиренов Sb_2O_3 –ХП в полиэтилене низкой плотности.



В конденсированной фазе горящего образца при достижении температуры около 200⁰С ХП начинает выделять HCl (реакция 1), который взаимодействует с Sb_2O_3 (реакция 2). При 250–350⁰С частично разложенный ХП* за счет отрыва атомов водорода от ПЭ увеличивает выделение HCl (реакция 3), превращаясь в остаток (ПЭ+ХП*). При этом возможно образование сшитой фракции (ПЭ + ХП*)* (реакция 4). При температуре выше 300⁰С начинается деструкция ПЭ (реакции 6 и 7). Скорость деструкции может уменьшаться за счет понижения концентрации радикалов при взаимодействии последних (реакция 8) с частью образовавшегося по реакции (5) $SbCl_3$. При этом образуется металлическая сурьма и хлорированные углеводороды. Последние при поступлении в пламя могут ингибировать горение за счет отщепления HCl. При ~450–500⁰С оставшийся оксихлорид сурьмы разлагается по реакции (9), увеличивая выделение $SbCl_3$ в пламя, часть выделяющихся по реакциям (1), (3), (5), (8) и (9) HCl, $SbCl_3$, RCl поступает в пламя, где ингибирует цепные реакции горения.

Предложенная схема учитывает влияние полимера на образование активных ингибиторов горения, поэтому может быть использована для объяснения причин зависимости эффективности АП от их природы и вида использованного полимера. Например, высокую эффективность ХП по сравнению с более термостойким бармилоном можно объяснить запаздыванием разложения последнего и как следствие этого – отсутствием накопления $SbOCl$ на начальных этапах термолиза полимерной композиции. Образование треххлористой сурьмы может протекать и по прямой реакции взаимодействия оксида сурьмы с HCl (2a). При этом от полимера отрывается

большое количество атомов водорода, приводящее к понижению термостойкости полимерной матрицы, что отрицательно сказывается на эффективности антипирена. Однако полной корреляции между способностью образовывать галогеноводород и эффективностью антипирена нет.

В зависимости от типа антипирена и полимера в твердых продуктах термического разложения и горения (каплях) полиолефиновых композиций могут содержаться в различном сочетании следующие компоненты: Sb_2O_3 , $Sb_4O_5Br_2$, $SbOCl$, $SbCl_3$, $SbBr_3$, Sb [23, 24], причем образование каждого из этих продуктов может вносить определенный вклад в ингибирование горения, оценить который можно при сопоставлении концентрации каждого из перечисленных соединений с эффективностью синергической смеси в данном полимере. Так, галогенид сурьмы может принимать участие в ингибировании радикальных процессов как в газовой, так и в конденсированной фазе. Без количественных данных о содержании металлической сурьмы в твердых продуктах термолиза и горения композитов невозможно дать однозначный ответ, в какой фазе должно происходить преимущественное расходование $SbHal_3$ для достижения максимального огнегасящего эффекта. В литературе отсутствуют какие-либо данные о количественном исследовании твердофазных продуктов превращения полимерных композиций. Это связано с большими экспериментальными трудностями, обусловленными, во-первых, близостью свойств соединений сурьмы, что затрудняет их разделение, а во-вторых, наличием полимерной матрицы, затрудняющей выделение продуктов и ведение анализа.

Методика определения количественного состава твердых продуктов термолиза и горения полимерных материалов впервые разработана в [23–25]. Результаты количественного химического анализа сопоставлены с рядами эффективности сурьма-галоген синергических смесей в ПЭВП, ПЭНП, ПП. Показано, что как бром- так и хлорсодержащие антипирены в различных полиолефинах проявляют большую эффективность в тех случаях, когда в каплях обнаруживается высокое содержание оксигалогенида сурьмы, и эффективность их ниже, если в твердых продуктах горения высокое содержание металлической сурьмы. Следовательно, ингибирование галогенидами сурьмы реакций радикалов в газовой фазе вносит более существенный вклад в огнестойкость полимерных композиций по сравнению с ингибированием их в конденсированной фазе. Образование и накопление оксигалогенидов способствует постепенному выводу галогенидов сурьмы в газовую фазу без расходования их на взаимодействие с радикалами, возникающими при термолизе полимерной матрицы в конденсированной фазе, которое приводит к формированию металлической сурьмы.

Аналогичные исследования качественного и количественного состава твердых продуктов термического разложения и горения, проведенные с полимерными композициями на основе пенополиуретана [26] и хлорсульфированного полиэтилена [27], содержащими сурьма-галоген синергические смеси, показали, что в продуктах термического разложения и горения обнаруживаются одинаковые с полиолефинами продукты, что свидетельствует о характеристичности взаимодействия компонентов исследуемых смесей. Этот факт дает основание предположить, что возможны единые подходы к увеличению эффективности сурьма-галогенсодержащих антипиренов как в карбо-, так и в гетероцепных полимерах [28].

Для экспериментального подтверждения предположений о возможности повышения эффективности и снижения содержания антипиренов мы целенаправленно изменяли направление и скорость первичных реакций между компонентами синергической смеси. Важнейшей из этих реакций является взаимодействие галогеноводородов с Sb_2O_3 с образованием галогенида или оксигалогенида сурьмы, а также металлической сурьмы [29, 30].

Эффективного образования оксигалогенида сурьмы достигали изменением соотношения $Sb:Hal$ от 1:3, используемого в реальных полимерных композициях, до 1:2 и 1:1. Рентгенографически установлено, что с уменьшением в смеси концентрации галогенсодержащей компоненты содержание

оксигалогенида сурьмы в продуктах термообработки возрастает. Огнегасящая эффективность смесей Sb_2O_3 : хлорированный парафин при соотношении $Sb:Cl=1:2$ проходит через максимум, несмотря на то, что наибольшее содержание оксигалогенида сурьмы обнаружено в смеси с равным содержанием сурьмы и галогена. Этот факт объясняется недостатком галогеноводорода в смеси $Sb:Cl=1:1$ на стадии образования галогенида сурьмы.

Более эффективное образование оксигалогенидов в синергической смеси без одновременного уменьшения образования галогеноводорода может быть достигнуто введением в состав композиции оксидов или гидроксидов металлов. Действительно, использование оксида кальция, гидроксидов алюминия, титана, кремния или магния позволяет уменьшить содержание оксида сурьмы в базовых полимерных композициях на 30–40% без ухудшения уровня огнестойкости [31, 32]. Необходимо при этом подчеркнуть, что как индивидуальные оксиды и гидроксиды, так и их смеси с галогенсодержащими органическими соединениями в количествах, используемых в качестве добавок к синергическим смесям, огнегасящим эффектом не обладают.

Для выяснения причин различной эффективности гидроксидов и оксидов разной химической природы при частичной замене оксида сурьмы в составе пламегасящей синергической смеси и разработки принципов выбора замедлителей горения для полимерных материалов исследовали фазовый и количественный состав твердых продуктов термического разложения и горения ПЭ-композиций на основе оксида сурьмы и гексабромциклододекана (ГБЦД) и этой же композиции, где часть оксида сурьмы была заменена на гидроксид Ti , Cu , Al , Mg , Fe , Zr [33]. Для получения сравнительных данных исследовали продукты взаимодействия гидроксидов с ГБЦД и с HBr и, кроме того, контролировали изменение фазового и дисперсного состава индивидуальных гидроксидов в интервале 100–500 $^{\circ}C$.

Найдено, что по огнегасящей эффективности исследованные гидроксиды и оксиды располагаются в ряд $Ti>Al>Fe>Mg>Zr>Cu$, причем с увеличением температуры термообработки соответствующих оксидов эффективность уменьшалась.

Исследованием дисперсного и фазового состава продуктов термообработки гидроксидов, изучением особенностей их взаимодействия с ГБЦД и с HBr , а также сопоставлением их огнегасящей эффективности с данными химического количественного анализа о поступлении компонентов огнегасящей смеси в газовую фазу показано [34,35], что максимальная эффективность гидратированного оксида титана по сравнению с другими соединениями обусловлена способностью образовывать в узком температурном интервале (200–300 $^{\circ}C$) оксигалогенид титана. На этой стадии идет связывание избыточного галогеноводорода и первичное взаимодействие Sb_2O_3 с $HNaI$ происходят преимущественно с образованием $SbOHaI$. Дальнейшее повышение температуры ведет к разложению оксигалогенида титана, а при наличии в зоне, примыкающей к поверхности горения, оксида сурьмы и галогеноводорода возможно протекание реакции $TiOBr_2+Sb_2O_3+4HBr\rightarrow 2SbBr_3\uparrow+TiO_2+2H_2O$. Сопоставительные эксперименты с гидроксидом магния, когда при взаимодействии с галогеноводородом образуется галогенид магния, показали, что образование галогенидов других металлов менее предпочтительно по сравнению с галогенидом сурьмы, что обусловлено его более высоким ингибирующим эффектом [36, 37].

В работах [29, 30, 38, 39] уменьшение выхода металлической сурьмы в к-фазе достигали введением в композицию соединений двух- и трехвалентного марганца (орто- и пирофосфаты), которые, являясь эффективными ингибиторами радикальных процессов, способны уменьшить концентрацию активных радикалов, образующихся при термолитическом разложении полимера. Кроме того, оксид сурьмы обрабатывали растворами $K_2Cr_2O_7$ и CrO_3 . При этом предполагалось, что эти окислители в первую очередь будут взаимодействовать с радикальными продуктами термолитического разложения, предохраняя тем самым галогенид сурьмы от восстановления в к-фазе. Предварительно установлено, что ин-

дивидуальные соединения, используемые в качестве модификаторов, огнегасящим действием не обладали. Они вводились в композицию в количествах, не превышающих 1%. В результате химического анализа твердофазных продуктов термического разложения и горения полимерных композиций, содержащих модифицирующие добавки, установлено, что поступление летучих соединений сурьмы в газовую фазу возрастало и, как следствие – уменьшалось время самостоятельного горения по сравнению с контрольной композицией.

С учетом данных по взаимодействию оксида сурьмы с галогеноводородом без и в присутствии оксидов и гидроксидов металлов II–IV групп при температурах, реализующихся в зоне прогрева, непосредственно примыкающей к поверхности горения, разработана рецептура огнестойкой композиции на основе термопластичного полимера [40] с частичной заменой (40%) оксида сурьмы на продукт гидролиза побочного продукта переработки апатитовых концентратов, состоящего преимущественно из гидратированного оксида титана, и рецептура огнестойкого теплоизоляционного материала на основе жесткого пенополиуретана [41].

Таким образом, данные о количественном и качественном составе твердых продуктов термического разложения и горения в сопоставлении с огнегасящей эффективностью антипиренов свидетельствуют о необходимости наиболее полного вывода галогенида сурьмы в газовую фазу. Вместе с тем необходимо учитывать, что реакции компонентов синергических смесей происходят на фоне превращения полимерной матрицы, претерпевающей ряд последовательно-параллельных превращений. В соответствии с этим процессы, протекающие в полимере, могут изменять условия взаимодействия компонентов синергических смесей, оказывая тем самым влияние на характер и скорость образования промежуточных и конечных продуктов.

Для того чтобы установить, какое влияние оказывают термостимулируемые превращения полимера на огнегасящую эффективность замедлителей горения, исследовали превращения индивидуальных ПЭ, ПП и их смесей с антипиренами при тех же условиях, при которых исследован количественный и фазовый состав продуктов их термического разложения и горения [42, 43]. Данные о термическом поведении индивидуальных полимеров и огнестойких композиций на их основе получены с использованием методов тройного теплового моста [44], волюмометрии и определения количества сшитой фракции в процессе термообработки исследуемых образцов.

Для установления факторов, оказывающих влияние на скорость взаимодействия компонентов одной и той же синергической смеси в ПЭ и ПП, были получены данные о характере структурирования индивидуальных полимеров и их смесей с антипиренами при 200–250°C в зоне, примыкающей к поверхности горения [30, 42, 43]. Установлено, что количество гель-фракции в продуктах термообработки как индивидуального ПЭ, так и его смеси с антипиренами в 2–4 раза выше по сравнению с продуктами термообработки ПП и композиции на его основе. Это, возможно, и обуславливает различную подвижность продуктов термического разложения компонентов синергической смеси в исследуемых полимерных средах. Приведенным фактом можно объяснить и образование в ПЭ-матрице промежуточного продукта взаимодействия антипиренов-Sb₄O₅Br₂ при температуре на 100°C более высокой по сравнению с ПП [23].

Полученные данные о характере превращения полимерной матрицы в зоне, непосредственно примыкающей к поверхности горения, в сопоставлении с информацией о превращении компонентов Sb-Hal-синергических смесей позволяют объяснить причину различной эффективности одних и тех же антипиренов в полиолефинах. Существенно, что структурирование, с одной стороны, препятствуя распаду полимера, затрудняет распространение пламени, тогда как, с другой стороны, этот процесс затрудняет своевременное образование и вывод в газовую фазу летучих ингибиторов горения. Именно образованием сшитых полимерных структур можно объяснить

различную скорость взаимодействия компонентов одних и тех же сурьма-галогенсодержащих синергических смесей в полиолефинах и, как следствие этого, различную их огнегасящую эффективность в ПЭ и ПП.

Установлено [43], что полиэтиленовая матрица сохраняется в расплавленном состоянии при температуре на 30–40°C более высокой по сравнению с полипропиленом и что начальный и конечный этапы термического разложения ПЭ наблюдаются при температурах на 30–40°C более высоких по сравнению с ПП. Сопоставление данных о термических превращениях полимеров с температурными интервалами взаимодействия Sb-Hal синергических смесей в ПЭ и в ПП дает возможность предположить, что низкая огнегасящая эффективность смеси Sb₂O₃-ГБЦД в ПЭ может быть объяснена несовпадением температурных интервалов, а следовательно, и пространственных зон протекания реакций превращения полимера и образования ингибиторов горения.

Для экспериментальной проверки высказанного предположения в полиэтиленовую композицию вводили ускоритель термоокислительной деструкции полиолефинов – NaNO₃. Предварительно было установлено, что в присутствии небольшого количества этого реагента (0,5%) наблюдается понижение начала температуры пиролиза индивидуального ПЭ на 30°C, а композиции на его основе – более чем на 40°C, что позволило существенно сблизить температурные интервалы превращения ПЭ и синергической смеси. Установлено, что время самостоятельного горения по ГОСТ 21207–81 (UL–94) композиции полиэтилена с антипиренами Sb₂O₃-ГБЦД в 2,5–3 раза больше по сравнению с этой же композицией, содержащей 0,5% NaNO₃, что подтверждает предположения о возможности увеличения эффективности антипиренов путем совмещения температурных интервалов превращения компонентов синергической смеси и полимерной матрицы.

Исследованием взаимодействия компонентов сурьма-галоген синергических смесей в полиолефинах и пенополиуретане также показано [45], что увеличение огнегасящего эффекта антипиренов достигается совмещением температурных интервалов превращения синергических смесей и разложения полимера. Совмещение температур может быть достигнуто либо подбором соответствующих синергических смесей, претерпевающих превращения в определенном интервале температур, либо сдвигом температурного интервала превращения самого полимера.

Чтобы сделать окончательный вывод о том, что особенности ингибирующих свойств сурьмасодержащих синергических смесей определяются первичными процессами взаимодействия антипиренов, протекающими в конденсированной фазе, необходимо получить информацию о составе газообразных продуктов, образующихся при термолитическом разложении полиолефинов на их основе. Имеющиеся в литературе данные по исследованию газообразных продуктов термического разложения полиолефинов не позволяют провести их сопоставительный анализ вследствие различных условий эксперимента в каждом конкретном случае. Судя по данным [46], различие в условиях прогрева может приводить к изменению механизма деструкции полимеров. Кроме того, имеются лишь единичные публикации, содержащие сведения по составу газообразных продуктов термического разложения полимерных композиционных материалов с огнегасящими добавками.

В работе [47] с помощью масс-спектрометрического и хроматографического методов исследовали количественный состав летучих продуктов термического разложения индивидуальных ПЭНП, ПП и огнестойких композиций на их основе при 300–350°C. Как следует из полученных данных, образование и выход в газовую фазу летучих продуктов при термолитическом разложении ПЭ-матрицы происходит с существенным запаздыванием по температуре (~100°C) по сравнению с ПП-матрицей. Вместе с тем количественный и фракционный состав летучих продуктов, поступающих в газовую фазу с поверхности горения, близок для обоих полимеров. Эти факты позволяют предположить, что независимо от природы полимера в газовой фазе соз-

даются практически одинаковые условия для горения летучих продуктов деструкции полиолефинов.

Результаты проведенных исследований позволяют сделать заключение, что увеличение эффективности используемых и подбор новых замедлителей горения для полимеров различных классов может осуществляться регулированием первичных процессов взаимодействия антипиренов и полимеров в конденсированной фазе. Сближением температурных интервалов и скорости образования летучих ингибиторов горения и газообразных горючих продуктов удастся реализовать принцип "в нужном месте в нужное время" [48] и целенаправленно обеспечить выход максимального количества ингибитора горения в газовую фазу, где происходит эффективное тушение пламени.

1. Гайнутдинов Р.Ш., Еналеев Р.Ш., Аверко-Антонович В.И. // Материалы III Всес. симп. по горению и взрыву. М., 1972. С.120.
2. Ткаченко Е.В., Улыбин В.Б., Штейнберг А.С. // Физика горения и взрыва. 1959. Т.5. №1. С.16.
3. Гальченко А.Г., Халтуринский Н.А., Берлин Ал.Ал. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т.22. С.16.
4. Дмитриев Б.М., Кочетов С.А., Улыбин В.Б., Штейнберг А.С. // Физика горения и взрыва. 1969. Т.5. №1. С.26.
5. Жубанов Б.А., Довличин Т.Х., Гибов К.М. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т.17. №11. С.746.
6. Шленский О.Ф. Тепловые свойства стеклопластиков. М., 1973. С.57.
7. Степанов Г.Л., Шленский О.Ф. Введение в механику полимеров. Саратов, 1975. С.202.
8. Федеев С.С., Майорова Н.З., Лесникович А.И. и др. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т.25. №3. С.150.
9. Гордейко В.В., Богданова В.В., Коваленко К.К., Гуслев В.Г. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1992. №1. С.15.
10. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. М., 1981. С.280.
11. Pitts J.J. // Fire and Flammability. 1972. Vol.3. №1. P.51.
12. Simon J., Kantor T., Kozma T. // Thermal Anal. 1982. Vol.25. №2. P.57.
13. Федеев С.С., Богданова В.В., Суртаев А.Ф., Лесникович А.И. // Докл. АН БССР. 1983. Т.27. №1. С.56.
14. Федеев С.С., Богданова В.В., Лесникович А.И. и др. // Хим. физика. 1983. №8. С.1113.
15. Bogdanova V.V., Fedeev S.S., Lesnikovich A.I. et all. // Polym. Degrad. Stab. 1985. №11. P.205.
16. Бесараб Д.Г., Федеев С.С., Несмерчук Н.С. и др. // Пласт. массы. 1985. №11. С.57.
17. Ефимович Л.Е., Федеев С.С., Суртаев А.С. и др. // Пласт. массы. 1985. №5. С.48.
18. Федеев С.С., Богданова В.В., Суртаев А.Ф., Лесникович А.И. // Докл. АН БССР. 1984. Т.28. №11. С.1020.
19. Богданова В.В., Климовцова И.А., Федеев С.С. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер.2. 1989. №3. С.10.
20. Costa L., Camino J. // Polim. Degr. and Stabil. 1986. №14. P.165.
21. Федеев С.С., Майорова Н.З., Суртаев А.Ф. и др. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т.27. №3. С.543.
22. Федеев С.С., Богданова В.В., Сафроненко Е.Д. Ингибирование горения полимеров. Исследование механизма действия синергических смесей оксид сурьмы-галогенсодержащие соединения: Обзор. информ. Сер. Полимеризационные пластмассы. М., 1988. С.41.
23. Богданова В.В., Климовцова И.А., Филонов Б.О. и др. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т.28. №1. С.42.
24. Богданова В.В., Климовцова И.А., Суртаев А.Ф. и др. // Там же. А. 1987. Т.29. №1. С.90.
25. Богданова В.В., Климовцова И.А., Федеев С.С. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер.2. 1989. №3. С.10.
26. Богданова В.В., Цыбулько Н.Н., Лесникович А.И. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т.31. №11. С.865.
27. Богданова В.В., Климовцова И.А., Шашкина М.А. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1992. №2. С.110.
28. Богданова В.В., Кобец Л.В. // Полимерные композиты-95: Тез. докл. Междунар. научн.-техн. конфер. Гомель, 1995. С. 14.
29. Богданова В.В., Климовцова И.А., Федеев С.С., Лесникович А.И. // Хим. физика. 1990. Т.9. №12. С.1678.
30. Они же. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т.34. №7. С.74.
31. Богданова В.В., Федеев С.С. // VI Всесоюзная конференция по горению полимеров и созданию ограниченно горючих материалов. М., 1988. С.6.

32. Богданова В.В., Климовцова И.А., Зарецкий О.В. // Химическая физика процессов горения и взрыва: Тез. X симпозиума по горению и взрыву. Черноголовка., 1992. С.116.
33. Богданова В.В., Климовцова И.А. // Высокомолек. соед. Б.1994. Т.36. №9. С.1570.
34. Богданова В.В., Климовцова И.А., Федеев С.С., Лесникович А.И. // Первая международная конференция по полимерным материалам пониженной горючести. Алма-Ата. 1990. Т.1. С.37.
35. Богданова В.В. // Вторая международная конференция по полимерным материалам пониженной горючести. Волгоград. 1994. С.48.
36. Hastie J. // Comb. and Flame. 1973. Vol. 21 №1. P.49.
37. Simon J., Szitanyi M. // J. Therm. Anal. 1987. Vol.32. №6. P.1915.
38. Богданова В.В. // Полимерные композиты-98: Междунар. научн.-техн. конф. Гомель, 1998. С.230.
39. Богданова В.В., Климовцова И.А., Плюто В.С. // Пожарная безопасность: Первая респ. науч.-практ. конф. Мн., 1994. С.60.
40. Богданова В.В., Федеев С.С., Суртаев А.Ф. и др. А.с. №1742286 СССР // Б.И. 1992. №23. С.98.
41. Цыбулько Н.Н., Богданова В.В., Сацура В.М. А.с. №1481237 СССР // Б.И. 1989. №19. С.102.
42. Федеев С.С., Морозова Л.С., Дробинин А.Н. и др. // Высокомолек. соед. А.1988. Т.30. №10. С.2180.
43. Богданова В.В., Климовцова И.А., Гусев Е.А. // Там же. 1993. Т.35. №9. С.1527.
44. Gusev E., Dalidovich S., Vecher A. // Thermochim. Acta. 1985. Vol.92. P.379.
45. Богданова В.В. // Номатех-96. Материалы. Технологии. Инструмент. Тез. II конф. Мн., 1996. С.119.
46. Ishiwatori M. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1984. Vol.22. №2. P.83.
47. Богданова В.В., Климовцова И.А., Гуслев В.Г., Коваленко К.К. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т.38. №7. С.1122.
48. Grassi N., Скотт Дж. Деструкция и стабилизации полимеров. М., 1988. С.205.

Поступила в редакцию 03.06.99

УДК 547.796.1 + 541.49

М.М.ДЕГТЯРИК, П.Н.ГАПОНИК, О. А.ИВАШКЕВИЧ, А.В.СКРИПАЧЕВА, В.Н. НАУМЕНКО

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРИДА И ТЕТРАФТОРОБОРАТА МЕДИ (II) С *N*-*трет*-БУТИЛТЕТРАЗОЛАМИ

A number of complexes were obtained by interaction of 1 and 2-*tert*-butyltetrazoles (L^1 and L^2 correspondingly) with copper (II) chloride and tetrafluoroborate. Composition and structures of complexes were investigated using elemental analyses, quantum-chemical calculations, IR spectroscopy and complex thermal analyses. The method for separation of ligands L^1 and L^2 based on difference of their ability to complexation was elaborated.

Комплексные соединения (КС) *N*-замещенных тетразолов представляют интерес как перспективные материалы молекулярной электроники. Это обусловлено явлениями ферромагнитного упорядочения спинов электронов [1], а также термо- и светоиндуцированными спиновыми переходами [2], наруженными соответственно для хлоридных и тетрафтороборатных комплексов CuL_2Cl_2 и $FeL_6(BF_4)_2$, (L = 1-алкилтетразолы). При этом характеристики спин-спиновых взаимодействий и переходов существенно зависят от ряда структурных факторов, связанных с природой *N*-замещенного тетразола и генезиса образцов, что определяет важность поиска условий синтеза КС с воспроизводимыми свойствами. До сих пор, однако, совершенно неизученными являются комплексы солей переходных металлов с *N*-замещенными тетразолами, имеющими разветвленные алкильные заместители, в частности *N*-*трет*-бутилтетразолами, которые, благодаря своей доступности и хорошей растворимости в некоординирующихся растворителях, представляют интерес для получения такого рода КС.

Целью данной работы является установление особенностей взаимодействия 1- и 2-*трет*-бутилтетразолов (L^1 и L^2 соответственно) с хлоридом и тетрафтороборатом меди (II), разработка методик синтеза соответствующих комплексов, изучение их строения и некоторых физико-химических свойств.

Материал и методика

В работе использовали $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки "ч", перекристаллизованные из водно-этанольных растворов. *Трет*-Бутилтетразолы получали алкилированием тетразола в мягких условиях (ацетон, поташ) *трет*-бутилом бромистым (смесь изомеров) или *трет*-бутиловым спиртом в среде концентрированной H_2SO_4 (L^{c}) [1]. ИК-спектры в области 400–4000 см^{-1} регистрировали на спектрофотометре FT IR "Spectrum 1000" фирмы "Perkin–Elmer". Образцы готовили в виде тонких пленок между стеклами КВг, в случае жидких лигандов или суспензий – в вазелиновом (фторированном) масле на окнах КВг, в случае L^1 и КС – на окнах КВг, защищенных полиэтиленовой пленкой. Термолиз проводили на дериватографе ОД-102 в условиях воздушной стационарной атмосферы. Навески 0,025–0,04 г размещались тонким слоем в платиновых тиглях. Нагревание вели в интервале температур 20–600°C со скоростью 5 град/мин. Содержание меди в КС определяли на однолучевом фотометре "Spesol-21", $\lambda=600$ нм (водно-аммиачные растворы) или трилометрическим титрованием после разложения образцов в смеси концентрированных хлорной и серной кислот. Содержание лиганда в КС определяли путем разложения комплексов в концентрированном водном растворе аммиака с последующей экстракцией лигандов CHCl_3 [3]. Растворители очищали по общепринятым методикам [4]. Основные данные по выходу, свойствам и составу КС представлены в табл. 1.

Синтез комплексов 1-трет-бутилтетразола. CuL^1Cl_2 и $\text{CuL}_2^1\text{Cl}_2$. К 0,006 моль (0,76 г) L^1 в 10 мл смеси метиловый спирт: диэтиловый эфир (1/1) при интенсивном перемешивании добавляют раствор 0,006 моль (1,02 г) или 0,003 моль (0,51 г) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в таком же количестве этих же растворителей. Перемешивают 0,5 ч, фильтруют, промывают смесью метиловый спирт: диэтиловый эфир (1/3), сушат на воздухе. Получают КС в виде мелкокристаллического порошка светло-зеленого цвета

Таблица 1

Выход, свойства и состав КС

Соединение	Выход %	Т.гр. или Т.н.р.* (°C)	Найдено %		Брутто-формула	Вычислено %	
			Cu	L		Cu	L
CuL^1Cl_2	69	200*	24,4	44,4	$\text{CuC}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Cl}_2$	24,4	48,4
$\text{CuL}_2^1\text{Cl}_2$	82	140	16,3	63,1	$\text{CuC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{Cl}_2$	16,3	65,2
$\text{CuL}_4^1(\text{BF}_4)_2$	86	150*	8,6	67,3	$\text{CuC}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_{16}\text{B}_2\text{F}_8$	8,6	68,0
$\text{CuL}_6^1(\text{BF}_4)_2$	88	170*	6,3	70,0	$\text{CuC}_{30}\text{H}_{60}\text{N}_{24}\text{B}_2\text{F}_8$	6,4	76,1
$\text{CuL}^{\text{c}}\text{Cl}_2$	93	165*	24,4	48,0	$\text{CuC}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Cl}_2$	24,4	48,4
$\text{CuL}_2^{\text{c}}(\text{BF}_4)_2$	69	140*	8,8	64,7	$\text{CuC}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_{16}\text{B}_2\text{F}_8$	8,6	68,0

* Примечание Т.н.р. – температура начала разложения (по данным комплексного термического анализа).

CuL^1Cl_2 . 0,68 г $\text{CuL}_2^1\text{Cl}_2$ растворяют при нагревании до $\approx 50^\circ\text{C}$ в 13 мл смеси этилового, изо-пропилового и бутилового спиртов (2,1/1,45/1) и перемешивают при этой температуре в течение 0,5 ч, затем охлаждают до температуры 18–20°C и выдерживают 48 ч. Кристаллы игольчатой формы промывают на фильтре охлажденным диэтиловым эфиром. Получают 0,43 г CuL^1Cl_2 зеленого цвета.

$\text{CuL}_4^1(\text{BF}_4)_2$ и $\text{CuL}_6^1(\text{BF}_4)_2$. К подогретому до $\approx 30^\circ\text{C}$ раствору 0,0045 моль (0,57 г) L^1 в 5 мл метилового спирта добавляют при перемешивании подогретый ($\approx 30^\circ\text{C}$) раствор 0,0011 моль (0,38 г) или 0,00075 моль (0,26 г) $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 5 мл метилового спирта. Раствор перемешивают в течение 1 ч и удаляют 1/2 объема растворителя. При медленном охлаждении до 15°C образуются КС голубого цвета, которые фильтруют, промывают смесью метиловый спирт: диэтиловый эфир (1/3), затем диэтиловым эфиром и сушат на воздухе.

Синтез комплексов 2-трет-бутилтетразола. CuL^2Cl_2 . К 0,008 моль (1,01 г) L^2 в 5 мл смеси этиловый (метиловый) спирт: диэтиловый эфир (1/1) при перемешивании добавляют 0,008 моль (1,36 г) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 9 мл этих же растворителей. Раствор перемешивают 1 ч при температуре $\approx 30^\circ\text{C}$, удаляют избыток растворителя и медленно охлаждают до температуры 15–

18°C. Осадок отфильтровывают и промывают смесью этиловый спирт: диэтиловый эфир (1/3), затем диэтиловым эфиром. Мелкодисперсный КС зеленого цвета сушат на воздухе.

$\text{CuL}_4(\text{BF}_4)_2$. К 0,0096 моль (1,21 г) L^2 при перемешивании добавляют 0,0023 моль (0,79 г) $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Раствор перемешивают при $\approx 30^\circ\text{C}$ 0,5 ч, медленно охлаждают и выдерживают при -20°C в течение 25–30 ч. КС в виде длинных игольчатых кристаллов голубого цвета промывают охлажденной до -20°C смесью этиловый спирт: диэтиловый эфир (1/5). Сушат в вакуумном эксикаторе над P_2O_5 .

Разделение смеси 1- и 2-*трет*-бутилтетразолов. К смеси, содержащей 1,37 г L^1 и 1,4 г L^2 при перемешивании добавляют раствор 0,62 г $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 5 мл метилового спирта. Через 30 ч при температуре 18–20°C образуется мелкодисперсный осадок голубого цвета, который промывают смесью метилового спирт: диэтиловый эфир (1/3, 3x20 мл), диэтиловым эфиром, фильтруют, сушат. Получают 1,30 г КС $\text{CuL}_4(\text{BF}_4)_2$, из которого выделяют лиганд, как описано в [3]. К жидкой фракции при интенсивном перемешивании добавляют 10 мл концентрированной NH_4OH , отделяют органическую часть и сушат MgSO_4 . Растворитель отгоняют, получают 1,35 г L^2 с $n_D^{20} = 1,4408$ ($n_D^{20} = 1,4404$ [5]).

Результаты и их обсуждение

Как и в случае 1-замещенных тетразолов, содержащих алкильный заместитель нормального строения (1-АТ) [6], L^1 реагирует с хлоридом меди в низших спиртах или их смесях с диэтиловым эфиром при соотношении $\text{L}^1/\text{Cu}^{2+} \geq 2/1$ с образованием КС состава CuL_2Cl_2 , выделяющихся в твердую фазу через 5–7 мин после добавления всего количества раствора соли меди. Однако если исходные растворы подогреть до $\approx 30^\circ\text{C}$, то КС состава CuL_2Cl_2 образуется непосредственно при сливании растворов. При эквимольном соотношении исходных компонентов, в отличие от исследованных 1-АТ, легко образуются КС состава CuL^1Cl_2 . В отличие от вышеуказанных 1-АТ, при взаимодействии L^1 с $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ гексакоординированные КС $\text{CuL}_6(\text{BF}_4)_2$, характерные, например, для 1-этилтетразола [7], можно выделить только из концентрированных растворов исходных компонентов при соотношении $\text{L}^1/\text{Cu}^{2+} > 6/1$. При уменьшении содержания исходных компонентов в реакционной смеси, даже при соотношении соль: лиганд от 1/6 до 1/9 образуется КС состава $\text{CuL}_4(\text{BF}_4)_2$. Следует отметить, что при перекристаллизации или переосаждении соединений CuL_2Cl_2 и $\text{CuL}_6(\text{BF}_4)_2$ образуются КС состава CuL^1Cl_2 и $\text{CuL}_4(\text{BF}_4)_2$, что свидетельствует о их более высокой стабильности.

При взаимодействии 2-*трет*-бутилтетразола с $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L}^2/\text{Cu}^{2+} = 1/1$) в спиртах или же их смесях с эфиром (1/1 – 1/5) соответствующий КС из-за повышенной растворимости не выделяется в твердую фазу. При концентрировании реакционной смеси образуется комплекс состава CuL^2Cl_2 в виде игольчатых кристаллов. Увеличение соотношения $\text{L}^2/\text{Cu}^{2+}$ в реакционной смеси (2/1 или 4/1) не приводит, как в случае L^1 или 2-алкилтетразолов (2-АТ) [6], к образованию соединений $\text{CuL}^2_2\text{Cl}_2$. При концентрировании таких растворов с последующим охлаждением их до -20°C образуются кристаллы CuL^2Cl_2 . В отличие от 1-*трет*-бутилтетразола, 2-изомер при взаимодействии с $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ не образует комплексы, содержащие шесть молекул лиганда, а КС состава $\text{CuL}_4(\text{BF}_4)_2$ можно выделить только при охлаждении до -20°C сильно концентрированных растворов исходных компонентов (соотношение $\text{L}^2/\text{Cu}^{2+} > 4/1$).

Рассмотренные выше отличия в комплексообразующей способности 1- и 2-*трет*-бутилтетразолов с гексаакватетрафтороборатом меди (II) использованы нами для разработки способа разделения смесей этих изомеров, образующихся обычно при их синтезе из тетразола [1]. Разделение изомеров происходит практически количественно в среде низших спиртов или их смеси с эфиром путем добавления насыщенного спиртового раствора $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Образующийся при этом твердый КС состава $\text{CuL}_4(\text{BF}_4)_2$ и

жидкую фракцию с L^2 подвергают обработке согласно [3] и получают индивидуальные изомеры, пригодные для многих препаративных целей.

Таким образом, несмотря на отдаленность *трет*-бутильной группы от потенциального донорного центра – атома N(4) цикла, она оказывает существенное влияние не только на процесс взаимодействия изученных лигандов с солями меди (II), но и на состав образующихся комплексов.

Таблица 2

Значения полных эффективных зарядов на атомах цикла N-монозамещенных тетразолов HCN₄R, рассчитанных методом MNDO

R	N(1)	N(2)	N(3)	N(4)	C	H
1-CH ₃	-0,255	-0,027	-0,040	-0,166	+0,049	+0,154
1-C ₂ H ₅	-0,248	-0,029	-0,041	-0,167	+0,048	+0,153
1-t-C ₄ H ₉	-0,237	-0,033	-0,043	-0,168	+0,043	+0,152
2-CH ₃	-0,110	-0,183	+0,023	-0,149	-0,044	+0,155
2-C ₂ H ₅	-0,117	-0,166	+0,017	-0,152	-0,046	+0,155
2-t-C ₄ H ₉	-0,117	-0,166	+0,017	-0,152	-0,048	+0,154

Квантовохимический расчет распределения электронной плотности на атомах цикла N-*трет*-бутилтетразолов, выполненный методом MNDO, позволяющим корректно оценивать электронное строение тетразолов [8], показывает, что введение *трет*-бутильной группы в тетразольный цикл практически не влияет на величину эффективных зарядов на атомах азота по сравнению с таковыми для N-метил- и N-этилтетразолов (табл. 2). Расчет энергий взаимодействия простейшего электрофила–протона – с атомами азота N-*трет*-бутилтетразолов показал, что порядок их изменения идентичен таковому и для алкилтетразолов нормального строения [8]: N(4)>N(3)>N(2) > N(1) для 1-изомеров и N(4) > N(1) > N(3) > N(2) для 2-изомеров, т.е. наибольшим сродством к протону характеризуются атомы азота в положениях "4". Несмотря на максимальную электронную плотность на атомах азота пиррольного типа 1- и 2-изомеров, они обладают наименьшим сродством к протону – атака электрофильных реагентов по этим атомам не реализуется ввиду значительных энергетических затрат и стерических препятствий как при термодинамическом, так и кинетическом контроле реакций [9], что характерно практически для всех азолов [10]. В случае 2-замещенных тетразолов высокую электронную плотность и протонное сродство имеют и атомы N(1), однако координация по N(1) менее выгодна из-за стерических препятствий соседней N(2)-*трет*-бутильной группы. Таких препятствий нет у 1-изомеров, также имеющих два нуклеофильных центра – N(4) и N(3), поэтому эти молекулы могут выступать и как бидентатные или бидентатно-мостиковые лиганды, особенно в комплексах состава 1/1. Это хорошо согласуется с имеющимися в литературе экспериментальными и теоретическими данными по взаимодействию 1- и 1,5-замещенных тетразолов с различными электрофилами (карбокатионы, Li⁺, Na⁺) [1].

Изменения, которые претерпевают ИК-спектры свободных L¹ и L² при их координации хлоридом или тетрафтороборатом меди (II) в области валентных, а также валентно-деформационных колебаний связей тетразольного цикла (табл. 3.4) свидетельствуют, что в образовании координационной связи участвует один из атомов азота тетразольного кольца [1,2,6,7]. Это согласуется с приведенными данными квантовохимических расчетов по распределению электронной плотности в тетразольном цикле изученных лигандов. Особо следует отметить, что при переходе от свободных к координированным лигандам существенные изменения наблюдаются и в области спектров валентных колебаний связи C–H_{кольца}. Смещение полосы поглощения (ПП) ν_{CH_k} в высоко- или низкочастотную область, а также расщепление ее на две высокочастотные компоненты в КС CuL^cCl₂ обусловлено, очевидно, как эффектом координации, так и кристаллической упаковки, связанной с различным положением тетразольного кольца в координационном полиэдре. Объяснения же низко- или высокочастотного сдвига ν_{CH_k} в КС только за счет наличия или отсутствия водородной связи этого фрагмента с анионом соли [11] и вывод о том, что в случае комплексов солей, имеющих

Таблица 3

Основные максимумы полос поглощения ИК-спектров L¹ и КС, см⁻¹

L	CuL ¹ Cl ₂	CuL ¹ Cl ₂	CuL ¹ (BF ₄) ₂	CuL ¹ (BF ₄)	Отнесение
—	—	—	523 сл	510 осл	δ(BF ₄ ⁻)
584 ср, 682 с	588 ср, 679 с	588 ср, 679 с	584 ср, 682 с	584 ср, 682 с	(ν, δ) _к
—	—	—	767 сл	—	ν _с (BF ₄ ⁻)
822 сл	821 осл	820 осл	822 сл	822 осл	N _к -C _α
878 ср	880 осл	—	—	—	ν, δ цикла
961 осл,	900 осл	900 пл	963 сл	900 осл	
974 ср	931 осл	939 осл	881 пл	926 осл	
1022 ср	1009 ср	1008 сл	940 осл	958 осл	
1103 ос	1036 с	1029 сл	—	—	
—	1094 осл	1092 ос	—	—	
—	—	—	1016 с	1015 -1073 сш	ν _{ас} (BF ₄ ⁻)
—	—	—	1025 с	—	
—	—	—	1074 с	—	
1131 ср	1136 сл	1133 ср	1134 осл	1134 осл	ρ(CH) _к +ν(CN), ν(NN)
1180 осл	1178 сл	1188 ср	—	—	
1207 ос	1213 ср	1212 с	1214 с	1211 с	ν(CN), ν(NN)
1244 с	1238 осл	1235 осл	1240 сл	1240 сл	
—	1255 осл	1257 сл	1258 осл	1258 осл	
1269 с	1302 сл	1298 ср	1305 сл	1306 сл	ρ(CH) _к +ν _к
1371 с	1360 с	1365 с	1364 с	1364 с	
1388 с	—	1399 осл	1400 ср	1405 ср	δ(CH ₃) ₃
1403 осл	1412 с	1417 ср	1419 сл	1418 сл	
1463 ос	—	—	—	—	ν(N=N)
1476 ср	1471 с	1488 с	1491 с	1491 с	
2887 осл	2875 осл	2869 осл	2870 осл	—	ν(C=N)
2952 сл	2932 сл	2927 ср	2928 ср	—	
2987 с	2970 с	2980 с	2974 с	—	ν(CH) _а
3145 с	3158 сл	3070 ос	3140 ср	3141 сл	
—	—	—	—	—	ν(CH) _к

Примечание: здесь и в табл.4 приняты сокращения: ос – очень сильная, с – сильная, ср – средняя, сл – слабая, осл – очень слабая, пл – плечо, ш – широкая, с – симметричная, ас – асимметричная, ν – валентные, δ – деформационные, ρ – плоскостные.

Таблица 4

Основные максимумы полос поглощения ИК-спектров L² и КС, см⁻¹

L ²	CuL ² Cl ₂	CuL ² (BF ₄) ₂	Отнесение
—	—	521 осл	δ(BF ₄ ⁻)
591 с, 702 с	584 ср, 690 ср	586 сл, 699 ср	(ν, δ) _к
—	—	769 сл	ν _с (BF ₄ ⁻)
824 с	817 с	820 сл	N _к -C _α
882 с,	887 сл	898 сл	ν, δ цикла
930 осл,	—	—	
1006 ос	930 осл	927 осл	
1023 ос	—	—	
—	—	1032 ос	ν _{ас} (BF ₄ ⁻)
—	—	1067 ос	
—	—	1089 ос	
1134 с	1139 с	1144 с	ρ(CH) _к +ν(CN), ν(NN)
1158 с	1174 с	1180 с	
1190 с	—	—	ν(CN), ν(NN)
1236 ср	1222 сл	1224 осл	
1289 с	—	—	
1312 ос	1305 с	1315 с	ρ(CH) _к +ν _к
1373 ос	1357 ос	1356 с	
1402 сл	1400 сл	1384 сл	δ(CH ₃) ₃ + ν(NN)
1409 сл	1402 сл	1425 с	
1463 ос	1462 с	1462 с	ν(N=N)
1478 ос	1470 пл	1470 пл	
2911 пл	2903 пл	2900 осл	ν(C=N)
2940 с	2937 ср	2929 сл	
2989 ос	2977 с	2991 ср, 2987 ср	ν(CH) _а
3139 ср	3149 ср	3160 сл	
—	3170 ср	—	ν(CH) _к

анионы Cl^- , NO_3^- , NCS^- , должен наблюдаться вне зависимости от места координации низкочастотный сдвиг [11], по-видимому, нуждаются в экспериментальной проверке, так как в кристаллической структуре $\text{Cu}(1\text{-AT})_2\text{Cl}_2$, где АТ=1-этилтетразол [12], не обнаружены явно укороченные контакты, которые можно было бы отнести к связи $\text{C}\cdots\text{N}\cdots\text{Cl}$ [13].

Полосы поглощения валентных колебаний CH связей алкильного заместителя расположены в характерной для *трет*-бутильной группы области [14] (см. табл. 3,4) и при комплексообразовании не претерпевают существенных изменений.

В спектрах KCl L^1 и L^2 с тетрафтороборатом $\text{Cu}(\text{II})$, содержащих четыре молекулы лиганда, широкая и слабой интенсивности ПП ($\nu_{\text{as}} \text{BF}_4$) расщепляется на три компоненты (с одновременным увеличением интенсивности) и появляется ПП ν_s , что свидетельствует об искажении симметрии аниона вследствие его координации центральным атомом [15], в то время как в соединении $\text{CuL}_6(\text{BF}_4)_2$ форма полосы ($\nu_{\text{as}} \text{BF}_4$) остается практически без изменений.

Известно, что как сами 1- и 2-алкилтетразолы, так и их КС существенно отличаются по целому ряду физико-химических свойств, в том числе и по термостабильности [16]. Термическое разложение КС 1-АТ проходит взрывоподобно в экзотермическом режиме, в то время как термолиз комплексов 2-АТ идет с поглощением тепла [6]. В отличие от подобных комплексов 1-АТ, термическое разложение полученных КС 1-*трет*-бутилтетразола проходит в эндотермическом режиме, а начало процесса термолиза КС 2-*трет*-бутилтетразола смещается в сторону более высоких температур. Для выяснения причин отличия в поведении аналогичных КС АТ и N-*трет*-бутилтетразолов при нагревании необходимы специальные экспериментальные исследования.

1. Гапоник П. Н. Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. к 20-летию НИИ ФХП БГУ / Под ред. В.В. Свиридова. Мн., 1998. С. 185.
2. Лавренова Л. Г., Ларионов С. В. // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 6. С. 403.
3. Гапоник П. Н., Дегтярик М. М., Каравай В. П. и др. // ДАН БССР. 1984. Т. 28. № 6. С. 543.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1976. С. 437.
5. Корень А. О., Гапоник П. Н. // ХГС. 1990. № 12. С. 1643.
6. Дегтярик М. М., Гапоник П. Н., Лесникович А. И., Врублевский А. И. // ЖОХ. 1985. Т. 55. Вып. 3. С. 516.
7. Гапоник П. Н., Дегтярик М. М., Лесникович А. И. и др. // Коорд. химия. 1986. Т. 12. Вып. 11. С. 1478.
8. Ivashkevich O. A., Gaponik P. N., Koren A. O. et al. // International Quantum Chem. 1992. Vol. 43. P. 813.
9. Пожарский А. Ф. Теоретические основы химии гетероциклов. М., 1985. С. 278.
10. Островский В. А., Панина Н. С., Колдобский Г. И. и др. // Журн. орган. химии. 1979. Т. 15. Вып. 4. С. 844.
11. Сидницкий В. П., Сокол В. И., Дутов М. Д., Фогельзанг А. Е. // Журн. неорг. химии. 1990. Т. 35. Вып. 9. С. 2226.
12. Лавренова Л. Г., Бикжанова Г. А., Богатиков А. Н. и др. // Журн. неорганической химии. 1996. Т. 41. № 4. С. 587.
13. Зефилов Ю. В. // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 4. С. 317.
14. Сильверстейн Р., Бассер Г., Моррил Т. Спектроскопическая идентификация органических соединений. М., 1977. С. 154.
15. Накомото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., 1991. С. 143.
16. Левчик С. В., Дегтярик М. М., Гапоник П. Н. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1990. № 6. С. 61.

Поступила в редакцию 26.01.2000.

УДК 543.544.45

В.А. ВИНАРСКИЙ, Р.А. ЮРЧЕНКО, А.П. АНТОНЧИК, В.А. МОЖАР

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПАРАМЕТРА СИММЕТРИИ ПИКА ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ВЕЩЕСТВ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

The influence of temperature of process of aliphatic alcohols ($\text{C}_6\text{-C}_{10}$) mixtures separation on symmetry parameters of registering peaks is studied at the fixed pressure of gas-carrier in capillary column, containing polar immovable liquid phase INNOWAX in temperature range 120–150°C.

The existence of temperature of separation process corresponding to coefficient of mass symmetry of registered peak, which is equal to one, is shown, and correlation between temperature of symmetry and failing temperature of studied substances at normal conditions is established.

Известно, что величины параметров удерживания, определяемые по положению максимумов пиков разделяемых компонентов на хроматограмме, зависят от большого числа факторов процесса разделения [1].

Поскольку точный учет влияния этих факторов на параметры удерживания не всегда возможен, достоверность получаемых таким способом результатов идентификации компонентов не является безусловной. В этой связи представляется целесообразным нахождение и использование таких параметров хроматографического пика, которые с большей степенью достоверности позволят решить задачу отнесения пиков.

В данной работе исследована возможность использования в качестве такого параметра величину коэффициента массовой симметрии хроматографического пика.

Материал и методика

Для выполнения исследований использовался газовый хроматограф фирмы Hewlett Packard марки HP 5890, серия – II, оснащенный автоматической системой ввода проб марки HP 7673 и масс-селективным детектором марки HP 5972.

Кварцевая капиллярная колонка производства фирмы Hewlett Packard длиной 50 м и внутренним диаметром 0,2 мм содержала полярную неподвижную жидкую фазу INNOWAX в виде пленки толщиной 0,4 мкм.

Газ-носитель – гелий. Давление газа-носителя на входе в колонку – 200 кПа – поддерживалось постоянным в течение всего процесса разделения в интервале температур термостата колонки 100–150°C. Температура испарителя – 250°C, объем анализируемой пробы – 3 мкл.

Весовым методом из индивидуальных компонентов квалификации х.ч. «для хроматографии» была приготовлена смесь нормальных алифатических спиртов $C_6 - C_{10}$. Концентрация каждого из спиртов в смеси составляла $1,5 \cdot 10^{-2}$ мас%. В качестве разбавителя использовался диэтиловый эфир.

В изотермическом режиме при температуре термостата колонки 100, 110, 120, 125 и 150°C получены хроматограммы анализируемой смеси спиртов (по пять хроматограмм для каждой температуры).

Регистрация и обработка хроматограмм осуществлялась с использованием системы ChemStation G 1701AA «Mustang».

После регистрации каждой хроматограммы проводилось кондиционирование колонки до температуры 235°C.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены хроматограммы разделения анализируемой смеси спиртов при температурах 100 и 125°C.

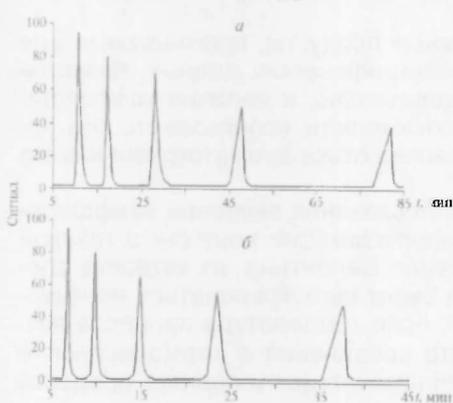


Рис. 1. Хроматограммы смеси алифатических спиртов при температурах колонки: а – 100°C, б – 125°C

Даже визуальный анализ профилей пиков показывает, что пики разделяемых соединений асимметричны в различной степени и степень асимметрии пика одного и того же вещества зависит от температуры процесса разделения.

В теории газовой хроматографии величина коэффициента асимметрии пика является достаточно хорошо известной его характеристикой [2]. Считается, что учет асимметрии пика наиболее важен тогда, когда необходимо установить, насколько хорошо отработана методика анализа или насколько хорошо воспроизведена рекомендуемая методика.

Математически асимметрия одномерного распределения вероятностей, аналогом которого является, по существу, хроматографический пик, выражается коэффициентом асимметрии γ , величина которого рассчитывается из соотношения:

$$\gamma = \frac{\mu_2}{\mu_3^{3/2}},$$

где μ_2 и μ_3 – центральные моменты второго и третьего порядков соответственно.

На практике для количественной оценки меры асимметрии пика используются более простые расчетные способы. Так, в качестве меры асимметрии предложено использовать отношение углов наклона нисходящей и восходящей ветвей пика в точках перегиба.

Рекомендуется характеризовать асимметрию пика отношением отрезков, отсекаемых на нулевой линии касательными к ветвям пика в точках перегиба на половине высоты пика.

Наконец, наиболее часто асимметрия пика характеризуется величиной коэффициента асимметрии, определяемой из соотношения:

$$K_a = \frac{b_n}{b_k},$$

в котором b_n и b_k – расстояния от соответствующих ветвей пика до перпендикуляра, опущенного из точки максимума пика (высоты пика). Численные значения b_n и b_k определяются на различных уровнях высоты пика, причем наиболее часто – на нулевой линии.

При таком способе определения симметричные пики будут иметь коэффициент асимметрии, равный 1, пики с хвостами – $K_a < 1$, а пики с пологим передним фронтом – $K_a > 1$.

Отмеченные способы расчета величин коэффициентов асимметрии пиков являются исключительно характеристикой геометрии пика и никак не характеризуют распределение массы исследуемого компонента в профиле пика до максимума и после него.

Из теории хроматографии известно, что в идеальных условиях процесса разделения компоненты регистрируются детектором на выходе из колонки в форме абсолютно симметричных пиков, причем на хроматограмме в точке, соответствующей максимуму пика, ровно половина общего количества исследуемого соединения находится в газе-носителе за пределами хроматографической колонки, а другая половина – в объеме колонки.

Следовательно, в точке максимума пика величина коэффициента массовой асимметрии, определяемая как отношение величин площадей частей пика до и после максимума, будет равна единице:

$$K_{ma} = \frac{S_n}{S_k}.$$

Существующие современные программные продукты, применяемые для регистрации, хранения и обработки хроматографических данных, позволяют производить расчет площадей, а следовательно, и величин коэффициентов массовой асимметрии, что дает возможность использовать эти коэффициенты в качестве достоверной характеристики хроматографического пика.

Теоретической основой возможного использования значений коэффициентов массовой асимметрии пиков для идентификации веществ в газовой хроматографии служит эмпирическое правило Валентина, из которого следует, что исследуемое соединение всегда будет регистрироваться на выходе из колонки в виде симметричного пика, если температура процесса разделения равна температуре кипения этого соединения в термодинамических условиях, соответствующих термодинамическим условиям процесса разделения [3].

Поскольку основными параметрами процесса разделения, определяющими эти термодинамические условия, являются температура термостата

колонки и величина перепада давления газа-носителя на входе и выходе из колонки. при фиксированном значении перепада давления газа-носителя должна существовать такая температура хроматографической колонки, при которой исследуемое соединение будет регистрироваться детектором в виде симметричного пика.

Средние значения коэффициентов массовой асимметрии при различных значениях температуры колонки, кипения и симметрии пиков исследованных веществ, °С

Вещество	Температура колонки					T _{кип}	T _{срв}
	100	110	120	125	150		
Гексанол	0,298	0,177	0,148	0,134	0,082	157,2	59,0
Гептанол	0,541	0,359	0,258	0,220	0,132	176,3	86,0
Октанол	1,343	0,553	0,350	0,323	0,139	195,2	98,7
Нонанол	3,796	1,426	0,563	0,445	0,161	213,0	115,3
Деканол	6,722	5,076	2,787	1,342	0,307	231,0	131,3

В таблице приведены величины рассчитанных средних значений коэффициентов массовой асимметрии пиков исследуемых соединений для изученных температур термостата колонки.

Установлено, что изменения значений коэффициентов мас-

совой асимметрии (y) от температуры колонки (x) для исследованных соединений хорошо описываются следующими степенными уравнениями:

$$y = 4,3 \cdot 10^{-7} x^{-2,62} \text{ — для гексилового спирта,}$$

$$y = 2,0 \cdot 10^{-7} x^{-3,77} \text{ — гептилового,}$$

$$y = 2,0 \cdot 10^{-10} x^{-5,17} \text{ — октилового,}$$

$$y = 8,0 \cdot 10^{-14} x^{-7,22} \text{ — нонилового,}$$

$$y = 9,0 \cdot 10^{-16} x^{-8,00} \text{ — децилового.}$$

Характер установленных зависимостей свидетельствует о том, что при фиксированных прочих условиях процесса разделения действительно существует такая температура колонки для каждого из изученных соединений, при которой хроматографический пик регистрируется на выходе из колонки как симметричный. Эта температура может быть названа температурой симметрии пика для данного соединения. Решение полученных уравнений $y=f(x)$ при условии $y=1$ относительно x позволяет рассчитать численные значения температуры симметрии для изученных соединений.

В таблице сопоставлены значения температур симметрии пиков, соответствующие выбранным условиям разделения, с температурами кипения изученных веществ при нормальных условиях.

Поскольку температура симметрии пика по своему физическому смыслу является температурой кипения данного соединения в условиях хроматографического разделения, можно предположить существование линейной зависимости между этими температурами и температурами кипения исследованных соединений при нормальных условиях.

Характер зависимости, существующей между этими величинами (рис. 2), свидетельствует в пользу этого предположения. Следовательно, величина температуры симметрии хроматографического пика в таких условиях разделения, когда изменение симметрии пика определяется только изменением температуры колонки, является такой же индивидуальной характеристикой разделяемых соединений, как и величина температуры кипения при нормальных условиях, а значит, может быть использована для идентификации веществ.

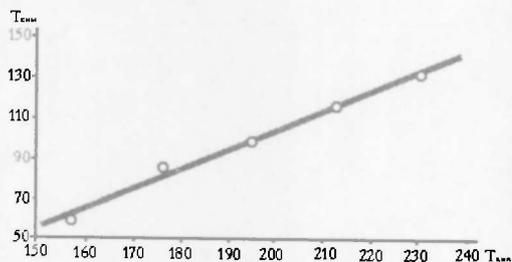


Рис. 2. Взаимосвязь между величинами температур симметрии пика и температур кипения алифатических спиртов

В связи с изложенным можно предложить следующую последовательность операций при анализе смеси неизвестного состава:

- получение массива хроматограмм смеси в выбранном оптимальном температурном интервале при зафиксированной разности давлений газа-носителя на входе и выходе из колонки и условиях разделения, когда изменение симметрии пика оп-

ределяется только изменением температуры процесса разделения;

- расчет величин коэффициентов массовой асимметрии пиков;
- получение для каждого из разделяемых веществ уравнения зависимости величины коэффициента массовой асимметрии пика от температуры колонки;
- решение уравнений при $K_{Ma}=1$ и определение температур симметрии для разделяемых соединений;
- сопоставление полученных значений температур симметрии с базой данных по температурам симметрии соединений в данных условиях процесса разделения.

Поскольку предлагаемый параметр подвержен влиянию гораздо меньшего числа факторов процесса газо-хроматографического разделения, чем параметры удерживания, можно ожидать, что его использование позволит повысить степень достоверности результатов идентификации веществ при значительном снижении временных и материальных затрат.

1. Гиошон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля. М., 1991. Ч. 1. С. 173.
2. Коган Л. А. Количественная газовая хроматография. М., 1975. С. 21.
3. Roz B., Bonmati R., Hagenbach G. at all. // J.Chromatogr.Sci. 1974. Vol. 14. P. 367.

Поступила в редакцию 12.11.99.



УДК 577.352

А.И.ПОТАПОВИЧ, В.А.КОСТЮК

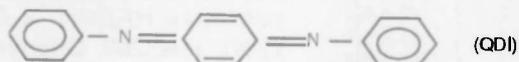
ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ И АНТИРАДИКАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ХИНОНИМИНОВ

In the present study antioxidant effects of two compounds N-phenyl-1,4-benzoquinonemonoimine (QMI) and N,N'-diphenyl-1,4-benzoquinonediimine (QDI) on NADPH- and CCl_4 -dependent lipid peroxidation in liver microsomes were investigated. We found that both quinoneimines were much stronger inhibitors of these processes as comparison with the phenolic antioxidant – butylated hydroxytoluene. It was found that each quinoneimine molecule could be involved in manifold inhibition of lipid peroxidation unlike the free radical scavengers of a phenolic type. In the following experiments, scavenging properties of QMI and QDI to superoxide ion were elucidated. Quinoneimines are effective scavengers of superoxide. The following values of the rate constants were obtained: $k(\text{QMI})=7,0 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k(\text{QDI})=3,2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. We supposed that quinoneimines are promising compounds in view of the pharmacological implication.

В настоящее время не вызывает сомнений, что свободнорадикальные процессы играют важную роль в возникновении целого ряда серьезных заболеваний, часто объединяемых общим термином "свободнорадикальные патологии". Гиперпродукция свободных радикалов и развитие окислительного стресса могут быть вызваны воздействием на организм радиации, минеральной пыли, ксенобиотиков и других неблагоприятных факторов [1–3]. Имеются многочисленные данные, свидетельствующие, что низкомолекулярные природные и синтетические антиоксиданты защищают клетки и ткани от повреждающего действия свободных радикалов и эффективны при лечении и профилактике инициируемых ими патологических процессов [4, 5]. Наблюдающийся в последнее время рост числа "свободнорадикальных патологий", обусловленный обострением экологической ситуации, делает актуальным поиск новых препаратов, обладающих выраженным антиоксидантным действием, что предполагает проведение комплексных исследований с использованием различных физико-химических и биологических систем. По данным литературы [6, 7], новые соединения из группы хинониминнов обладают высокой антирадикальной активностью в некоторых химических модельных системах. В данной работе было изучено антиокислительное действие N-фенил-1,4-бензохинонмоноимина и N,N'-дифенил-1,4-бензохинондиимина в различных системах микросомального перекисного окисления липидов (ПОЛ), оценена способность этих соединений взаимодействовать с анион-радикалом кислорода и методом конкурентного ингибирования определены константы скорости данной реакции.

Материал и методика

В работе использованы N,N'-дифенил-1,4-бензохинондиимин (QDI) и N-фенил-1,4-бензохинонмоноимин (QMI), синтезированные в Институте проблем химической физики РАН:



Фракцию микросом выделяли из печени крыс методом дифференциального скоростного центрифугирования (центрифуга VAC-601). Гомогенат печени центрифугировали 20 мин при 20 000 g. Полученную надосадочную жидкость вновь центрифугировали в течение 60 мин при 105 000 g. Все операции проводили при 0–4°C.

НАДФН-зависимое перекисное окисление липидов проводили в 0,05 М фосфатном буфере, pH 7,4, содержащем 0,02 М KCl, 10 мкМ FeSO₄, 0,3 мМ НАДФН, 1,2–1,3 мг/мл микросомального белка в конечном объеме 2 мл.

CCl₄-зависимое перекисное окисление липидов проводили в 0,05 М фосфатном буфере, pH 7,4, содержащем 0,02 М KCl, 0,6 мМ ЭДТА, 3,4 мМ CCl₄, вносимого в виде спиртового раствора с конечной концентрацией этилового спирта 2%, 0,3 мМ НАДФН, 1,2–1,3 мг/мл микросомального белка в конечном объеме 2 мл.

Исследованные хинониминны растворяли в этаноле и добавляли к стандартной среде инкубации в объеме 0,1 мл. Реакцию начинали внесением НАДФН и проводили при 37°C (термостат NESLAB). Реакцию останавливали добавлением 0,5 мл 30%-го раствора трихлоруксусной кислоты. В среде инкубации определяли содержание ТБК-активных соединений, используя коэффициент молярной экстинкции $\epsilon=1,56 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [8].

Реакцию супероксид-зависимого восстановления паранитротетразолия хлористого (ПНТХ, 85 мкМ) проводили в 0,175 М фосфатном буфере, pH 7,8, содержащем 0,06 мМ ЭДТА, 0,6 мМ ТМЭДА, 6 мкМ рибофлавина в конечном объеме 5 мл [9, 10]. В качестве источника света использовали лампу дневного света (ЛД-20, мощность 20 Вт), удаленную на 20 см от исследуемых образцов. После прекращения освещения в пробы вносили 0,02 мл СОД (5мкг/мл). Пробы спектрофотометрировали при 515 нм (СФ-46).

Результаты и их обсуждение

В данной работе антиокислительное действие хинониминнов QDI и QMI изучалось в двух различных системах инициирования свободнорадикальных процессов в микросомах печени крыс – НАДФН- и CCl₄-зависимом перекисном окислении липидов.

Таблица 1

Ингибирование хинониминами НАДФН-зависимого перекисного окисления липидов в микросомах печени крыс

Концентрация мкМ	Ингибирование, %	
	Хинонимин QDI	Хинонимин QMI
0	0	0
0,01	22 ± 2,5	Н/О
0,02	45 ± 3,5	10 ± 4,2
0,05	89 ± 3,0	31 ± 4,7
0,1	99 ± 0,4	43 ± 7,9
0,2	Н/О	60 ± 0,2

Таблица 2

Ингибирование хинониминами CCl₄-зависимого перекисного окисления липидов в микросомах печени крыс

Концентрация мкМ	Ингибирование, %	
	Хинонимин QDI	Хинонимин QMI
0	0	0
0,01	44 ± 15,0	Н/О
0,02	53 ± 4,0	30 ± 11,0
0,05	75 ± 7,2	42 ± 6,4
0,10	91 ± 3,9	51 ± 8,2
0,20	Н/О	65 ± 9,4

Полученные результаты свидетельствуют, что хинониминны QDI и QMI являются эффективными ингибиторами как НАДФН-, так и CCl₄-зависимого ПОЛ (табл. 1, 2). Как следует из приведенных в табл. 1 и 2 данных, эффективность ингибирования хинониминами НАДФН- и CCl₄-зависимого ПОЛ в микросомах печени возрастает с увеличением концентрации QDI и QMI. На основании зависимости доза-эффект были определены значения I₅₀, соответствующие концентрациям антиоксидантов, ингибирующим перекисное окисление липидов на 50 % (табл. 3).

Результаты, приведенные в таблице 3, свидетельствуют, что QDI обладает более выраженным антиокислительным действием в модельных системах НАДФН- и CCl₄-зависимого ПОЛ, чем QMI. Следует отметить, что хинониминны значительно эффективнее (более чем на порядок) фенольных

антиоксидантов, в частности ионола, для которого в данных системах ПОЛ I₅₀=1,1 мкМ.

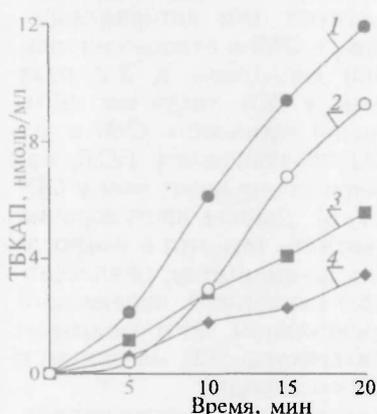
Таблица 3

Антиоксигентная активность (значения I_{50}) хинониминов в различных системах перекисного окисления липидов

Антиоксидант	I_{50} (мкМ)	
	НАДФН-зависимое ПОЛ	CCl ₄ -зависимое ПОЛ
Хинонимин QDI	0,025	0,018
Хинонимин QMI	0,140	0,090

(рисунок). Эти результаты можно объяснить, допустив, что в процессе реакции в системе сохраняется постоянная концентрация хинонимина или его активной формы, способной эффективно перехватывать радикалы, инициирующие ПОЛ или радикалы липидов, т.е. имеет место следующий механизм:

хинонимин + R^{*} → продукт + RH, продукт + R^{*} → хинонимин + RH и k_1 сравнима с k_3 .

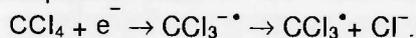


Зависимость эффективности антиоксидантного действия хинониминов и ионола от времени окисления: 1 — контроль; 2 — ионол (1,6 мкМ); 3, 4 — хинонимин QMI (0,15 мкМ) и QDI (0,10 мкМ).

При исследовании кинетики НАДФН-зависимого перекисного окисления липидов в присутствии ионола и хинониминов установлено, что ингибирующий эффект ионола быстро снижается в ходе реакции по мере расходования антиоксиданта. В то же время хинонимины были эффективны в течение всего периода инкубации

Поскольку хинонимины полностью ингибируют процессы перекисного окисления липидов, можно говорить о способности этих соединений нейтрализовать свободные радикалы, образующиеся на стадии инициирования свободнорадикального окисления.

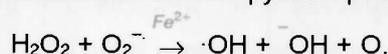
В случае CCl₄-зависимого ПОЛ стадия инициирования включает образование CCl₃^{*} и CCl₃O₂^{*}. Как известно [11, 12], метаболизм четыреххлористого углерода протекает в эндоплазматическом ретикулуме с участием цитохрома P-450:



Показана возможность протекания этой реакции в микросомах печени в присутствии CCl₄ и НАДФН [12]. Известно, что CCl₃^{*} быстро реагирует с кислородом, образуя перекисный радикал CCl₃O₂^{*}, который запускает

реакции пероксидации мембранных фосфолипидов [13].

Существует две точки зрения на процесс инициирования НАДФН-зависимого перекисного окисления липидов в микросомах печени. По мнению ряда авторов [14] стадия инициирования ПОЛ включает ферментативное одноэлектронное восстановление кислорода в микросомальной электрон-транспортной цепи и образование анион-радикала кислорода или супероксид-иона (O₂⁻). Токсическое действие анион-радикала кислорода в биологических системах связывают с образованием гидроксильного радикала (·OH) в соответствии с известной железокатализируемой реакцией Габера-Вейса:



По мнению других авторов [15], инициирование НАДФН-зависимого ПОЛ происходит в результате активации кислорода при комплексовании с ионами железа и других металлов переменной валентности. Наиболее вероятным инициатором ПОЛ в микросомах печени считается АДФ-перферрил-ион, существующий в двух формах:



Он способен внедрять активированный кислород по месту двойных связей в молекулы полиненасыщенных жирных кислот, переводя их в соответствующие гидроперекиси.

Учитывая, что анион-радикал кислорода может играть ключевую роль в механизме инициирования НАДФН-зависимого перекисного окисления липидов в микросомах печени, была исследована антирадикальная актив-

ность хинониминов QDI и QMI в отношении O_2^- . Эффективность антирадикального действия оценивалась по степени торможения исследуемыми соединениями O_2^- -зависимого восстановления ПНТХ до диформаза в рибофлавин-содержащей системе фотогенерации O_2^- .

Установлено, что хинонимины QDI и QMI являются эффективными ловушками анион-радикала кислорода и ингибируют образование диформаза. На основании полученных данных были определены значения I_{50} , соответствующие концентрациям хинониминов, ингибирующим O_2^- -зависимое восстановление ПНТХ на 50 %. При расчете констант скорости реакции второго порядка для взаимодействия хинониминов с анион-радикалом кислорода были использованы значения I_{50} :

$$k_X/k_{\text{СОД}} = I_{50}(\text{СОД})/I_{50}(X),$$

$$k_X = k_{\text{СОД}} \cdot I_{50}(\text{СОД})/I_{50}(X),$$

где $k_{\text{СОД}} = 2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [16].

Таблица 4

Эффективность ингибирования (I_{50}) хинониминами и СОД O_2^- -зависимого восстановления ПНТХ в рибофлавин-содержащей системе и константы скорости реакции взаимодействия ингибиторов с анион-радикалом кислорода (k)

Ингибитор	I_{50}	k $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
СОД	0,7 нМ	$2,1 \cdot 10^9$
Хинонимин QDI	4,6 мкМ	$3,2 \cdot 10^5$
Хинонимин QMI	2,1 мкМ	$7,0 \cdot 10^5$

Представленные в табл. 4 данные свидетельствуют, что антирадикальная активность QMI в отношении анион-радикала кислорода в 2,2 раза больше, чем у QDI, тогда как антиокислительная активность QMI в условиях НАДФН-зависимого ПОЛ, напротив, значительно ниже, чем у QDI (см. табл.1, 3). Данное противоречие можно объяснить тем, что в микросомах печени, по-видимому, реализуется механизм инициирования процессов НАДФН-зависимого перекисного окисления липидов, запускаемый АДФ-пер-феррил-ионом. Этот механизм инициирования, как свидетельствуют данные литературы [13], не связан с образованием в среде инкубации анион-радикала кислорода.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что хинонимины являются новой группой эффективных антиоксидантов, способных ингибировать свободнорадикальные процессы, имеющие различные механизмы инициирования. Очевидно, что хинонимины могут быть предложены в качестве потенциальных средств коррекции свободнорадикальных патологий.

- Hennig B., Chow C.K. // Free Radic. Biol. Med. 1988. Vol.4. P.99.
- Esterbauer H. // Book of abstracts inter.symp. in antioxidant and disease prevention. Stockholm, 1993. P. 53.
- Zanfey H., Sarr M.G., Burkley G.B., Cameron J.L. // Acta Physiol.Scand. 1986. Vol. 548. P. 109.
- Велена А.Х., Дубур Г.Я. // II Всесоюзный симпозиум по острой ишемии органов и ранним постишемическим расстройствам: Тез. докл. М., 1978. С. 70.
- Меерсон Ф.З., Каган В.Е., Голубева Л.Ю. и др. // Кардиология. 1979. Т. 19. Вып. 8. С. 108.
- Варламов В.Т., Денисова Л.Н., Денисов Е.Т. // Докл. РАН. Физическая химия. 1993. Т. 328. С. 63.
- Варламов В.Т. // Докл. РАН. Химия. 1993. Т. 332. С. 457.
- Костюк В.А., Потапович А.И. // Вопр. мед. химии. 1987. Вып. 3. С. 115.
- Beauchamp C., Fridovich I. // Anal. Biochem. 1971. Vol. 44. P.276.
- Чумаков В.Н., Осинская Л.Ф. // Вопр. мед. химии. 1977. Вып. 5. С. 712.
- Арчаков А.И. Микросомальное окисление. М, 1975.
- Pasquali-Ronchetti I., Bini A., Botti B. et al. // Lab. Investigation. 1980. Vol. 42. P. 457.
- Slater T.F., Cheeseman K.H., Inqold K.U. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. 1985. Vol. 311. P. 633.
- Afanas'ev I.B., Dorozhko A.I., Polozova N.I. et al. // Arch. Bioch. Bioph. 1993. Vol. 302. P. 200.
- Halliwell B., Gutteridge J.M.C. // Biochem. J. 1984. Vol. 219. P. 1.
- Фридович И. // Свободные радикалы в биологии. М., 1979. Т. 1. С. 272.

Поступила в редакцию 13.04.99.

ИССЛЕДОВАНИЕ IN VITRO АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ ЭНОМЕЛАНИНА

Antioxidant activity of enomelanin – melanin pigment of cultural grape *Vitis Vinifera* L. – is investigated. Enomelanin effectively inhibits lipid peroxidation in rat liver microsomes. Intensity of antioxidant action of enomelanin depends on systems of activation of lipid peroxidation: NADPH-dependent lipid peroxidation is more sensitive to enomelanin, than Fe^{2+} -ascorbat-dependent.

В настоящее время уделяется большое внимание изучению биологически активных соединений природного происхождения. Меланиновые пигменты занимают среди них особое положение, поскольку встречаются почти у всех живых организмов [1]. Меланины – природные и синтетические пигменты, образующиеся в результате окислительной полимеризации тирозина, диоксифенилаланина или катехоламинов [2]. Меланины характеризуются специфической реакционной способностью, обусловленной действием многочисленных парамагнитных центров [3]. В молекулах меланинов содержится большое число *o*-гидрохинонных, *o*-хинонных и семихинонных групп, которые главным образом определяют окислительно-восстановительные свойства этих соединений [4]. Известно также, что меланины являются сильными хелатообразующими агентами и содержат ряд функциональных групп, способных связывать ионы металлов [4]. Установлено участие меланинов в окислительно-восстановительных и свободнорадикальных процессах в клетке [2,5]. Биологически важной функцией меланинов является их способность ингибировать процессы перекисного окисления липидов [6]. Известно защитное действие меланина от ионизирующей радиации [7]. Однако в указанных работах рассматривались лишь меланины бактериального или животного происхождения. Что касается растительных меланинов, то изучению их физиологической активности и механизмов ингибирования ими свободнорадикальных реакций посвящены очень немногочисленные работы [8–10]. Так, показано, что меланин, выделенный из винограда, обладает широким спектром фармакологической активности, в том числе антистрессорной [8], противосудорожной [9]. В работе [10] изучена антиоксидантная активность эномеланина, однако эффективность ингибирующего действия препарата оценивали в условиях, далеких от физиологических – по торможению процесса свободнорадикального окисления *транс*- β -каротина в растворе диоксана при 50°C.

В настоящей работе изучена антиоксидантная активность эномеланина (ЭМ) – меланинового пигмента культурного винограда *Vitis Vinifera* L. по способности тормозить перекисное окисление липидов (ПОЛ), инициированное в микросомах печени крыс и в суспензии линоленовой кислоты. Степень ингибирования эномеланином интенсивности процессов ПОЛ оценивали по количеству ТБК-активных продуктов, образующихся в среде инкубации без и в присутствии антиоксиданта различной концентрации.

Материал и методика

Антиоксидантные свойства эномеланина изучали по способности тормозить перекисное окисление липидов в микросомальной фракции печени крыс. Микросомы печени представляют собой наиболее простую систему, в которой возможно инициировать ПОЛ различными способами [11], что позволяет создавать удобную воспроизводимую модель и стандартизировать экспериментальные условия. Поэтому такой методический прием как исследование антиокислительной активности потенциальных антиоксидантов на модели инициируемого в микросомах печени ПОЛ широко используется для изучения антиоксидантных свойств различных препаратов.

Микросомальную фракцию выделяли из печени беспородные белые крысы-самцов стадного разведения, находящихся на стандартной диете с соответствующими нормами содержания лабораторных животных. Животные брались в эксперимент после 12-часового голодания [12]. Крысы умер-

щвляли эфирным наркозом, что является наиболее безболезненным способом. Вскрывали брюшную и грудную полости и через нижнюю полую вену перфузировали печень охлажденной средой выделения (0,25 М сахараза, 0,01 М *трис*-HCl, pH 7,4) до светло-желтого цвета. Печень удаляли, взвешивали и измельчали ножницами. Все процедуры проводили при 0–+4°C. Фракцию микросом выделяли стандартным методом дифференциального скоростного центрифугирования [13]. Гомогенат приготавливали в гомогенизаторе Поттера с тефлоновым пестиком при соотношении массы ткани к объему раствора 1:4. Затем гомогенат переносили в пробирки к центрифуге PC-6 с рабочим объемом 10 мл и центрифугировали при 600 g в течение 10 мин при 0°C для осаждения неразрушенных клеток и ядер. Осадок отбрасывали, а супернатант подвергали дальнейшему 15-минутному центрифугированию при 12000 g для осаждения митохондрий. Полученный супернатант центрифугировали при 105 000 g 60 мин на центрифуге «УЦП1-35М» (Львов) для осаждения микросомальной фракции. Полученный осадок микросом промывали еще один раз средой выделения, суспендировали в ней и использовали в экспериментах.

Для того чтобы оценить влияние микросомальной системы окисления на величину антиокислительной активности эномеланина, сравнивали ингибирующую активность препарата в условиях ПОЛ, инициированного в микросомах печени с таковой в условиях ПОЛ, стимулируемого в модельной системе, содержащей только линоленовую кислоту.

Диапазон концентраций эномеланина был выбран, исходя из данных литературы [8,9,14,15]. Растворы антиоксиданта готовили на дистиллированной воде непосредственно перед применением. В работе была использована водорастворимая форма меланина из виноградной кожуры, молекулярная масса препарата 5 кД, концентрация парамагнитных центров $5 \cdot 10^{-7}$ спин • г, степень полуокисленности 0,6. К стандартной среде инкубации растворы антиоксиданта добавляли в объеме 0,1 мл. Контрольные пробы содержали такой же объем растворителя. С целью предотвращения увеличения общего объема проб предварительно уменьшали объем буфера в среде инкубации.

Среда инкубации при НАДФН-стимулируемом ПОЛ была следующего состава: 130 мМ NaCl, 10 мМ *трис*-HCl, pH 7,4, белок 1 мг/мл, 0,05 мМ НАДФН. Реакцию начинали введением НАДФН и проводили в течение 20 мин при 37°C [16]. Время реакции соответствовало линейному увеличению количества ТБК-активных продуктов. Реакционная среда при Fe²⁺-аскорбат-зависимом ПОЛ содержала 130 мМ NaCl, 10 мМ *трис*-HCl, pH 7,4, белок 1 мг/мл, 0,8 мМ аскорбиновую кислоту, 15 мкМ FeSO₄. Реакцию начинали внесением аскорбиновой кислоты и проводили в течение 20 мин при 37°C [16], что соответствовало линейному участку кривой зависимости образования ТБК-активных продуктов от времени реакции. Среда инкубации при спонтанном ПОЛ состояла из 130 мМ NaCl, 10 мМ *трис*-HCl, pH 7,4, белок 1 мг/мл. Время реакции и условия проведения были аналогичны предыдущей процедуре.

ПОЛ в суспензии линоленовой кислоты инициировали добавлением аскорбиновой кислоты (8 мМ) и FeSO₄ (1 мМ), время реакции 20 мин. Суспензию линоленовой кислоты готовили следующим образом: к 50 мл дистиллированной воды добавляли 50 мкл тритона X-100 и 200 мкл линоленовой кислоты, смесь тщательно встряхивали до получения однородной эмульсии.

Об интенсивности процессов ПОЛ судили по количеству ТБК-активных продуктов, определяемых по методу [17], который был выбран с учетом анализа методов определения продуктов ПОЛ, проведенного в работе [18]. Этот метод широко используется для определения продуктов ПОЛ в биологических объектах [18,19], хотя молекулярный состав ТБК-активных соединений еще полностью не выяснен. Нагревание перекисленных липидов с тиобарбитуровой кислотой при кислых значениях pH приводит к образова-

нию пигмента красного цвета [19], который является продуктом взаимодействия ТЕК с альдегидами и гидроперекисями липидов. Авторы работы [20] определили, что существует достоверная взаимосвязь между различными параметрами, используемыми для характеристики процессов ПОЛ: количеством ТБК-активных соединений и диеновых конъюгатов, потерей полиненасыщенных жирных кислот в печени мышей, интоксцированных бромбензеном. Таким образом, было показано, что различные методы определения ПОЛ сопоставимы между собой. Процедура определения ТБК-активных продуктов состояла в следующем: к 0,1 мл исследуемого образца добавляли 0,1 мл 8,1%-го додецилсульфата натрия; 1,5 мл 20%-й уксусной кислоты, рН 3,5; 1,5 мл 0,8%-й тиобарбитуровой кислоты; 0,8 мл дистиллированной воды. Затем пробы нагревали в течение 60 мин при 95°C на водяной бане; охлаждали проточной водой, приливали 1,0 мл дистиллированной воды; экстрагировали *n*-бутанолом (5 мл), центрифугировали при 600g в течение 10 мин. Отбирали органический слой и измеряли поглощение при 532 нм. Одновременно с величиной оптической плотности в максимуме поглощения (D_{532}) определяли показатель $\Delta D_{532-580} = D_{532} - D_{580}$, что позволяет учитывать вклад неспецифического поглощения и повышает точность измерения продуктов ТБК-реакции. Количество ТБК-активных продуктов рассчитывали, используя коэффициент молярной экстинкции комплекса МДА-ТБК $1,56 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ с учетом коэффициента пересчета для оптического показателя $\Delta D_{532-580}$, предложенного в работе [18].

Содержание белка в митохондриальной фракции определяли методом Петерсона, представляющим собой модификацию метода Лоури для определения белка в мембранных фракциях [21]. Образцы спектрофотометрировали при 750 нм (СФ-46). В качестве стандарта использовали бычий сывороточный альбумин.

Экспериментальные данные обрабатывали статистически с подсчетом среднего арифметического и средней квадратичной ошибки среднего арифметического [22].

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены данные ингибирующего действия эномеланина на процесс ПОЛ в микросомах печени крыс. Как видно, эномеланин уже в достаточно низкой концентрации эффективно ингибирует спонтанное, НАДФН- и Fe²⁺-аскорбат-зависимое ПОЛ.

Таблица 1

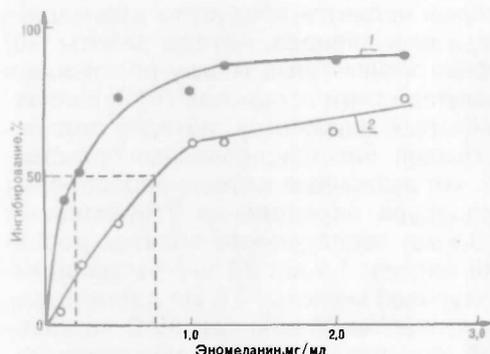
Влияние эномеланина на интенсивность перекисного окисления липидов в микросомах печени крыс

Концентрация антиоксиданта мг/мл	Системы окисления		
	НАДФН	Fe ²⁺ -аскорбат	спонтанное
Контроль	4,5±0,3	4,1±0,2	0,70±0,08
ЭМ, 0,125	2,6±0,1	3,9±0,2	0,24±0,05
ЭМ, 0,25	2,2±0,1	3,3±0,1	0,23±0,04
ЭМ, 0,5	1,1±0,09	2,7±0,09	0,23±0,02
ЭМ, 1,0	1,0±0,07	1,6±0,09	0,19±0,03
ЭМ, 1,25	0,6±0,03	1,6±0,1	0,17±0,03
ЭМ, 2,0	0,5±0,03	1,4±0,1	0,15±0,01
ЭМ, 2,5	0,4±0,01	1,0±0,07	0,15±0,02

Примечание: представлены средние значения трех экспериментов.

Для сравнения эффективности антиокислительного действия ЭМ в различных системах индукции ПОЛ графически определяли концентрацию антиоксиданта, при которой наблюдается 50%-е ингибирование образования ТБК-активных продуктов (рисунок). Как видно из рисунка, наиболее эффективно ингибируется НАДФН-зависимое ПОЛ, 50%-е уменьшение количества ТБК-активных продуктов в модельной системе наблюдается при концентрации эномеланина 0,2 мг/мл. Перекисное окисление липидов, стимулируемое

аскорбатзависимой системой индукции, оказалось менее чувствительным к действию эномеланина (см. табл. 1, рисунок), 50%-ое ингибирование образования вторичных продуктов ПОЛ происходит при концентрации антиоксиданта 0,8 мг/мл. Обращает на себя внимание также тот факт, что спонтанное ПОЛ в микросомах печени крыс практически в одинаковой степени ингибируется при использовании различных концентраций эномеланина (см. табл. 1).

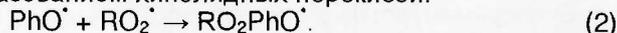


Ингибирование интенсивности перекисного окисления липидов в микросомах печени крыс различными концентрациями эномеланина:
1 – НАДФН-зависимое ПОЛ. 2 – Fe²⁺-аскорбат-зависимое ПОЛ

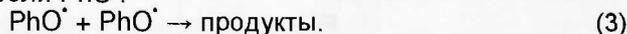
перекисными радикалами окисляющегося субстрата – принципиальная реакция, которая прежде всего определяет способность фенольных соединений тормозить цепное окисление [27]. Первичным продуктом реакции является феноксильный радикал:



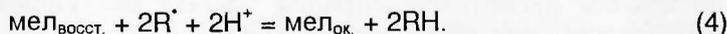
В дальнейшем феноксильные радикалы могут вступать в различные реакции [27]. От направления этих реакций зависит как набор молекулярных продуктов, так и в значительной степени эффективность антиоксиданта. Феноксильный радикал, например, может взаимодействовать с перекисными радикалами с образованием хинолидных перекисей:



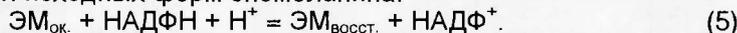
В условиях ингибированного окисления с реакцией (2) конкурируют процессы бимолекулярной гибели PhO[·]:



Реакция (3) может протекать внутри одной полимерной молекулы меланина. Поэтому, при взаимодействии с радикалами происходит окисление меланина [25]:



Этот процесс обратим, и окисленные остатки в молекуле полимерного меланина могут восстанавливаться в присутствии различных восстанавливающих агентов (например, НАДФН, аскорбата, GSH) [28]. Поэтому, основываясь на полученных данных о том, что в условиях НАДФН-индуцируемого ПОЛ значительный ингибирующий эффект эномеланина наблюдается уже при низких концентрациях антиоксиданта, мы предположили, что имеет место регенерация исходных форм эномеланина:



В свою очередь, большая эффективность ингибирующего действия эномеланина в условиях НАДФН-зависимого ПОЛ, чем активируемого системой Fe²⁺-аскорбат, обусловлена, по-видимому, тем, что НАДФН более эффективно восстанавливает эномеланин, чем аскорбат.

Полученные *in vitro* данные об эффективном ингибирующем действии эномеланина на процессы НАДФН-стимулируемого ПОЛ хорошо согласуются с результатами экспериментов *in vivo*. Как было показано нами ранее [29], эномеланин при совместном введении с бензидином способствует уменьшению интенсивности бензидин-зависимого ПОЛ в поздние сроки наблюдений: на 30-е сут количество ТБК-активных продуктов в микросомах печени крыс, получавших бензидин совместно с эномеланином, в 3,9 раза ниже, чем в группе, которой вводили только бензидин.

Дополнительно была изучена антиокислительная активность эномеланина в модельной системе с использованием линоленовой кислоты. Как видно из табл. 2, в концентрациях 0,125 мг/мл и 0,25 мг/мл эномеланин не ингибировал, а стимулировал образование ТБК-активных продуктов. Рас-

смотрим возможные реакции, приводящие к прооксидантным эффектам эномеланина.

Принципиально фенолы в условиях ингибированного окисления могут взаимодействовать с гидроперекисями [27]:

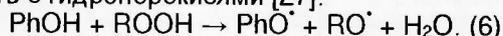


Таблица 2

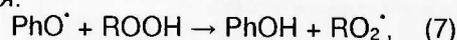
Влияние эномеланина на интенсивность перекисного окисления липидов в модельной системе, содержащей линоленовую кислоту

Концентрация антиоксиданта, мг/мл	ТБК-активные продукты, мкМ на 1 мг	% ингибирования или активирования
Контроль	1.6±0.10	—
ЭМ, 0.125	2.0±0.10	25.0 %
ЭМ, 0.25	1.8±0.07	12.5 %
ЭМ, 0.5	1.2±0.05	25.0 %
ЭМ, 1.0	1.2±0.08	25.0 %
ЭМ, 1.25	1.1±0.03	31.0 %
ЭМ, 2.0	0.7±0.02	66.0 %
ЭМ, 2.5	0.8±0.06	50.0 %

Примечание: представлены средние значения трех экспериментов.

Образующиеся в этой реакции алкоксильные радикалы частично входят в объем и могут служить дополнительным источником инициирования перекисного окисления.

К усилению интенсивности перекисного окисления при введении в среду эномеланина могут приводить также реакции с участием феноксильного радикала [27], среди которых отметим реакции радикального окисления:



Реакция (7) обратна реакции (1), ответственной за ингибирование цепного окисления. Понятно, что в случае

преобладания реакции (7) над реакцией (1) антиоксидант не может эффективно тормозить окисление.

Реакция (8), в которой сравнительно инертный феноксильный радикал замещается на активный радикал алкильного типа, приводит к регенерации цепи.

С увеличением концентрации эномеланина до 0,5 мг/мл проявляется ингибирующее действие препарата на процесс перекисного окисления линоленовой кислоты (см. табл. 2).

Таким образом, в ходе исследований по изучению антиоксидантных свойств эномеланина *in vitro* установлено, что данный антиоксидант эффективно ингибирует ПОЛ, стимулируемое в микросомальной фракции печени крыс. Интенсивность антиоксидантного действия эномеланина зависит от системы активации ПОЛ: НАДФН-зависимое ПОЛ более чувствительно к эномеланину, чем Fe^{2+} -аскорбат-зависимое.

1. Курбанов Х. Структура и функции меланосом. Ашхабад, 1985.
2. Островский М.А., Донцов А.Е. // Физиология человека. 1985. Т.11. №4. С.670.
3. Аверьянов А.А., Лапикова В.П., Петелина Г.Г. и др. // Биохимия. 1987. Т.52. №9. С.1539.
4. Sealy R.C., Felix C.C., Hyde J.S., Swartz H.M. // Free Radicals in Biology / Ed W.A. Pryor. NewYork, 1980. Vol.4. P.210.
5. Донцов А.Е., Островский М.А. // Итоги науки и техники. Сер. Физиология человека и животных. 1984. Т.28. С.127.
6. Сакина Н.Л., Донцов А.Е., Островский М.А. // Биохимия. 1986. Т.51. №5. С.864.
7. Юсифов Э.Ю., Донцов А.Е., Островский М.А. // Радиобиология. 1987. Т.27. №1. С.8.
8. Жеребин Ю.Л., Бондаренко Н.А., Малан С.Ю. и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б. Геол. хим. и биол. науки. 1984. №3. С.64.
9. Кржыжановский Т.Н., Барцевич Л.Б., Лобасюк Б.А. и др. // Булл. эксперим. биологии и медицины. 1986. №2. С.174.
10. Жеребин Ю.Л., Сава В.М., Колесник А.А., Богатский А.В. // Докл. АН СССР. 1982. Т.263. №1. С.112.
11. Владимиров Ю.А., Арчаков А.И. Перекисное окисление липидов в биологических мембранах. М., 1972.
12. Мэдди Э. Биохимическое исследование мембран. М., 1979. С.76.
13. Карузина И.И., Арчаков А.И. // Современные методы в биохимии. М., 1977. С.49.
14. Ковалев И.Е., Данилова Н.П., Андронати С.А., Жеребин Ю.Л. // Фармакология и токсикология. 1986. №4. С.89.
15. Подымова Н.Г., Ковалев И.Е., Жеребин Ю.Л., Андронати С.А. // Химико-фарм. журн. 1988. Т.22. №5. С.529.
16. Сакина Н.Л., Донцов А.Е., Кузнецова Г.П. и др. // Биохимия. 1980. Т.45. №8. С.1476.

17. Ohkawa H., Ohishi N., Yagy K. // *Analyt. Biochem.* 1979. Vol.95. №2. P.351.
18. Гаврилов В.Б., Гаврилова А.Р., Мажуль Л.М. // *Вопр. мед. химии.* 1982. Т.33. №1. С.118.
19. Saito M. // *Biochim. Biophys. Acta.* 1990. Vol.1046. №3. P.162.
20. Pompella A., Maellaro E., Caslani A.F. et al. // *Lipids.* 1987. Vol.22. №3. P.206.
21. Peterson G.L. // *Analyt. Biochem.* 1977. Vol.83. №2. P.346.
22. Рокицкий П.Ф. *Биологическая статистика.* Мн., 1973. С.5.
23. Лапина В.А., Донцов А.Е., Островский М.А. // *Укр. биохим. журн.,* 1985. Т.57. №1. С.12.
24. Лапина В.А., Донцов А.Е., Островский М.А., Эмануэль Н.М. // *Докл. АН СССР.* 1985. Т.280. №6. С.1463.
25. Sarna T., Pilas B., Land E.J., Truscott T.G. // *Biochim. Biophys. Acta.* 1986. Vol.883. №1. P.162.
26. Korytowski W., Kalyanaraman B., Menon I.A. et al. // *Biochim. Biophys. Acta.* 1986. Vol.882. №2. P.145.
27. Рогинский В.А. *Фенольные антиоксиданты: реакционная способность и эффективность.* М., 1988.
28. Korytowski W., Sarna T. // *J. Biol. Chem.* 1990. Vol.265. №21. P.12410.
29. Ломоносова Е.Е., Пикулев А.Т., Курченко В.П. // *Биохимия.* 1993. Т. 58. №4. С.580.

Поступила в редакцию 06.05.99.

УДК 581.132

Л. В. КАХНОВИЧ, Т. В. САМОВИЧ

ВЛИЯНИЕ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ (2,4-Д) НА ПИГМЕНТНЫЙ АППАРАТ

2,4-D influence on the barley pigment apparatus has been investigated. It has been demonstrated that 20 mg/1 xenobiotics induces decreased total pigment fund in chloroplasts and changed pigment ratio in pigment-protein complexes of photosynthetic membranes.

Гербициды, применяемые в земледелии для борьбы с сорной растительностью, поступают также в культурные растения, накапливаются в почве и атмосфере. Они могут быть одинаково фитотоксичны как для сорных, так и для культурных растений. Попавшие в природную среду гербициды разрушаются как абиотическим, так и биотическим путем. Превращение гербицидов осуществляется за счет фотохимических, окислительно-восстановительных реакций и гидролиза [1]. В результате этого в растении образуются соединения с меньшей токсичностью. Инактивация 2,4-Д сопровождается как разрушением молекул гербицида, так и связыванием их с метаболитами растений до образования нефитотоксичных соединений [2].

2,4-Д—препарат системного действия – проникает в растения через корни и листья, передвигается по проводящим системам во все органы и ткани, где некоторая часть ее может превращаться в нетоксические для растения соединения, но некоторая часть оказывает ингибирующее действие на ряд биохимических реакций растения. В частности, установлено, что 2,4-Д разобщающе действует на процесс окислительного фосфорилирования митохондрий [3], нарушает азотный и белковый обмен [4]. Под действием данного препарата может изменяться активность ферментов [5], происходит гидролитический распад крахмала и белков, ингибируются процессы синтеза [6]. Чувствительность растений к 2,4-Д зависит от видовых особенностей, фазы развития и способов применения данного препарата. Многие стороны действия 2,4-Д как ксенобиотика на растения, начиная с его поступления в растительные ткани, транспорта и детоксикации, изучены детально. Однако недостаточно исследовано влияние данного препарата на фотосинтетические системы, от которых в значительной степени зависит активность основных метаболических процессов, обеспечивающих продуктивность растений.

В связи с этим исследовалось влияние 2,4-Д на формирование и состояние пигментных систем, оцениваемых по ряду показателей с учетом того факта, что ксенобиотик гербицидной природы может вызывать серьез-

ные нарушения также в метаболизме фотосинтетических пигментов и у культурных растений, для которых применяется данный препарат.

Материал и методика

В качестве объекта исследования использовали яровой ячмень (сорт Зазерский 85), который выращивали в лабораторных условиях. Анализы проводили на ранних этапах роста и развития, так как однодольные и двудольные растения более чувствительны к действию 2,4-Д в момент прорастания и в начальный период роста. В среду питания вносили ксенобиотик гербицида 2,4-Д в концентрации 20 мг/л при наличии контроля (без внесения 2,4-Д). Анализы проводили через 24, 48 и 72 ч после обработки растений ксенобиотиком.

Формирование и состояние пигментной системы оценивали по ряду показателей: содержанию пигментов [7], их распределению в пигмент-белковых комплексах хлоропластов [8], активности хлорофиллазы (хлорофиллидо-гидролазы хлорофиллов, КФ 3.1.1.14), характеру связи хлорофиллов с белками в фотосинтетических мембранах [9], содержанию белков в хлоропластах [10].

Повторность анализов 3–5-кратная. Установленные различия по показателям статистически достоверны.

Результаты и их обсуждение

В качестве одного из показателей уровня токсичности ксенобиотика гербицида 2,4-Д использовали оценку общего фонда фотосинтетических пигментов в хлоропластах в зависимости от времени воздействия препарата. Как показывают данные (табл. 1), при концентрации 2,4-Д 20 мг/л уже после 24 ч воздействия содержание хлорофилла *a* составляет 66,5, а хлорофилла *b* – 60,3 % по сравнению с контролем. Это свидетельствует о значительном уменьшении общего фонда основных фотосинтетических пигментов, выполняющих важную физиологическую функцию у растений. Аналогичная закономерность наблюдалась и при увеличении времени воздействия данного препарата (48 и 72 ч).

Таблица 1

Содержание фотосинтетических пигментов в листьях растений ячменя при действии 2,4-Д, мг/г сырой массы

Вариант опыта	Время воздействия, ч	Хлорофилл			Каротиноиды	Каротиноиды+ хлорофилл <i>b</i>
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a+b</i>		
Контроль 2,4-Д	24	0,706±0,005	0,335±0,015	1,041	0,165±0,007	0,500
	48	0,470±0,015	0,202±0,010	0,672	0,132±0,005	0,334
Контроль 2,4-Д	48	0,805±0,018	0,409±0,012	1,214	0,138±0,005	0,547
	72	0,539±0,007	0,249±0,008	0,778	0,115±0,003	0,364
Контроль 2,4-Д	72	0,900±0,012	0,429±0,010	1,329	0,125±0,006	0,554
	72	0,524±0,023	0,294±0,013	0,818	0,096±0,004	0,390

Токсичность ксенобиотика гербицидной природы проявляется и на содержании вспомогательных пигментов – каротиноидов. Уровень их содержания в растениях, обработанных 2,4-Д, значительно ниже, чем в листьях контрольных растений (см. табл. 1).

Снижение содержания хлорофилла может быть связано с различными нарушениями в структуре и функции фотосинтетического аппарата, в том числе и с изменениями активности хлорофиллазы, осуществляющей присоединение фитола к хлорофиллиду и обратную реакцию. Как показывают данные (табл. 2), активность хлорофиллазы уменьшается в опытных растениях по сравнению с контролем. При 24 ч действия препарата активность хлорофиллазы в опытных растениях составляла 68 % по отношению к контролю. Уменьшение активности данного фермента особенно четко проявляется при 72 ч воздействия препарата в данной концентрации. Активность хлорофиллазы снижена в 3 раза по сравнению с контролем. Это дает возможность считать, что снижение содержания хлорофилла может быть связано не только с его разрушением или прекращением биосинтеза, но и с уменьшением активности хлорофиллазы, работающей на заключительных этапах биосинтеза хлорофилла.

Таблица 2

**Прочность связи хлорофилла с белками (%), активность хлорофиллазы (%)
и количество белков (мкг/мл суспензии хлоропластов)
в листьях ячменя при действии 2,4-Д**

Вариант опыта	Время воздействия, ч	Хлорофилл			Активность хлорофиллазы	Количество белков
		а	в	а+в		
Контроль 2,4-Д	24	81,0±0,15	87,0±0,19	92	9,2	17,0±0,04
	24	50,0±0,20	0,57±0,12	60	6,3	28,1±0,07
Контроль 2,4-Д	48	78,0±0,18	90,0±0,13	96	9,6	20,3±0,05
	48	65,0±0,16	77,0±0,14	73	5,7	60,4±0,12
Контроль 2,4-Д	72	81,0±0,13	80,0±0,18	81	15,0	22,0±0,04
	72	54,0±0,29	64,0±0,16	69	4,4	30,2±0,09

Снижение содержания основных фотосинтетических пигментов под влиянием ксенобиотика может быть обусловлено изменением состояния хлорофилла с белками в пигмент-белковых комплексах фотосинтетических мембран. Об этом свидетельствуют данные о степени прочности связи хлорофилла с белками при извлечении пигмента растворителями различной природы. Прочность связи хлорофилла а и хлорофилла в с белками изменяется у растений под действием 2,4-Д по сравнению с контрольными (см. табл. 2). Наблюдается уменьшение прочности связи хлорофилла с белками в пигмент-белковых комплексах мембран хлоропластов, что может вызвать существенные нарушения в структуре хлоропласта, приводящие к дезагрегации тилакоидов фотосинтетических мембран.

Нарушение прочности связи хлорофилла с белками может изменять фонд белков в хлоропластах в связи с возможным нарушением пигмент-белковых комплексов. Полученные нами данные (см. табл. 2) показывают, что количество белков в хлоропластах растений, обработанных ксенобиотиком, возрастает в три раза при 48 ч действия 2,4-Д по сравнению с контролем. После 72 ч действия препарата содержание белков в опытных растениях остается также выше контроля. Увеличение содержания белков в хлоропластах при действии 2,4-Д может быть вызвано разрушением пигмент-белковых комплексов из-за недостатка хлорофилла, существенное снижение которого наблюдается именно при действии данной концентрации ксенобиотика и предшествует снижению количества белков.

Таблица 3

**Содержание и соотношение хлорофилла в реакционных центрах (РЦ)
и светособирающих комплексах (ССК) в листьях растений ячменя при действии 2,4-Д, мг/г
сырой массы**

Вариант опыта	Время воздействия, ч	Хлорофилл а		Хлорофилл в ССК	Хлорофилл а+в ССК	Хлорофилл ССК / Хлорофилл РЦ
		РЦ	ССК			
Контроль 2,4-Д	24	0,304	0,402	0,335	0,737	2,42
	24	0,228	0,242	0,202	0,444	1,94
Контроль 2,4-Д	48	0,314	0,491	0,409	0,900	2,86
	48	0,240	0,229	0,249	0,538	2,24
Контроль 2,4-Д	72	0,385	0,515	0,429	0,944	2,45
	72	0,171	0,353	0,294	0,647	3,78

Нарушения в пигмент-белковых комплексах фотосинтетических мембран, связанные с изменением как содержания пигментов, так и белков, вызывали изменения как количества, так и соотношения хлорофиллов а и в в реакционных центрах и светособирающих комплексах фотосистем. Данные, представленные в табл. 3, показывают, что содержание хлорофилла в комплексах изменялось при действии 2,4-Д в концентрации 20 мг/л по сравнению с контролем. Степень изменений определялась временем воздействия препарата. Снижение содержания хлорофилла а в реакционных центрах по сравнению с контролем составляло 44–75 %, а содержание хлорофилла а в светособирающем комплексе 61–69 %. У растений, выращенных с применением ксенобиотика, в два раза снижается содержание хлорофилла а+в в светособирающих комплексах по сравнению с контрольными растениями (см. табл. 3). Поступление в растение ксенобиотика гербицидной природы влияет также на распределение хлорофилла в пигмент-белковых комплексах

сах, о чем свидетельствуют данные, характеризующие отношение хлорофилл светособирающих комплексов / хлорофилл реакционных центров.

Проведенные исследования позволяют считать, что токсичность ксенобиотика гербицидной природы 2,4-Д проявляется прежде всего на общем фоне фотосинтетических пигментов. Происходит перестройка пигментного аппарата, приводящая к изменению распределения и соотношения хлорофилла в основных функциональных пигмент-белковых комплексах фотосинтетических мембран.

1. Фелленберг Г. // Введение в экологическую химию. М., 1997. С. 190.
2. Некоторые вопросы механизма действия гербицидов на растения. М., 1977. С. 10.
3. Протасов Н. И. Гербициды в интенсивном земледелии. Мн, 1988.
4. Жирмунская Н. М., Маркина А. Г. // Физиология растений. 1975. Т. 22. Вып. 5. С. 1072
5. Кравченко Н. С. Экологизация применения гербицидов в интенсивном земледелии Мн., 1991. С.173.
6. Хубутя Р. А., Угулава Н. А., Твалчрелидзе Э. В. // Механизм действия гербицидов и синтетических регуляторов роста растений и их судьба в биосфере. Пуцзино, 1975. С.114.
7. Шлык А. А. // Биохимические методы в физиологии растений. М., 1971. С.154.
8. Рубин А. Б., Венедиктов Н. С., Кренделева Т. Е. и др. // Фотосинтез и продукционный процесс. М., 1988. С.29.
9. Специальный практикум по биохимии и физиологии растений. Калининград, 1981. С.27.
10. Техника биохимического исследования субклеточных структур и биополимеров. Мн., 1977. С.74

Поступила в редакцию 05.01.99

УДК 597:556.55 (476)

Л.Д.БУРКО, В.Б.ПЕТУХОВ, Л.П.ШКЛЯРОВ

ХАРАКТЕРИСТИКА ИХТИОФАУНЫ ВИЛЕЙСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА И ОСОБЕННОСТИ ЕЕ ФОРМИРОВАНИЯ

The characteristic of Vileika water reservoir' fishfauna (Neman' river bassin) including fish species list and faunistic complexes is presented. The peculiarities of the reservoir' fishfauna formation are discussed.

Создание на р. Вилия (бассейн р. Неман) в 1973–1975 гг. Вилейского водохранилища связано со строительством Вилейско-Минской водной системы, предназначенной для водоснабжения г. Минска. Масштабное для территории Беларуси гидротехническое строительство повлекло за собой трансформацию значительных по площади естественных биотопов в бассейне р. Вилия, которая оказала влияние на динамику ихтиофауны реки, многих ее притоков (реки Илья, Косутка, Орпа, Сервечь и др.), многочисленных малых речек и ручьев. В то же время строительство водохранилища – самого крупного искусственного водоема на территории Беларуси – создало предпосылки для его рыбохозяйственного использования. Вилейское водохранилище представляет собой внутренний водоем, сочетающий особенности рек, озер и прудов, что обусловлено наличием в нем четырех зон – приплотинной (озеровидной), срединной (переходной), верхней (речной) и зоны больших и малых заливов [1].

Сооружение крупных водохранилищ – континентальных водоемов с замедленным водообменом – поставило ряд задач в области гидробиологии, в том числе экологии рыб. Условия существования в них гидробионтов определяются не только факторами, характерными для естественных водоемов (географическая зональность, морфологические особенности и т.п.), но и рядом других факторов, прежде всего уровнем режимом. Вилейское водохранилище – водоем с сезонным регулированием стока и высокой амплитудой колебаний уровня воды, причем его рыбохозяйственное использование является лишь дополнительной формой эксплуатации. Водный режим водохранилища, как наиболее желательный для основного направления его эксплуатации, оказывается не всегда благоприятным для оби-

тающих в нем рыб и для целей рыбного хозяйства. Из специфических требований, которые предъявляются рыбным хозяйством при строительстве гидротехнических сооружений, основными являются поддержание постоянного уровня воды, особенно в период нереста рыб и развития молоди, а также сооружение рыбоходов. в первую очередь на тех реках (к их числу принадлежит и р. Вилия), в которых обитают ценные проходные и полупроходные, а также редкие и находящиеся под угрозой исчезновения виды рыб.

Крупный приток Немана р. Вилия имеет длину 498 км, из которых 264 км в границах Беларуси. Фрагментарные сведения о составе ее ихтиофауны [2, 3] относятся к периоду до ее зарегулирования в связи со строительством Вилейского водохранилища и каналов на большинстве ее притоков. Сведения же о современном составе ихтиофауны Вилии и ее притоков, а также Вилейского водохранилища до настоящего времени отсутствуют.

Ихтиологические исследования, проведенные преподавателями и студентами кафедры зоологии Белгосуниверситета при участии сотрудников Института зоологии НАН Беларуси и при содействии Комитета рыбоохраны при Министерстве природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь, позволили в известной степени восполнить этот пробел. Целью данной статьи – первой из серии запланированных публикаций – является характеристика ихтиофауны Вилейского водохранилища и особенностей ее формирования.

Материал и методика

Материал для настоящей работы собран в течение 1975–1996 гг. Отлов рыб проводили различными орудиями (мелкоячеистые неводы, ставные сети, крючковые снасти) по всей акватории водохранилища и в приустьевых участках рек (Илья, Сервечь, Орпа, Косутка) и ручьев, впадающих в водохранилище. В течение периода исследований проведено более 1000 анализов уловов рыболовов-любителей и 44 анализа промысловых уловов рыболовецкой бригады кооператива "Волна". Всего исследовано и определено более 1500 экз. рыб. Определение рыб проводили по определителю [4]. Названия видов и надвидовых таксонов приведены в соответствии со списком [5], анализ состава фаунистических комплексов рыб – в соответствии с классификацией [6].

В сборе материалов участвовали студенты Э.В. Бадылевич, В.Н. Дуброва, А.В. Лещенко и В.Е. Яриго, за что авторы выражают им благодарность.

Результаты и их обсуждение

Ранее для бассейна р. Неман на территории Беларуси отмечено 33 вида речной и 26 видов озерной ихтиофауны [3]. Принимая во внимание тот факт, что р. Вилия на всем протяжении в границах Беларуси характеризуется значительным разнообразием биотопов, можно полагать, что не все отмеченные для водоемов бассейна р. Неман виды рыб встречались на зарегулированном в результате гидротехнического строительства участке р. Вилия и могли войти в состав ихтиофауны Вилейского водохранилища.

Современная ихтиофауна водохранилища сформировалась главным образом за счет туводных рыб, обитавших в р. Вилия и ее притоках до начала его строительства и зарегулирования стока реки, а также проведения рыбоводно-акклиматизационных мероприятий (зарыбления) и в настоящее время насчитывает 27 видов рыб, относящихся к восьми семействам (таблица).

Систематический анализ ихтиофауны показал, что в водохранилище доминируют представители семейства карповых (17 видов), семейство окуневых представлено тремя видами, в то время как остальные шесть семейств представлены лишь одним–двумя видами (рис. 1). Из видов рыб, отмеченных для рек Неман и Вилия ранее [2, 3], в Вилейском водохранилище отсутствуют форель ручьевая *Salmo trutta morpha fario* (сем. лососевые – Salmonidae), обыкновенный, или европейский, хариус *Thymallus thymallus* (сем. хариусовые – Thymallidae), угорь речной, или европейский, Ап-

guilla anguilla (сем. пресноводные угри – Anguillidae), рыбец, или сырть Vimba vimba, подуст Chondrostoma nasus и усач Barbus barbus (сем. карповые – Cyprinidae). В то же время в водохранилище встречаются сазан и азиатско-европейский, или серебряный, карась (сем. карповые) – объекты прудового рыбоводства, вселенные в водоем в результате проведения рыбоводно-акклиматизационных мероприятий.

Видовой состав рыб Вилейского водохранилища

Семейство	Вид	Фаунистический комплекс
Щуковые – Esocidae	Обыкновенная щука – <i>Esox lucius</i>	Бореальный равнинный
Карповые – Cyprinidae	Лещ – <i>Abramis brama</i>	Понтокаспийский пресноводный
	Быстрянка – <i>Alburnoides bipunctatus</i>	- // -
	Уклейка – <i>Alburnus alburnus</i>	- // -
	Жерех – <i>Aspius aspius</i>	- // -
	Густера – <i>Blicca bjoerkna</i>	- // -
	Азиатско-европейский карась – <i>Carassius auratus</i>	Бореальный равнинный
	Обыкновенный карась – <i>Carassius carassius</i>	- // -
	Сазан, или обыкновенный карп – <i>Cyprinus carpio</i>	Древний верхнетретичный
	Обыкновенный пескарь – <i>Gobio gobio</i>	Бореальный равнинный
	Обыкновенная верховка – <i>Leucaspis delineatus</i>	Понтокаспийский пресноводный
	Голавль – <i>Leuciscus cephalus</i>	Бореальный равнинный
	Язь – <i>Leuciscus idus</i>	- // -
	Обыкновенный елец – <i>Leuciscus leuciscus</i>	- // -
	Обыкновенный горчак – <i>Rhodeus sericeus</i>	Древний верхнетретичный
Плотва – <i>Rutilus rutilus</i>	Бореальный равнинный	
Касноперка – <i>Scardinius erythrophthalmus</i>	Понтокаспийский пресноводный	
Линь – <i>Tinca tinca</i>	Бореальный равнинный	
Балиторевые – Balitoridae	Усатый голец – <i>Barbatua barbata</i>	Бореальный предгорный
Вьюновые – Cobitidae	Вьюн – <i>Misgurnus fossilis</i>	Древний верхнетретичный
	Обыкновенная щиповка – <i>Cobitis taenia</i>	Бореальный равнинный
Налимовые – Lotidae	Налим – <i>Lota lota</i>	Арктический пресноводный
Колюшковые – Gasterosteidae	Трехиглая колюшка – <i>Gasterosteus aculeatus</i>	Арктический морской
Окуновые – Percidae	Обыкновенный ёрш – <i>Gymnocephalus cernuus</i>	Бореальный равнинный
	Речной окунь – <i>Perca fluviatilis</i>	- // -
	Обыкновенный судак – <i>Stizostedion lucioperca</i>	Древний верхнетретичный
	Обыкновенный подкаменщик – <i>Cottus gobio</i>	Бореальный предгорный

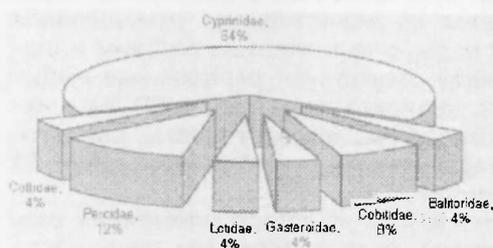


Рис. 1. Семейства рыб и их доля в ихтиофауне Вилейского водохранилища

Отсутствие в водохранилище форели, хариуса, подуста и усача связано прежде всего с отсутствием (трансформацией) типичных для этих видов рыб биотопов и условий для размножения, угря – с невозможностью естественного захода его молоди в реки бассейна Балтийского моря, в том числе в р. Вилия, а также с тем, что реки Нарочанка, Страча и другие, по которым осуществляется скат взрослых

рыб из нагульных водоемов (озера Нарочанской группы и другие), впадают в р. Вилия ниже плотины водохранилища. Основной же причиной отсутствия в водохранилище рыба – полупроходной рыбы – связано с отсутствием в плотине рыбохода, а также ограниченное распространение названных видов рыб как в водоемах Беларуси, так и в водоемах бассейна р. Неман, невысокую численность их популяций. Указанные причины послужили основанием для включения форели, хариуса, усача и рыба в “Красную книгу Республики Беларусь” (1993 г.) [7].

Негативные тенденции в динамике популяций рыб с невысокой степенью экологической пластичности (прежде всего в отношении биотопической приуроченности) наряду с процессами трансформации в дальнейшем их типичных биотопов могут привести к выпадению из состава ихтиофауны водохранилища видов, охраняемых в рамках Бернской конвенции [8], к числу которых, кроме хариуса и подуста, относятся жерех, быстрянка, верховка, горчак, щиповка и вьюн.

Современная ихтиофауна Вилейского водохранилища включает виды, относящиеся к шести фаунистическим комплексам – группам видов, связанных общностью своего географического происхождения, т.е. развитием в одной географической зоне (в понимании Л.С. Берга), к условиям которой виды, слагающие комплекс, и приспособлены. Анализ состава ихтиофауны на основе теории фаунистических комплексов [6] представляет интерес потому, что слагающие тот или иной фаунистический комплекс виды характеризуются рядом общих закономерностей развития (адаптацией к изменившимся в связи с гидротехническим строительством условиям среды, характером пищевых взаимоотношений, особенностями экологии размножения, типом динамики стада и т.д.), а отношения видов – острой конкурентностью (пищевые взаимоотношения, биотопическое распределение и т.д.).

Основу ихтиофауны Вилейского водохранилища составляют представители бореального равнинного комплекса (12 видов). В составе ихтиофауны водохранилища значительное место занимают также представители понтокаспийского пресноводного (7 видов) и древнего верхнетретичного (4 вида) комплексов, тогда как остальные фаунистические комплексы (арктический пресноводный, арктический морской и бореальный предгорный) представлены одним-двумя видами рыб (рис. 2). Следует отметить, что в состав указанных

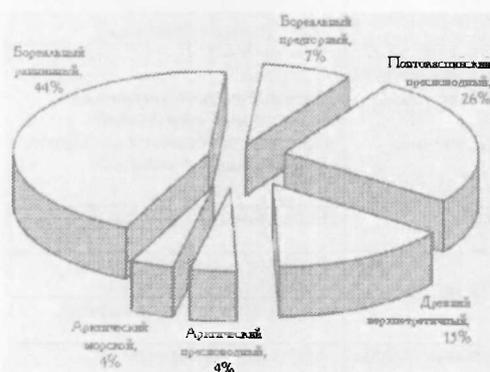


Рис. 2. Состав и доля фаунистических комплексов рыб в ихтиофауне Вилейского водохранилища

фаунистических комплексов входят виды, принадлежащие к различным экологическим группам рыб по образу их жизни, экологии размножения и характеру питания, что обеспечивает адаптацию различных представителей ихтиофауны к условиям обитания, отличающихся в различных зонах Вилейского водохранилища. Так, в связи со значительным уменьшением водо- и газообмена, скорости течения воды, с увеличением глубины и ширины акваторий в водохранилище вообще отсутствуют реофильные рыбостенобионты (форель, хариус, подуст), невелика доля (менее 20 %) в ихтиофауне других реофильных видов (быстрянка, жерех, голавль, елец, голец). в то время как ее состав характеризуется большей долей (более 80 %) видов озерно-речного и озерного комплексов.

Формирование ихтиофауны водохранилища является элементом становления биологического режима водоема, представляющим лишь часть многостороннего процесса формирования и развития водохранилища как особой формы антропогенного (трансформированного) ландшафта. В Вилейском водохранилище, относящемся к типу равнинных, в связи с замедленным стоком наиболее благоприятные условия создались для рыб озерного комплекса, которые и составляют основу ихтиофауны водоема. На отдельных участках, где сохранилась проточность, близкая к речной, рыбы речного, и особенно озерно-речного, комплекса успешно адаптировались к новым, изменившимся условиям обитания.

Создание водохранилища на р. Вилия, которая была охарактеризована [3] как полностью непригодная в рыбохозяйственном отношении, обусловило наличие в водоеме комплекса условий для обитания и воспроизводства

ряда видов, относящихся к промысловым. Из 27 видов обитающих в нем рыб объектами промысла могут являться 15 видов (55 % состава ихтиофауны). В их числе например, такие ценные виды, как судак, щука, лещ, язь, налим, а также малоценные виды – окунь, плотва, густера, относящиеся к промысловым видам ввиду достижения ими высокой численности. Остальные 12 видов, или 45 %, ввиду малых размеров (массы) и невысокой численности составляют непромысловую часть ихтиофауны водохранилища, играя при этом определенную, часто значительную, роль в круговороте вещества и энергии в экосистеме водоема. На основании видового состава рыб и доминирующих объектов промысла в соответствии с рыбохозяйственной классификацией водоемов Беларуси [9] Вилейское водохранилище можно отнести к водоемам лещево-судачьего типа.

Таким образом, современная ихтиофауна Вилейского водохранилища характеризуется достаточно большим видовым разнообразием, что обусловлено видовым составом исходного рыбного населения р. Вилия и притоков водоемов, а особенности ее формирования связаны с рыбоводно-мелиоративными мероприятиями, наличием в водохранилище разнообразных биотопов, а также комплексом условий, необходимых для успешного естественного воспроизводства различных видов рыб.

1. Широков В. М., Лопух П. С. Вилейское водохранилище. Мн., 1989
2. Жуков П. И. Рыбы бассейна Немана. Мн., 1958.
3. Он же. Рыбы Белоруссии. Мн., 1965.
4. Веселов Е. А. Определитель пресноводных рыб фауны СССР. М., 1977.
5. Гешетников Ю. С., Богущая Н. Г., Васильева Е. Д. и др. // *Вопр. ихтиологии*. 1977. Т. 37. № 6. С. 723.
6. Никольский Г. В. Очерки по общим вопросам ихтиологии. М., 1953
7. Чырвоная кніга Рэспублікі Беларусь: Рэдкія і тыя, што знаходзяцца пад пагрозай знікнення віды жывёл і раслін. Мн., 1993.
8. Convention on the conservation of European wildlife and natural habitats: Council of Europe. Bern, 19 September 1979. App. I.
9. Костоусов В. Г., Федоров В. А., Копылова Т. В. и др. Система рационального рыбохозяйственного использования водоемов Беларуси Мн., 1997.

Поступила в редакцию 15.03.99.

УДК 591.9 + 598.2 (476)

В.В ГРИЧИК

ЗОНЫ КОНТАКТА И ИНТЕРГРАДАЦИИ ПОДВИДОВ ПТИЦ НА ТЕРРИТОРИИ БЕЛАРУСИ. 1. ХОРОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Review of 23 bird species (excluding transit migrants and accidental visitors) represented in Belarus by more than one subspecies. Short descriptions of range limits, contact and intergradation zones for different races.

Не менее 23 гнездящихся видов орнитофауны Беларуси представлены на ее территории таксономически дифференцированными популяциями. Изучение морфологических и генетических характеристик этих популяций, а также их ареалов представляет интерес для реконструкции фауногенеза, выяснения ряда аспектов популяционной биологии и решения практических проблем сохранения биоразнообразия. При наличии достоверной и надежно документированной информации о фенотипических характеристиках и ареалах внутривидовых форм в перспективе возможна фиксация их конкретных изменений, что может дать интересный материал для исследования процессов и механизмов микроэволюции.

Целью первой части настоящего обзора является общий анализ хорологии внутривидовых форм в орнитофауне Беларуси; ее объяснению в рамках общей картины фауногенеза будет посвящена вторая часть публикации.

Материал и методика

Географическая изменчивость птиц Беларуси изучается автором с 1989 г. Кроме собственных сборов (воробьинообразные и дятловые) обработаны коллекционные фонды Зоологического музея БГУ, а по ряду видов также Зоологического музея МГУ, Зоологического института РАН, Государственного музея природы и экологии РБ. Проанализирована литература по таксономии и изменчивости европейских птиц. При работе с музейным материалом принимались во внимание все таксономически значимые для каждого вида признаки, фиксировались стандартные промеры. Для некоторых видов (желтая трясогузка, галка, обыкновенная овсянка) предприняты попытки феногеографического анализа.

Однако проведенные исследования позволили выяснить реальную картину изменчивости далеко не во всех случаях (в первую очередь из-за недостатка коллекционных материалов). Поэтому в приведенном обзоре приходилось иногда полностью полагаться на утверждение авторов ревизий, что всегда отмечалось в комментариях, или же руководствоваться общей картиной распространения подвидов внутри видового ареала. В свою очередь, по ряду видов наша интерпретация изменчивости отличается от сложившихся до сих пор представлений или же существенно их уточняет. Детализированное изложение результатов исследования в этих случаях будет публиковаться отдельно.

Результаты и их обсуждение

Канюк (*Buteo buteo* L.): Факт обитания на территории Беларуси как восточного (*B.b. vulpinus* Gloger, 1833), так и западного (*B.b. buteo* L., 1758) подвидов канюка установлен давно [1–3]. Однако реальный характер их взаимоотношений совершенно неясен. Популяции западных районов, в частности Беловежской пушчи, характеризуются сочетанием обеих форм; однако особый контекст здесь привносят сведения о частичном биотопическом викариате *B.b. buteo* и *B.b. vulpinus*. Полное выяснение вопроса представляет сложную задачу, неразрешимую без сбора и исследования серийного материала по гнездящимся птицам.

Тетеревиатник (*Accipiter gentilis* L.): Объективный таксономический анализ популяций, населяющих территорию Беларуси, на сегодняшний день невозможен по следующим причинам: 1) крайняя фрагментарность коллекционных материалов по гнездящимся взрослым особям (в коллекциях преобладают молодые и осенне-зимние птицы, с высокой долей вероятности относящиеся к более северным популяциям); 2) отсутствие в литературе сведений, отражающих объективную картину изменчивости вида в восточноевропейской части ареала, следствием чего является противоречивая оценка разными авторами средневропейской формы *gallinarum* Brehm, 1831, более мелкой по отношению к номинативному подвиду *A.g. gentilis* L., 1758.

Проведенное Б.З.Голодушко [2] исследование узколокальной выборки (93 экземпляра разного возраста и времени добычи) из Беловежской пушчи позволило сделать вывод, что здесь обитает «смешанная популяция ястребов *Accipiter gentilis gentilis* L., *Accipiter gentilis gallinarum* Brehm, причем преобладают признаки средневропейского подвида». Если принять эту точку зрения, можно думать, что такие популяции населяют запад и, возможно, юг Беларуси.

Предположение о более мелких размерах западно- и южно-белорусских ястребов косвенно подтверждается и анализом оологического материала, что видно из представленной подборки:

Популяции	Средние размеры яиц	n	Источник информации
<i>A. g. gentilis</i>	59,32 x 44,97	87	[4]
Витебская обл.	59,80 x 45,60	34	[5]
Брестская и Гомельская обл.	56,32 x 45,05	24	данные автора
<i>A. g. gallinarum</i>	56,87 x 44,49	161	[4]

Однако полное выяснение картины географических различий белорусских тетеревиатников возможно только после детальной ревизии изменчивости вида во всей восточноевропейской части ареала.

Глухарь (*Tetrao urogallus* L.): Глухари западной части Беларуси (Гродненской и запада Брестской обл.) характеризуются относительно темной окраской самцов и слабым развитием у них белого цвета на брюхе, что позволяет относить их к средневропейскому подвиду *T. u. major* Brehm, 1831 [6–8]. Крайние восточные места добычи особей этой формы – окрестности г. Воложина и Слонима и Беловежская пуца. Три самца из Столинского района (восток Брестской области) в коллекции Зоомузея БГУ, так же как и экземпляры из Пуховичского района Минской области и Березинского заповедника уже имеют относительно более светлую окраску, значительную долю белого оперения на брюхе и относятся к другому подвиду, для обозначения которого разными авторами (в зависимости от трактовки его объема) используются имена *T. u. volgensis* But., 1907 либо *T. u. pleskei* Stegm., 1926 [7, 8].

Рябчик (*Bonasa bonasia* L.): Слабая морфологическая дифференцированность популяций с преимущественно клинальным характером изменчивости на фоне высокого уровня индивидуального полиморфизма крайне осложняет установление границ подвидов рябчика в пределах восточноевропейской части его ареала. Территорию республики населяют популяции, которые характеризуются набором переходных черт между подвидами *B. b. bonasia* L., 1758, *B. b. rupestris* Brehm, 1831 и *B. b. volgensis* But., 1916 [1, 7]. В свое время для белорусских рябчиков было предложено подвидовое имя *B. b. grassmanni* Zedlitz, 1920 (terra typica – окрестности г. Слонима), авторами последующих ревизий отнесенное в синонимы. Для выявления реальных межпопуляционных отличий необходим анализ репрезентативных серий из всех областей Беларуси.

Серая куропатка (*Perdix perdix* L.): Границы ареалов номинативной формы серой куропатки *P. p. perdix* L., 1758 и подвида *P. p. lucida* Altum, 1894 трактуются противоречиво [8, 9]. По данным последнего автора, номинативная форма распространена «на восток до Днепра и Вислы», что предполагает зону контакта или интерградации на территории Беларуси. Реальная ситуация требует уточнения на репрезентативном материале.

Кулик-сорока (*Haematopus ostralegus* L.): В южной части Беларуси (бассейн рек Припять, Днепр, низовья Березины и Сожа) обитает подвид *H. o. longipes* But., 1980. В северо-западной части республики (Браславские озера), кроме того, встречаются особи, фенотипически сходные с номинативным подвидом *H. o. ostralegus* L., 1758 [10].

Зимородок (*Alcedo atthis* L.): Западная половина республики населена подвидом *A. a. ispida* L., 1758 [11]; длина крыла 8 экземпляров из этого региона 74,5–80, в среднем 76,2 мм, длина клюва 37–40, в среднем 39,6 мм. Популяции Гомельской и Могилевской областей, судя по меньшим размерам птиц (крыло 72–75, в среднем 73,3 мм, клюв 35,3–36,5, в среднем 35,7 мм, п–3), относятся к другому подвиду – *A. a. atthis* L., 1758. Коллекционные материалы с севера Беларуси отсутствуют, поэтому таксономическая принадлежность птиц этого региона остается невыясненной. Судя по общему распространению названных подвидов в Центральной и Восточной Европе [8], зона их возможного контакта должна проходить восточнее Минска в меридиональном направлении.

Зеленый дятел (*Picus viridis* L.): Таксономическая принадлежность белорусских зеленых дятлов остается спорной из-за концептуальных разногласий систематиков по поводу статуса формы *virescens* Brehm, 1831, более мелкой по отношению к нормативному подвиду *P. v. viridis* L., 1758. Высокий диапазон изменчивости местных птиц по размерным признакам позволяет говорить о переходном характере популяций [3]. Ориентация вектора изменчивости – приблизительно с запада на восток.

Большой дятел (*Dendrocopos major* L.): По признакам окраски оперения, размерам и форме клюва пестрые дятлы, населяющие территорию Беларуси, относятся к типовому подвиду *D. m. major* L., 1758, хотя и отли-

чаются несколько меньшей длиной крыла (в среднем 140,6 мм, n=31 [12], при средней для «типичных» *D. m. major* 143,4 мм, n=261 [13]). Вместе с тем, в западных и южных областях Беларуси, а в зимнее время, вероятно, по всей территории встречаются также особи, более сходные со среднеевропейским подвидом *D. m. pinetorum* Brehm (тонкий клюв, темная окраска низа). Эти факты позволяют согласиться с мнением [3, 12], что западная и южная часть Беларуси находятся в переходной зоне между двумя названными подвидами.

Белоспинный дятел (*Dendrocopos leucotos* Bechst.): Север и средние области Беларуси населяют типичные светлоокрашенные *D. l. leucotos* Bechst., 1803. Популяции белоспинных дятлов с юга республики отличаются более густым черным рисунком оперения верха и более развитыми пестринами нижней стороны [12]. Эти признаки намечают начало переходной зоны (клины) к южному, темноокрашенному подвиду *D. l. carpathicus* But., 1907; их максимального выражения (в пределах Беларуси) следует ожидать у популяций, населяющих Брестскую область, откуда, к сожалению, коллекционный материал по этому виду пока очень мал.

Малый дятел (*Dendrocopos minor* L.): Вся территория Беларуси входит в ареал типового подвида *D. m. minor* L., 1758, но в западных районах (Беловежская пуца, окрестности Слонима и Пинска) неоднократно добывались относительно более темные, некрупных размеров дятлы, подходящие под диагноз центральноевропейского подвида *D. m. hortorum* Brehm, 1831 [1, 14]. Последний подвид населяет большую часть территории Польши [15], поэтому западные области Беларуси (Гродненскую и Брестскую) можно считать зоной интерградации двух названных форм.

Трехпалый дятел (*Picooides tridactylus* L.): В свое время [16] трехпалые дятлы западных областей Беларуси были описаны в качестве самостоятельного подвида *P.t. stechovi* Sachtleben, 1920, тогда как принадлежность северобелорусских гнездовых экземпляров к типовому подвиду *P.t. tridactylus* L., 1758 не вызывает сомнения. Позже Н.А. Гладков [13] посчитал форму *stechovi* синонимом *P.t. tridactylus*, с чем, однако, не согласился А.В. Федюшин [3].

Изучение особенностей окраски оперения трехпалых дятлов из Беловежской пуцы и других районов Беларуси (материалы зоомузеев МГУ и БГУ) позволило нам прийти к заключению, что западно- и южнобелорусские птицы в достаточной степени дифференцированы от северобелорусские трехпалых дятлов. Вместе с тем вопрос об уровне их дифференциации, т. е. о целесообразности их выделения в самостоятельный подвид, не может быть окончательно решен без накопления дополнительных коллекционных материалов и прояснения некоторых вопросов о соотношении индивидуальной и возрастной изменчивости окраски у этого вида. Однако, на наш взгляд, в случае непризнания подвида *P.t. stechovi* это имя следует относить в синонимы не к типовому подвиду, а к форме *P.t. alpinus*, поскольку западнобелорусские трехпалые дятлы более близки ей по окраске оперения.

Хохлатый жаворонок (*Galerida cristata* L.): Немецкие авторы начала века [1, 14, 17], имевшие в своем распоряжении птиц с территории нынешних Брестской и Гродненской областей, находили их тождественными хохлатым жаворонкам из Германии и принадлежащими, стало быть, к типовому подвиду *G.c. cristata* L., 1758. Лишь у отдельных особей из этих мест отмечались отклонения в сторону восточноевропейской формы *G.c. tenuirostris* Brehm, 1858. А.В. Федюшин [18] первым указал на обитание в восточных областях Беларуси подвида *tenuirostris*; этот вывод подтверждается коллекционным материалом (14 взрослых особей из Гомельской и юга Могилевской обл. в фондах Зоомузеев БГУ) [11].

Желтая трясогузка (*Motacilla flava* L.): В Беларуси гнездятся два хорошо различимых подвида [3, 19]: *M.f. flava* L., 1758 по всей территории, *M.f. thunbergi* Billberg, 1828 – симпатрично с предыдущей формой на севере

и в средних областях республики. Между этими формами имеется частичный биотопический викариат.

Серый сорокопут (*Lanius excubitor* L.): В западных и центральных районах Беларуси гнездится типовой подвид *L.e.excubitor* L., 1758. В Гомельской и отчасти Могилевской области преобладают сорокопуть, в той или иной степени сходные с *L.e. homeyeri* Cabanis, 1873, хотя для окончательной оценки этих популяций пока недостаточно коллекционного материала. Совершенно загадочной остается таксономическая принадлежность серых сорокопутов севера Беларуси, популяции которых к тому же хорошо дифференцированы экологически (гнездятся только на верховых болотах [20]). К сожалению, из этого региона нет ни одного датированного коллекционного экземпляра, собранного в гнездовое время. Решение этого вопроса, возможно, связано с оценкой реального статуса популяций, в свое время описанных под именем *L.e. melanopterus* Brehm, 1860.

Галка (*Corvus monedula* L.): Хотя в литературе [3, 8] существует однозначное утверждение о принадлежности всех белорусских галок к типовому подвиду *C.m. monedula* L., 1758, ситуация, видимо, сложнее. Современные ревизии [21] подтверждают реальность восточноевропейского подвида *C. m. soemmeringii* Fischer, 1811, и популяции из Беларуси проявляют переходные признаки между этим и типовым подвидами. Решение вопроса на коллекционном материале пока затруднено по причине преобладания в музейных фондах зимующих и пролетных экземпляров. Полевые наблюдения, проведенные в период гнездования, свидетельствуют о преобладании на юге Беларуси более темноокрашенных особей со слабым развитием белесых пятен по бокам шеи, тогда как у птиц из средней (Минск) и северной частей республики белесая окраска этой части оперения значительно более выражена. Детальный морфологический анализ репрезентативных выборок гнездящихся птиц из разных частей Беларуси крайне желателен.

Сорока (*Pica pica* L.): Последние ревизии [21, 22] подтвердили сложную структурированность вида в Европе, сочетающую как клинальный, так и мозаичный типы изменчивости. На территории Беларуси встречаются особи, близкие по фенотипу к двум подвидам – *P.p. fennorum* Lonnberg, 1927 и *P.p. pica* L., 1758, а также промежуточные между ними. Недостаток коллекционных серий из разных областей пока не позволяет детально обрисовать географические закономерности распределения этих форм. Преобладание фенотипа *fennorum* предполагается в северных и восточных областях республики [3, 22].

Варакушка (*Luscinia svecica* L.): По югу Беларуси обычна, в средних областях гнездится изредка средневропейская «белозвездная» варакушка *L.s. cyanecula* Meisner, 1804. По верховым болотам Витебской области встречается на гнездовании типовой «краснозвездный» подвид *L.s. svecica* L., 1758. Кроме того, не исключена вероятность обитания в восточных областях (Могилевской, Гомельской) восточноевропейской «краснозвездной» формы *L. s. volgae* Kleinschmidt, 1907.

Пеночка-весничка (*Phylloscopus trochilus* L.): Большая часть территории Беларуси заселена восточноевропейским подвидом *Ph.t. acredula* L., 1758; однако у птиц из Брестской обл. (Ляховичский и Березовский р-ны), собранных в период гнездования, намечается некоторое отличие от экземпляров из северных и восточных областей – более яркое желтое оперение низа и более мелкие размеры. Этот факт дает основание считать весничек юго-запада Беларуси относящимися к популяциям, переходным к центральноевропейскому подвиду *Ph. t. trochilus* L., 1758. Сказанное вполне согласуется с картиной распространения этих форм в соседней Польше, где *Ph.t. acredula* гнездится лишь в области Мазурского Поозерья, а южнее и западнее проходит зона ее интерградации с *Ph.t. trochilus*, заселяющей большую часть территории страны [15]. Разумеется, географическая картина изменчивости белорусских весничек требует уточнения на большем материале.

Хохлатая синица (*Parus cristatus* L.): Хотя вся территория Беларуси относится к ареалу номинативного подвида *P.c. cristatus* L., 1758, популяции западных областей проявляют черты перехода к западной форме *P.c. mitratus* Brehm, 1831 [24].

Поползень (*Sitta europaea* L.): Высокая степень изменчивости в популяциях поползней, населяющих Беларусь и смежные территории, отмечена давно [1, 3, 12, 14], однако единой таксономической трактовки этого явления не существует. Можно говорить о широком спектре изменчивости следующих признаков:

1) окраски низа (груди и брюха) – от белой (фенотип *S.e. europaea* L., 1758) через охристо-белую (форма *sztolcmani* Domanevski, 1915), бледно-охристую (формы *homeyeri* Seebohm, 1890 и *sordida* Reichenow, 1907) до интенсивно охристой (приближающейся к западноевропейскому подвиду *S.e. caesia* Wolf, 1810, но все же не тождественной ему);

2) размеров (длины крыла и клюва);

3) окраски верха (от интенсивно голубой до бледной голубовато-серой).

Перечисленные группы признаков варьируются в определенной связи с географическим распределением, но векторы их изменчивости не всегда совпадают, а выявляемые закономерности носят статистический характер. Это затрудняет объективное выделение подвидов на основе комплекса популяций, населяющего обширную территорию между ареалами форм *S.e. europaea* и *S.e. caesia*. Кроме этого, наблюдается своеобразная связь между типом окраски и полом особей в конкретных парах. Отмечается снижение интенсивности охристой окраски низа с юго-запада на северо-восток; вектор же изменения морфометрических характеристик ориентирован скорее в западно-восточном направлении.

Обыкновенная овсянка (*Emberiza citrinella* L.): Птицы западной половины Беларуси, а также, видимо, региона Полесья принадлежат к подвиду *E.c. erythrogenys* Brehm, 1855, тогда как популяции востока, северо-востока и севера республики – к *E.c. citrinella* L., 1758 [8, 12]. Довольно узкая зона интерградации между этими подвидами проходит в направлении, близком к меридиональному, через центр Беларуси.

Тростниковая овсянка (*Emberiza schoeniclus* L.): Территория приблизительно к северу от линии Гродно – Минск – Горки населена типовым подвидом *E. sch. schoeniclus* L., 1758 с образованием широкой переходной зоны к более южной форме *E. sch. ukraineae* Zarudny, 1917, населяющей юг, юго-восток и, возможно, восток республики [3, 12].

1. Zedlitz O. // J. Ornithol. 1920. Jg. 68-69. S. 177, 50.
2. Голодушко Б.З. // Материалы 6-й Прибалтийской орнитологической конференции. Вильнюс, 1966. С. 50.
3. Федюшин А.В., Долбик М.С. Птицы Белоруссии. Мн., 1967.
4. Makatsch W. Die Eier der Vogel Europas. Leipzig, 1974. Bd. 1.
5. Ивановский В.В. // Материалы 10-й Всесоюзной орнитологической конференции. Мн., 1991. Ч.2. Кн. 1. С. 238.
6. Domaniewski J., Rydzewski W. // Acta ornithol. Musei Zool. Polonici. 1937. Vol. 2. Nr. 5. S. 63.
7. Потапов Р.Л. // Фауна СССР. Птицы. Л., 1985. Т. 3. Вып. 1. С. 1.
8. Степанян Л.С. Конспект орнитологической фауны СССР. М., 1990.
9. Потапов Р.Л. Птицы СССР: Курообразные, Журавлеобразные. Л., 1987.
10. Монгин Э.А., Никифоров М.Е., Пинчук П.В. // Гнездящиеся кулики Восточной Европы 2000. М., 1998. Т.1. С. 97.
11. Гричик В.В. // Проблемы изучения, сохранения и использования биологического разнообразия животного мира: Тез. докл. 7-й зоол. конф. Мн., 1994. С. 284.
12. Alex U. // Zool. Abhandl. Staatl. Mus. Tierk. Dresden. 1994. Bd. 48. Nr. 1. S. 139.
13. Гладков Н.А. // Птицы Советского Союза. М., 1951. Т. 1. С. 548.
14. Reichenow A. // Ornith. Monatsber. 1916. Bd. 24. Nr. 9. S. 129.
15. Tomialojc L. Ptaki Polski. Warszawa, 1990.
16. Sachtleben H. // Anz. Orn. Ges. Bayern. Bd. 1. 1920. S. 20.
17. Schlegel R. // Verh. Orn. Ges. in Bayern. Bd. 13. 1918. S. 325.
18. Федюшин А.В. // Тезисы докл. 2-й зоол. конф. БССР. Мн., 1962. С. 26.
19. Гричик В.В. // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2, 1990. Вып. 2. С. 26.
20. Ивановский В.В., Кузьменко В.Я. // Subbuteo. 1998. Т.1. № 1. С. 2124.
21. Eck S. // Zool. Abhandl. Staatl. Mus. Tierk. Dresden. 1984. Bd. 40. Nr. 1. S. 1.

22. Kelm H., Eck S. // Zool. Abhandl. Staatl. Mus. Tierk. Dresden. 1986. Bd. 42. Nr. 1. S 1
23. Птушенко Е. С. // Птицы Советского Союза. М., 1954. Т. 5. С. 725.
24. Воинственский М. А. // Там же. С. 725.

Поступила в редакцию 13.10.99.

УДК 595.762.47

Р.Л.МИНЕЦ

ВИДОВОЙ СОСТАВ И НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПОПУЛЯЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ ЖУЖЕЛИЦ РОДА *CARABUS* КРУПНЫХ МАССИВОВ НИЗИННЫХ БОЛОТ БЕЛАРУСИ

Species composition and population structure of beetles g. *Carabus* dwelling on the fens of «Zvanets» and «Dikoye» have been investigated. Six species four of which are included in the Red book of the Republic of Belarus are registered.

После крупномасштабных мелиоративных работ, проводившихся в Республике Беларусь в 60–80-е гг., площадь низинных болот мезотрофного типа сократилась в несколько раз. Крупнейшие их массивы сохранились только в юго-западной части республики. Это в первую очередь болота «Дикое» и «Званец». Целью работы, проделанной на этих болотных массивах, было изучение видового состава и популяционной структуры жесткокрылых рода *Carabus*.

Материал и методика

Для сбора жуужелиц использован стандартный метод почвенных ловушек Барбера (наполнение: 4%-й водный раствор формалина), а также его модификация – ловушки с приманочной жидкостью, состоящей из яблочного уксуса, пива и воды (в соотношении 1:1:4 соответственно) [1,2]. Поскольку явной разницы в эффективности этих двух методик в данном случае не обнаружено, данные по уловистости приведены в обобщенной форме.

Отлов жуужелиц проводился с конца мая по конец июля 1999 г. на обоих болотных массивах.

Болото «Дикое» (Брестская обл., Пружанский р-н и Гродненская обл., Свислочский р-н) – одно из крупнейших в Беларуси (7400 га) и Европе низинных болот мезотрофного типа. Преобладают низинные и переходные ассоциации – 86%, острова смешанного леса – 8, кустарники – 6%. Среди травянистой растительности доминируют ассоциации различных видов осок *Carex*, злаков *Calamagrostis*, зеленые мхи *Mosses*.

Болото «Званец» (Брестская обл., Дрогичинский р-н) – самое крупное в Беларуси (15 000 га) и Европе низинное болото мезотрофного типа с многочисленными, большей частью открытыми минеральными островами. Среди растительности доминируют различные виды осок *Carex*, тростник *Phragmites*. По площади преобладают ассоциации открытого низинного болота – 78%, луга занимают около 9 и 13% – угодья, покрытые лесами.

За указанный период отловлено 506 экземпляров жуужелиц, относящихся к шести видам рода *Carabus*. Общее число ловушко-суток на болоте «Дикое» – 14 320, на болоте «Званец» – 10 460.

Результаты и их обсуждение

1. *C. (Megodontus) violaceus* Linnaeus, 1758

Занесен в Красную книгу Республики Беларусь [3].

Обнаружен на одном из островов болотного массива «Званец». Отловлено 7 самцов и 6 самок. находка его на низинном болоте была довольно неожиданна, так как вид характерен для плакорных светлых лиственных и смешанных лесов [4]. Уловистость за учетный период составила 0,12 экземпляров на 100 ловушко-суток.

2. *C. (Hemicarabus) nitens* Linnaeus, 1758

Включен в Красную книгу Республики Беларусь [3].

Отловлен в единственном экземпляре (самка) на острове болота «Званец» в третьей декаде июня. По данным О.Р. Александровича [4], распространен на всей территории Беларуси к северу от р. Припять; однако если сопоставлять нашу находку с материалами Красной книги Республики Беларусь, можно видеть, что она отстоит примерно на 80 км южнее известных до сих пор мест обнаружения этого вида.

3. *C. (Limnocarabus) clathratus* Linnaeus, 1761

Обнаружен в первой декаде июня на обоих болотных массивах, но в уловах оказался весьма редким – на каждом из болот отловлено лишь по одному самцу.

4. *C. (s. str.) granulatus* Linnaeus, 1758

Наибольшая численность выявлена на болотном массиве «Званец»: в первой декаде июня уловистость составила 1,57 самца и 2,12 самки на 100 ловушко-суток. В последующие периоды уловистость *C. granulatus* постепенно снижалась и к концу июля составила 0,05 самца и 0,1 самки на 100 ловушко-суток. В целом, *C. granulatus* оказался обычным видом для болота «Званец».

Массив «Дикое» характеризуется, видимо, меньшей численностью данного вида – 0,05 особей на 100 ловушко-суток в первой половине июня (позже в ловушки не попадался).

5. *C. (s. str.) menetriesi* Hummel, 1827.

Занесен в Красную книгу Республики Беларусь [3].

Вид оказался обычным на обоих болотных массивах. Для болота «Дикое» пик уловистости за время сборов отмечен во второй декаде июня – 0,93 самца и 0,19 самки на 100 ловушко-суток; в то время как на болоте «Званец» наибольшая уловистость – 4,98 самца и 4,15 самки на 100 ловушко-суток – зарегистрирована в первой декаде июня. Затем уловистость на обоих массивах постепенно снижалась. Разница в соотношении полов была незначительной для болота «Званец» за весь период отлова (1 и 1,02 самцов и самок соответственно), однако в выборке из болота «Дикое» за этот же период явно доминировали самцы (3,98 и 1 соответственно).

6. *C. (Cancellocarabus) cancellatus* Illiger, 1758

Занесен в Красную книгу Республики Беларусь [3].

Отловлено незначительное количество экземпляров на двух болотных массивах. Самки доминировали над самцами на обоих болотах (4 и 1 соответственно). На болоте «Званец» отлавливался по периферии массива – на валу вдоль окаймляющего болота водорегулирующего канала.

Таким образом, видовой состав жужелиц рода *Carabus* болота «Званец» включает шесть видов, болота «Дикое» – четыре вида. Наиболее обычным, фоновым, видом на обоих болотных массивах является *C. menetriesi*. *C. granulatus* оказался достаточно часто встречаемым видом на болоте «Званец» и редким на болоте «Дикое». Виды *C. cancellatus* и *C. clathratus* встречаются редко на обоих массивах, а виды *C. violaceus* и *C. nitens* обнаружены только на болоте «Званец» и связаны с минеральными островами. Четыре из шести обнаруженных на болотах видов (*C. violaceus*, *C. nitens*, *C. cancellatus* и *C. menetriesi*) занесены в Красную книгу Республики Беларусь и имеют статус второй категории охраны, что является дополнительным аргументом в пользу необходимости сохранения этих территорий в качестве охраняемых.

1. Крыжановский О. Л. Фауна СССР. Жесткокрылые. 1983. Т.1. Вып.2. С.193.

2. Шиленков В. Г. Жужелицы рода *Carabus* L. (Coleoptera, Carabidae) Южной Сибири. 1996. С.8.

3. Чырвоная кніга Рэспублікі Беларусь. Мн., 1993.

4. Александрович О. Р. // Фауна и экология жесткокрылых Белоруссии. Мн., 1991. С.42.

Д.А. ГОНЧАРОВ

ЭНЕРГЕТИКА ПИТАНИЯ ПТЕНЦОВ ОЗЕРНОЙ ЧАЙКИ (*Larus ridibundus* L.)

The total food and energy requirements of hand-reared Black-headed Gull (*Larus ridibundus* L.) nestlings were measured.

The minimum food and energy consumption by a nestling is 3,1 g of food (Chironomidae, wet weight) and 11,6 kJ of the first day of his growth. The maximum food and energy consumption by a nestling is 136,2 g of fish and 764,0 kJ on the twenty second day of his development.

The total energy requirements of the nestlings are 2465,8 g of food (wet weight) and 13574,8 kJ during the five weeks of their growth.

Среди чайковых птиц Беларуси озерная чайка является самым массовым видом (73,4% от общей численности всех птиц этой таксономической группы [1]).

Биоценотически важной особенностью озерной чайки является ее способность образовывать крупные гнездовые поселения, что обуславливает высокую интенсивность переноса вещества и энергии в ее гнездовые станции.

Для количественной оценки этого процесса необходимо определение большой энергии, получаемой птенцами с пищей (GEI—Gross energy intake [2]), что и являлось целью данной работы.

Автор выражает глубокую благодарность кандидату биологических наук, доценту кафедры зоологии БГУ Е.С. Шалапенюк за помощь в определении беспозвоночных, входящих в состав корма птенцов озерной чайки.

Материал и методика

В 1988–1990 гг. с применением метода шейных лигатур были собраны 203 пищевые пробы птенцов озерной чайки, гнездящейся на Заславльском водохранилище в 10 км от г. Минска. Колония, насчитывающая до двух тысяч особей, располагалась на заболоченном участке.

Объектом исследования при определении величины получаемой с кормом энергии являлись три птенца озерной чайки, которые вылупились из яиц, взятых из гнезд при появлении первых трещин, в результате инкубации в экспериментальных условиях. Птенцы выращивались в условиях неволи при неограниченном кормлении в течение 35 дней.

Таблица 1

Потребление корма птенцами озерной чайки разных возрастных групп

Кормовые объекты	% от массы корма, потребляемого птенцами в возрасте, дней			
	4	5–7	8–14	15–22
Хирономиды	58,4	39,3	1,7	0
Жесткокрылые	5,7	4,1	1,3	0
Дождевые черви	7,9	11,3	1,9	4,2
Беспозвоночные других таксонов	24,4	14,3	2,7	0,5
Рыба	3,6	15,2	38,5	43,7
Пищевые отбросы	0	15,8	53,9	51,6

Исследования, проведенные в предшествующие годы [3], показали, что в первые дни жизни птенцы озерной чайки выкармливаются главным образом ручейниками и хирономидами. Отсутствие твердых покровов, вероятно, обеспечивает наилучшее усвоение этой пищи птенцами. В нашей

работе [4] отмечено преобладание хирономид в корме птенцов младшего возраста (табл. 1). Поэтому при проведении опыта в течение первых четырех дней развития птенцы выкармливались личинками хирономид. Птенцы в возрасте старше четырех дней получали рыбные корма в соответствии с апробированными методиками [5–7].

Для вычисления количества энергии, получаемой птенцами с пищей, использовались таблицы удельной калорийности кормовых объектов [8].

Результаты исследования

При исследовании пищевых проб было выделено шесть основных групп кормов. Содержащаяся в них энергия образует GEI птенцов озерной чайки.

1. Хирономиды (*Chironomidae*).

2. Жесткокрылые (*Carabidae*—*Carabus* sp., *C. nemoralis* Mull., *Elaphrus riparius* L.; *Dytiscidae*—*Dytiscus* sp., *Gaurodytes* sp., *Rhantus exoletus* Forst., *Acilius* sp.; *Hydrophilidae*, *Silpha obscura* L., *S. carinata* Hbst., *Elateridae*, *Byturus tomentosus* F., *Cassida nebulosa* L., *Donacia simplex* F., *D. crassipes* F., *Phyllopertha horticola* L., *Aphodius luridus* F., *Melolontha melolontha* L).

3. Беспозвоночные других таксонов (*Coenagrionidae*, *Ephemeroptera*, *Plecoptera*, *Tettigoniidae*, *Acrididae*, *Pentatomidae*, *Gerris lacustris* L., *Notonecta glauca* L., *Sigara striata* L., *Tipulidae*, *Limoniidae*, *Culicidae*, *Ephydridae*, *Bibionidae*, *Stratiomyidae*, *Asilidae*, *Empididae*, *Eristalis* sp., *Tachinidae*, *Polistes* sp., *Formicidae*, *Trichoptera*, *Pyralidae*, *Aranei*, *Asellus aquaticus* Linne).

4. Дождевые черви (*Lumbricidae*).

5. Рыба (*Rutilus rutilus* (L.), *Perca fluviatilis* L., *Gasterosteus aculeatus* L.).

6. Пищевые отбросы.

В пищевых пробах птенцов обнаружены представители 52 таксонов.

Опубликованные нами ранее данные [9] были дополнены, пересмотрены и сейчас представлены в окончательном варианте. Выявлены изменения, происходящие по мере роста птенцов, в весовом соотношении компонентов потребляемой ими пищи (см. табл. 1), а также изменения величины энергии, получаемой с разными видами корма (табл. 2).

Таблица 2
Получение энергии с кормом птенцами озерной чайки

Кормовые объекты	% от GEI, получаемой птенцами в возрасте, дней			
	4	5-7	8-14	15-22
Хирономиды	46,6	28,3	0,8	0
Жесткокрылые	9,9	7,6	1,0	0
Дождевые черви	5,1	9,2	1,0	1,0
Беспозвоночные других таксонов	33,7	20,7	1,4	0,2
Рыба	4,7	15,8	23,1	23,3
Пищевые отбросы	0	18,4	72,7	75,5

По содержащимся в литературе данным [10], птенец озерной чайки получает в сутки 100–150 г корма, а суточная потребность в энергии у птенцов 1–5-дневного возраста составляет 150 кДж [11].

Далее приводятся средние величины потребления птенцами кор-

ма и содержащейся в нем энергии, полученные при проведении опыта.

Суточное потребление корма птенцами однодневного возраста составило 10,8 г (сырой вес), содержащаяся в нем энергия равнялась 41,0 кДж. Птенцы, достигшие возраста одной недели, съедали в течение суток 36,6 г корма, получая при этом 205,4 кДж. У птенцов двухнедельного возраста суточное потребление корма возросло до 68,9 г, а GEI – до 386,3 кДж; трехнедельного – 102,2 г и GEI – до 573,3 кДж соответственно. У птенцов в возрасте четырех недель отмечено уменьшение суточного потребления корма до 85,4 г, GEI составила 479,3 кДж, что связано с общеизвестным фактом замедления скорости роста тела [12]. Зарегистрировано дальнейшее сокращение количества съеденного в течение суток корма и полученной с ним энергии пятинедельными птенцами, которое составило соответственно 79,7 г и 447,1 кДж.

Потребление корма (в % к массе тела) достигало: 51,4 % – у однодневных птенцов, 60,7 – у птенцов в возрасте одной недели, затем оно снижалось, составляя 57,1 – у двухнедельных, 48,9 – трехнедельных, 30,4 – четырехнедельных и 33 % – у пятинедельных птенцов.

Минимальная величина суточного потребления корма (3,1 г) и содержащейся в нем энергии GEI (11,6 кДж) отмечены у однодневного птенца; максимальная – 136,2 г и 764,0 кДж – у птенца в возрасте 22 дней.

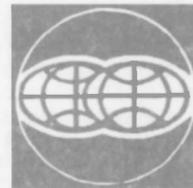
За 35 дней развития средняя величина потребления корма тремя птенцами озерной чайки составила 2465,8 г, содержащаяся в нем энергия равнялась 13574,8 кДж.

1. Наумчик А. В. // Тезисы докладов XII Прибалтийской орнитологической конференции. Вильнюс, 1988. С. 150.

2. Kendeigh S. K., Dolnik V. R., Gawrilov V. M. // Granivorous birds in ecosystems. Cambridge, 1977. P. 127.

3. Нікіфарау М.Я., Шкляроу Л.П. // Весці АН БССР. Сер. біял. навук. 1979. № 2. С. 84.
4. Гончаров Д.А. // Проблемы изучения, сохранения и использования биологического разнообразия животного мира: Тез. докл. VII зоол. конф. Мн., 1994. С. 283.
5. Кахру М. // Материалы IX Прибалтийской орнитологической конференции. Вильнюс, 1976. С. 117.
6. Пыжьянов С.В. // Экологическая энергетика животных. Пуцзино, 1988. С. 144.
7. Он же // Энергетика питания и роста животных. Свердловск, 1990. С. 19.
8. Дольник В.Р., Дольник Т.В., Постников С.Н. // Бюджеты времени и энергии у птиц в природе. Л., 1982. С. 143.
9. Гончаров Д.А. // Материалы 10-й Всесоюзной орнитологической конференции. Ч.2. Мн., 1991. С. 159.
10. Исаков Ю.А., Крумина М.К., Распопов М.П. // Очерки природы Подмосковья и Московской области. М., 1947. С. 104.
11. Brandl R., Nelsen I. // Bird Study. 1988. Bd. 35. P. 137.
12. Андреев А.В. // Современная орнитология. М., 1990. С. 5.

Поступила в редакцию 18.05.99.



УДК 551.583.2

Е. В. КИСЕЛЁВА

СОЛНЕЧНО-ТРОПОСФЕРНЫЕ СВЯЗИ В КЛИМАТЕ БЕЛОРУССКОГО ПОЛЕСЬЯ

In the Belorusskoye Polessiye, the swamp-forest region in the central part of the European subcontinent, land drainage and reclamation have been made for 200 years. The climate of this territory is sensitive to the quasisecular and 11-years-long solar cycles. There are 2 periods in it: with negative (till 1940) solar-tropospheric connections and affirmative (since 1942) ones.

Белорусское Полесье привлекает к себе пристальное внимание как болотно-лесной регион в центре европейского субконтинента, в котором в течение продолжительного исторического периода интенсивно использовались лесные ресурсы и проводились водно-земельные мелиорационные работы. Изучение экологических последствий осушительных работ и сельскохозяйственного освоения территории выросло в одну из центральных проблем, исследования которой продолжают уже более 125 лет. В последнее время она приобрела общеевропейское значение, о чем свидетельствует международная научная конференция «Современные проблемы изучения, использования и охраны природных комплексов Полесья», проходившая в Минске 22–25 сентября 1988 г.

Взгляд на средорегулирующую роль болот в природе претерпел существенные изменения. Однако до сих пор не утратило актуальности утверждение Г. Марша о том, что «осушение озер, болот и других скоплений влаги на земной поверхности уменьшает водную поверхность страны, вследствие чего должно уменьшаться и количество испарений». По его мнению, «осушение вод, производимое в значительных количествах, должно влиять как на влажность и температуру атмосферы, так и на снабжение водой обширных пространств» [1].

Болота и заболоченные земли Полесья распространены довольно неравномерно. Восточнее рек Случи и Уборти они занимают около 5% территории, будучи приуроченными к поймам малых рек и локальным понижениям. Последние только в некоторых случаях имеют площадь в несколько тысяч гектаров. Наиболее крупные болотные массивы сосредоточены в западной части Полесья, общая заболоченность которой приближается к 60% [2].

Учитывая сравнительно небольшую территорию Полесья, К.С. Веселовский и А.И. Воейков [3] пришли к выводу, что осушение болот не может изменить направление ветров и, следовательно, количество осадков. Значительно позднее А.Х. Шкляр, В.Н. Киселев и А.В. Завриев [4] предположили существование ритмичности в изменениях температуры воздуха и осадков, вызванных солнечно-тропосферными связями. Отклонения в этих основных метеопказателях являются случайными относительно постоянного климата [5]. В работах, освещающих климат Белорусского Полесья, утверждает, что за последнее столетие он претерпел существенные изменения. После 1965 г. в результате мелиорации произошло уменьшение среднемесячной температуры за июнь–июль на 0,3–0,4°C и региональное изменение количества осадков составило 10–31 мм [6, 7].

Современные метеорологические реалии Беларуси возродили дискуссию о климатических последствиях осушения болот и заболоченных земель на юге республики. История осушительной мелиорации в Полесье насчитывает более 200 лет. Наиболее крупномасштабные работы были выполнены в 1873–1898 гг. Западной экспедицией под руководством И.И. Жилинского и после 1965 г., когда, по существу, завершилось мелиоративное освоение этого региона: реконструкция уже существовавшей осушительной сети, более интенсивное использование земель в сельском хозяйстве, лесовосстановительные работы и, главным образом в западной части Полесья, освоение низменных равнин с маломощным торфяным слоем и обилием песчаных взбурений с гидроморфными карбонатно-кальциевыми солончаками [2].

Изменение климата Полесья и сопредельных территорий в XX ст. происходило после осушения болотных массивов, в разные периоды при различной интенсивности использования этих территорий в сельском хозяйстве. Продолжительность наблюдений метеостанций, созданных в конце XIX в. и позднее, в основном охватывает мелиоративный период развития природной среды региона.

Для выявления динамики климата Белорусского Полесья мы исследовали основные метеорологические показатели (температура воздуха и осадки) на станциях, расположенных в этом регионе: Брест (запад), Пинск (центральная часть) и Гомель (восток). Поскольку наблюдения на них до 1945 г. не отличались полнотой, мы также привлекли уже опубликованную [8] информацию за гидрологический год по станции Василевичи, расположенной в 80 км восточнее Гомеля. Для сравнения использованы данные метеостанции Горки, находящейся на востоке средней полосы Беларуси, наблюдения за осадками на которой прерывались только однажды на короткий срок (1941–1944 гг.), и, по необходимости, Обсерватории (Минск), имеющей длинный (110 лет) ряд наблюдений.

Основные метеопоказатели перерассчитаны для гидрологического года (октябрь–декабрь предыдущего + январь–сентябрь текущего годов), так как в нем, по нашему мнению, наиболее полно проявляется ритмика природных процессов по сравнению с календарным годом: зимний период в этом случае не разорван. Для солнечных циклов приведена Цюрихская нумерация. Числа Вольфа (W) также перерассчитаны для гидрологического года. Для метеоциклов привлечена предложенная нами Минская нумерация [8].

Для графического построения динамики метеорологических показателей (рис. 1) использованы их среднегодовые значения и пятилетние скользящие, причем пятилетия смещены на 2,5 года по отношению к календарному году. Коэффициент корреляции (r) между числами Вольфа и метеорологическими показателями рассчитывался для двух периодов (эпох): до 1940 г. с обратной и после 1942 г. с прямой связью температуры воздуха с солнечной активностью [8]. Наше исследование дополняет выводы об изменении климата Полесья, полученные за календарные годы, сезоны года и месяцы [4,8].

Температурные кривые, построенные по результатам измерений на конкретных метеостанциях, отражают не только полирегиональную, но и мировую тенденцию изменения климата. Длинный ряд наблюдений в Горках так же, как в Василевичах и Минске [8], подтверждает существование на территории республики в XX ст. двух периодов (эпох): с обратной и прямой линейной зависимостью температуры воздуха от солнечной активности в соответствии с ходом ее квазивекового цикла. Для первого периода ($W < 100$ в максимуме 11-летних циклов солнечной активности, кроме XVII) коэффициент корреляции между этими показателями, равный $-0,17$, указывает только на тенденцию к снижению температуры воздуха при увеличении солнечной активности. Полнота наблюдений во втором периоде ($W > 100$ кроме XX цикла) позволила определить r не только для Горок, но и для Бреста, Пинска и Гродно, который оказался больше $0,28$ и меньше $0,33$ при лаге два года, отвечая $0,05 > P > 0,01$ при $df = 50$ [9]. В изменении знака связи прослеживается установленное Г.И. Беллом [10] 40–50-летнее колебание.

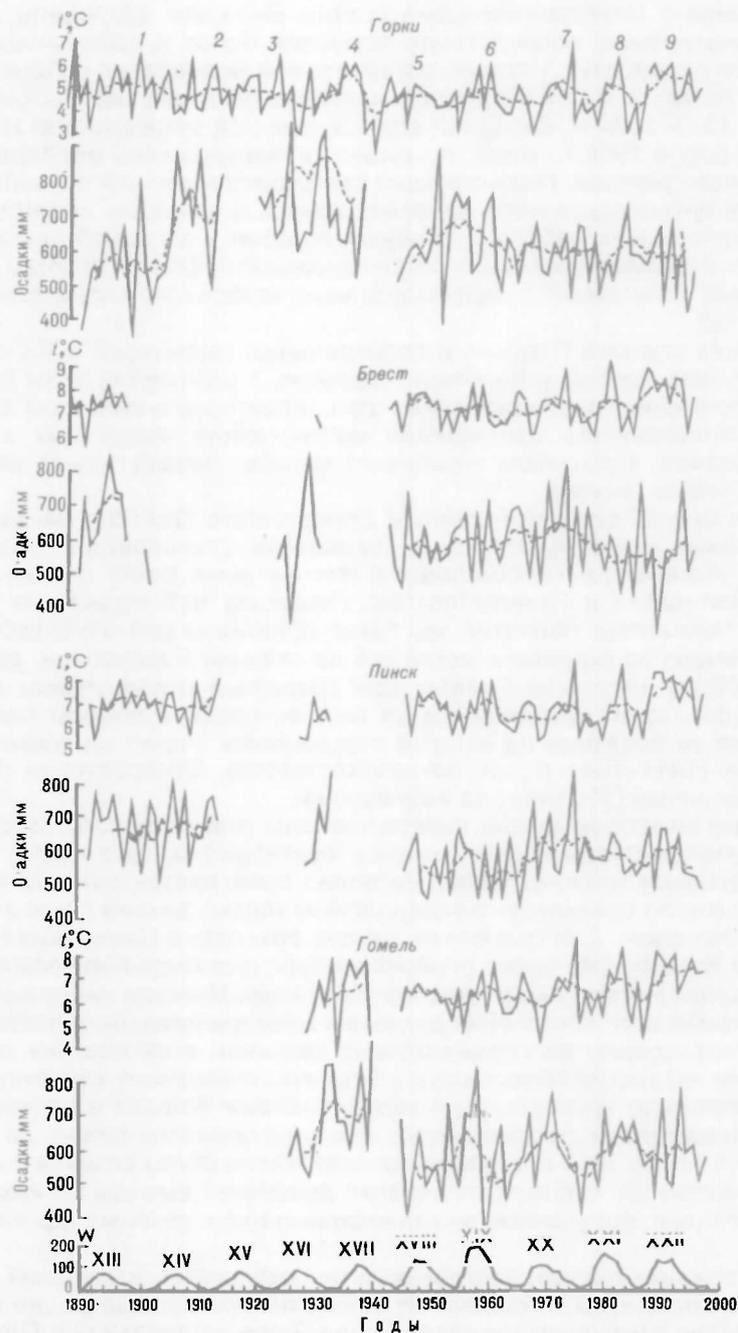


Рис. 1. Ход основных метеопказателей на станциях Горки, Брест, Пинск и Гомель (сплошная линия – среднегодовая температура воздуха и осадки, штриховая – пятилетние скользящие). Арабские цифры вверху – порядковый номер метеоциклов, римские внизу – номера циклов согласно активности

Изменение знака солнечно-тропосферных связей сопровождалось температурным «провалом» 1940–1942 гг. [8], при котором среднегодовая температура в Горках скачкообразно понизилась до $2,3^{\circ}\text{C}$ в 1942 г. (за три года в среднем до $3,5^{\circ}\text{C}$ при средней многолетней для Беларуси $6,5^{\circ}\text{C}$), что согласуется с резким краткосрочным похолоданием в Восточной Европе, зафиксированным также другими метеостанциями Беларуси (Минск, Василевичи, Могилев). Суровые зимы начала сороковых годов стали достоянием истории Великой Отечественной войны.

Таким образом, в климате Полесья в XX ст., как и на сопредельных территориях, выделяются уже названные два периода, имеющие специфические особенности: первый (до 1940 г.) – с обратными и второй (после 1942 г.) – с прямыми солнечно-тропосферными связями. В своей совокупности они отражают относительное постоянство климата Беларуси с циклическими колебаниями в его современной (XIX–XX вв.) квазиглобальной флуктуации – вековой тенденции к потеплению.

Первый период сопоставим с «волной тепла» 1890–1940 гг. в Голарктике. В субтропиках она сопровождалась довольно частым и резко выраженным уменьшением осадков, более редким появлением тропических циклонов и расширением сухих зон [11]. Потепление также охватило всю Арктику и распространилось на лесную, лесостепную и степную зоны. В умеренных широтах в это время зональная циркуляция воздушных масс была более интенсивной, а меридиональная развита относительно слабо [12].

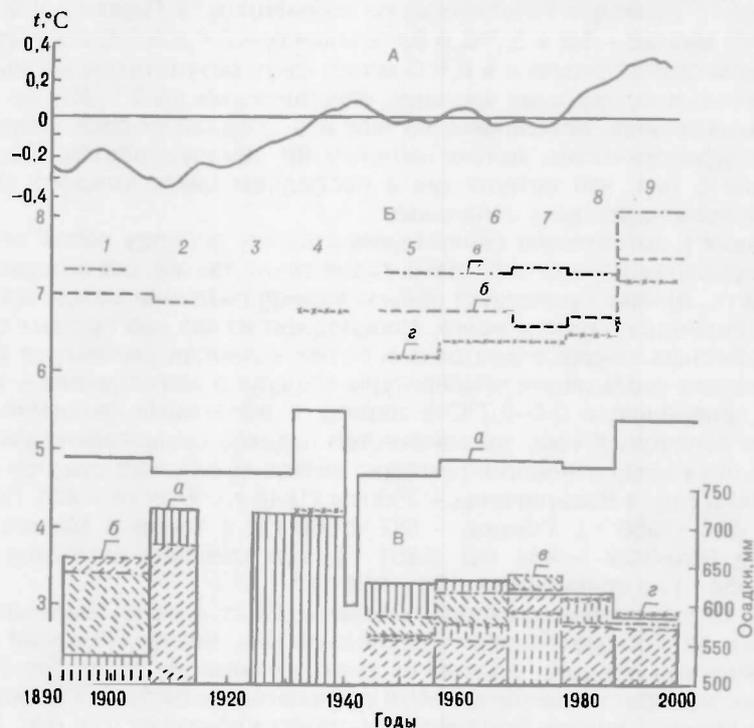


Рис. 2. Изменение основных метеопказателей: А – глобальной температуры воздуха по отношению к базисному периоду 1951–1980 гг., Б – средней температуры воздуха в метеоциклах, В – осадков в метеоциклах (а – Горки, б – Пинск, в – Брест, г – Гомель). Арабскими цифрами обозначены метеоциклы

Такая «волна тепла» прослеживается на Полесье и в средней полосе Беларуси, что и зафиксировано в солнечно обусловленных соответствующих ей 1–4-м метеоциклах. Она отмечена для станций Минск и Василевичи [8], а также для Горок (рис. 2). В Горках потепление в 4-м метеоцикле было даже несколько выше (на $0,1^{\circ}\text{C}$), чем в 9-м, в конце XX ст. Эта «волна тепла» сопровождалась не уменьшением, как в субтропиках, а увеличением количества осадков. Наиболее значительным оно было в Горках: от 535 мм в 1-м метеоцикле до 716 мм в 4-м. Для полесских станций, кроме Василевич, из-за неполноты наблюдений количественные показатели каждого метеоцикла привести не представляется возможным. Если судить по разрозненным измерениям (см. рис. 1), климат Полесья, как и всей Беларуси, в первом периоде был более влажным, чем во 2-м. Именно ему принадлежат рекорды в выпадении осадков за гидрологический год: в Василевичах – 1097 мм (1906 г.), Бресте – 844 (1931 г.), Пинске – 837 мм (1933 г., рекорд

незначительно (на 9 мм) был превышен в 1975 г., нужно учесть неполноту наблюдений), а также в Минске – 1058 мм (1903 г.), Горках – 979 мм (1927 г.) и Витебске – 943 мм (1933 г.).

Гребень «волны тепла» первого периода, за которым следовал «провал» начала сороковых годов, пришелся на 4-й метеоцикл, причем в предыдущих метеоциклах (1–3-й) средняя температура воздуха изменялась незначительно – на 0,1–0,2°C.

Во втором периоде с прямыми солнечно-тропосферными связями в определенной степени повторяется ситуация первого: температура воздуха резко, на 0,6–0,8°C, возрастает в последнем 9-м метеоцикле по сравнению со средней температурой предыдущих 5–8-го, между которыми она также мало изменяется – на 0,1–0,2°C. Однако 9-й теплый метеоцикл более продолжителен, чем такой же теплый 4-й.

По наблюдениям на длиннорядных станциях температура воздуха первого и второго периодов практически не изменилась: в Горках – 4,9°C (без изменения), Минске – 5,6 и 5,7°C и Василевичах – 6,4 и 6,5°C соответственно. В данном случае разница в 0,1°C может быть результатом математических расчетов, оперирующих числами, округленными до 0,1. Как не удивительно, выраженного потепления на юге и в средней полосе Беларуси в XX ст. в гидрологическом летоисчислении не обнаруживается. Вероятно, это связано с тем, что потепление в последнем цикле каждого периода следует за похолоданием в начальных.

Тенденция к потеплению свойственна второму периоду после температурного «провала» начала сороковых годов точно так же, как и первому после 1890-х гг., однако существует весьма важное различие между климатом этих двух периодов. Прежде всего, в последнем из них при прямых солнечно-тропосферных связях в два раза и более возросла амплитуда колебаний пятилетних скользящих температуры воздуха в метеоциклах – до 1,6–1,8°C по сравнению с 0,6–0,7°C в период с обратными солнечно-тропосферными связями. К тому же количество осадков существенно уменьшилось. Именно к нему относится рекордно низкое выпадение осадков за гидрологический год: в Василевичах – 355 мм (1946 г.), Бресте – 431 (1991 г.), Пинске – 434 (1966 г.), Гомеле – 387 (1960 г.), а также в Минске – 490 (1992 г.) и Витебске – 484 мм (1951 г.), исключением являются Горки: 394 мм (1954 г.) по сравнению с 336 (1901 г.).

«Волна тепла» с начала второй половины XX ст. (после температурного «провала») до 7-го метеоцикла сопровождалась незначительным (10–30 мм) увеличением осадков, а затем их уменьшением. На ее гребне (9-й метеоцикл) их количество минимально, и региональные различия между ними на юге и в средней полосе Беларуси практически исчезают (см. рис. 2).

На всех анализируемых полесских станциях точно так же, как и в средней полосе Беларуси, просматривается тенденция к уменьшению количества осадков во втором периоде с увеличением активности Солнца (для Василевич $r = -0,37$, для остальных станций $-0,17 < r > -0,22$). Несмотря на эту тенденцию, в выпадении осадков выявляется цикличность, особенно по наблюдениям в Гомеле после 1944 г. для 6–8-го метеоциклов. В реперной привязке к максимуму солнечной активности в XIX–XXI циклах наибольшее количество осадков в ряду пятилетних скользящих приходится на годы, находящиеся вблизи него. Однако пространственная и временная неравномерность в выпадении осадков не позволяет с большей достоверностью установить их солнечно обусловленные 11-летние циклы.

Естественно, динамика климата подвержена возмущениям, вызываемым Эль-Ниньо, извержениям вулканов и другим краткосрочным событиям биосферного масштаба, которые на региональном уровне при анализе отфильтровываются сглаживанием метеоданных.

В целом климат Полесья, как и средней полосы Беларуси, после начала сороковых годов стал менее благоприятным для сельского хозяйства: более неоднородным по температурным условиям и с меньшим количеством осадков. Эти трансформации связаны с изменением знака солнечно-тропо-

сферных связей в квазивековом цикле, приведшем к противоположной зависимости температуры воздуха и осадков от солнечной активности. Данная динамика климатической ситуации на заключительном этапе крупномасштабных водно-земельных мелиораций и породила дискуссию об их влиянии на климат региона и сопредельных территорий. Климатические последствия освоения болотных массивов ничтожно малы по сравнению с солнечно обусловленными процессами в биосфере.

Постулат униформизма полностью справедлив в отношении Солнца, циркуляции воздушных масс, климата и погоды [11]. Вероятно, резкое уменьшение солнечной активности в квазивековом цикле в 70-х г.г. XIX ст. (в максимуме XI цикла $W = 139,1$, XII – 63,7) также служило причиной кратковременного скачкообразного похолодания. В 1875 г. – начале метеорологических наблюдений – среднегодовая температура в Горках понизилась до $2,3^{\circ}\text{C}$ [3], как и в самом холодном 1942 г. во время температурного скачка 40-х г.г. XX ст.

После 1875 г. следовал относительно сухой отрезок времени до 1892 г. (среднегодовое количество осадков в Горках – 541 мм, Пинске – 665 мм и Василевичах – 531 мм), который предшествовал 1-му метеоциклу и соответствовал XII циклу солнечной активности. Таким образом, первому периоду с обратными солнечно-тропосферными связями было свойственно волнообразное (от метеоцикла к метеоциклу) изменение количества осадков так же, как и второму с прямыми солнечно-тропосферными связями.

По всей видимости, ожидаемое изменение знака в солнечно-тропосферных связях с уменьшением солнечной активности в квазивековом цикле может вернуть климат в начале XXI ст. к ситуации первого периода XX в. с большим (около 100 мм) количеством осадков с их волнообразным нарастанием от метеоцикла к метеоциклу. Реконструкция существующих и строительство новых мелиоративных систем и гидротехнических сооружений представляются необходимыми для сохранения и увеличения достигнутого уровня сельскохозяйственного производства.

Полесье обладает локальной климатической неоднородностью. Особенно выделяется местный климат торфяников с суточными температурными контрастами (высокие дневные – низкие ночные температуры) и заморозками, которые возможны в течение всего вегетационного периода растений. Именно он сохранится как одно из экологических последствий крупномасштабных водно-земельных мелиораций.

Климат этого региона, как и всей территории Беларуси, оказался чувствительным к квазивековому и 11-летнему солнечным циклам. Именно эта чувствительность явилась ведущим фактором его динамики в XX ст.

1. Марш Г. Человек и природа или о влиянии человека на изменение физико-географических условий природы / Пер. с англ. СПб., 1866.

2. Киселев В. Н. Белорусское Полесье: экологические проблемы мелиоративного освоения. Мн., 1987.

3. Воейков А. И. Приложения к Очерку работ Западной экспедиции по осушению болот 1873–1898 гг. СПб., 1899.

4. Шкляр А. Х., Киселев В. Н., Завриев А. В. // Комплексные экспериментальные исследования ландшафтов Белоруссии. Мн., 1973. С. 76.

5. Шкляр А. Х. Климатические ресурсы Белоруссии и их использование в сельском хозяйстве. Мн., 1973.

6. Логинов В. Ф., Пугачевский А. В. // Состояние и мониторинг лесов на рубеже XXI ст.: Материалы междунар. науч.-практ. конф. 7–9 апреля 1998 г. Мн., 1998. С. 29.

7. Логинов В. Ф. // Природные ресурсы. 1998. № 2. С. 83.

8. Киселев В. Н., Киселева Е. В. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2000. № 1. С. 56.

9. Рокицкий П. Ф. Биологическая статистика. 2-е изд. Мн., 1967.

10. Bell G. J. // Weather. 1977. Vol. 32. P. 26.

11. Ле Руа Ладюри Э. История климата с 1000 г. / Пер. с фр. Л., 1971.

12. Дзердзеевский Б. Л. Циркуляционные механизмы в атмосфере Северного полушария в XX ст. М., 1968.

13. Климат Беларуси / Под. ред. В. Ф. Логинова. Мн., 1996.

Поступила в редакцию 06.09.99.

ЭКОЛОГО-ЛАНДШАФТНЫЙ АНАЛИЗ ТЕРРИТОРИИ БЕЛОРУССКОГО ПООЗЕРЬЯ КАРТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ecology-landscape research intends the estimation of the state of the environment. The estimation was got by means of the complex analysis anthropogenic (type and intensity of anthropogenic loading) and natural (stability of landscape in regard to anthropogenic loading) factors. It is distinguished the territories with favourable, moderately favourable, unfavourable, extremely unfavourable ecological situation.

Белорусское Поозерье – особый природный регион Беларуси, характеризующийся исключительным разнообразием и сложностью природных комплексов. В последние десятилетия здесь, как и на всей территории Беларуси, прослеживается нарастающее антропогенное воздействие. Крупные города Белорусского Поозерья, развитие промышленного и сельскохозяйственного производства, мелиорация земель, добыча полезных ископаемых создают напряженную экологическую ситуацию в регионе. Значительное ухудшение состояния природной среды предопределяет развитие эколого-ландшафтных исследований. Концепция последних была разработана А.Г. Исаченко и исходит из того, что любая проблема, связанная с оценкой качества среды обитания человека, должна рассматриваться на фоне природно-ландшафтной дифференциации территории [1]. Теоретической и методической основой исследования послужили работы [1–5] и др.

В ландшафтном отношении территория Белорусского Поозерья типична для области древнематерикового оледенения. Среди природно-территориальных комплексов (ПТК) доминируют озерно-ледниковые, моренно-озерные и холмисто-моренно-озерные ландшафты (около 75 % территории), литогенная основа которых сформировалась в результате деятельности поозерского (валдайского) ледника. ПТК присущи холмистый ледниковый рельеф, обилие озер и заторфованных котловин. При значительной пестроте почвенного покрова широкое развитие получили переувлажненные почвы на суглинках. Лесные сообщества представлены еловыми, широколиственно-еловыми и мелколиственными лесами.

Первостепенное значение для всякого эколого-ландшафтного исследования имеет картографический метод, дающий возможность обобщить всю интересующую информацию с точной территориальной привязкой, обеспечивающий преемственность всех этапов исследования и позволяющий представить результаты в наиболее приемлемом для практического использования виде [1].

Основной методологический принцип в создании эколого-ландшафтной карты состоит в признании и отображении на карте глубокой системной зависимости состояния и изменения природной среды от ее ландшафтных особенностей (устойчивости к антропогенным воздействиям), характера и интенсивности освоения территории, непосредственного влияния нагрузок на природную среду [6]. Следовательно, карта должна иметь сложный комплексный характер и базироваться на синтезе и оценке как природных, так и техногенных факторов, определяющих состояние природной среды.

При построении эколого-ландшафтной карты Белорусского Поозерья используются следующие картографические модели: 1) ландшафтная карта Беларуси масштаба 1 : 500 000; 2) карта хозяйственной освоенности территории масштаба 1 : 1 000 000. Необходимым условием также является широкое привлечение материалов по техногенной трансформации атмосферного воздуха, почв, пород зоны аэрации, поверхностных и подземных вод (материалы геолого-экологического картирования ПО «Белгеология»).

Используемая в качестве базовой, ландшафтная карта в масштабе 1 : 500 000 была создана в БелНИГРИ на основе классификации, разработанной белорусскими ландшафтоведами [7]. На карте показаны ПТК в рангах рода, подрода и вида ландшафтов.

В ходе исследования ландшафтная карта была переработана в соответствии с задачами эколого-ландшафтного картографирования. ПТК были

объединены в группы по степени их геохимической устойчивости, при этом основными ландшафтными единицами являлись подроды ландшафтов, ведущим фактором дифференциации которых выступает литология поверхностных отложений [7]. Данный компонент контролирует в пределах ПТК гранулометрический и минералогический состав, емкость поглощения, инфильтрационные и другие свойства почв, влияющие на формирование миграционных потоков, оказывает влияние на степень и характер освоенности территории, определяет естественную защищенность подземных вод.

Оценка геохимической устойчивости ландшафтов произведена по наиболее важным факторам, определяющим поведение макро- и микроэлементов (особенно тяжелых металлов) в ПТК:

- 1) кислотность-щелочность условия (рН);
- 2) гранулометрический состав почв (физическая глина, в %);
- 3) количество гумуса в почвах (в %);
- 4) емкость катионного обмена почвы (ЕКО, мг-экв/100г);
- 5) структура элементарных ландшафтов (в %).

Ранжирование ПТК по степени их геохимической устойчивости осуществлялось с использованием евклидовых расстояний как меры близости природно-территориальных комплексов к условной единице, имеющей наилучшие значения по всему комплексу показателей. По результатам вычислений на территории Белорусского Поозерья выделено 4 группы ПТК: 1) устойчивые (с прерывистым покровом лессовидных суглинков, с поверхностным залеганием супесчано-суглинистой морены, с поверхностным залеганием озерно-ледниковых суглинков и глин); 2) среднеустойчивые (с покровом лессовидных суглинков, с прерывистым покровом водно-ледниковой супеси, с поверхностным залеганием водно-ледниковых песков и супесчано-суглинистой морены и с поверхностным залеганием аллювиальных песков); 3) неустойчивые (с поверхностным залеганием озерно-ледниковых и водно-ледниковых песков); 4) крайне неустойчивые (с поверхностным залеганием торфа).

Обобщенная система контуров ландшафтной карты явилась основой, первым информационным слоем будущей эколого-ландшафтной карты.

В качестве второй составляющей выступает карта хозяйственной освоенности территории, разработанная в БелНИГРИ. Она отражает пространственное размещение объектов, всех видов хозяйственной деятельности человека, характер и интенсивность техногенной нагрузки. В качестве главного таксона принята природно-техническая система (ПТС) – комбинация из технического устройства и природного тела любой размерности, технические и природные элементы которой обладают связью и объединяются единством выполняемой социально-экономической функции [8]. ПТС выделены в результате обобщения нескольких показателей: природно-хозяйственный тип территории (промышленно-городские агломерации, аграрно-промышленный комплекс, сельскохозяйственно-селитебный и природоохранный), уровень техногенной нагрузки (отношение общего количества отходов к площади района), преобладающие отрасли народного хозяйства. Границы ПТС проведены по атмогеохимическим ореолам с учетом естественных границ природных комплексов.

Результатом сложения и генерализации ландшафтной карты и карты хозяйственной освоенности территории является эколого-ландшафтная карта, которая отображает два блока информации: 1) эколого-ландшафтная обстановка по природным факторам; 2) то же по техногенным факторам и отражение территории с различной экологической обстановкой. Комплексный анализ ведущих природных и техногенных показателей позволяет определить степень экологической благоприятности природной среды (табл. 1). Выделено четыре градации: благоприятная, умеренно благоприятная, неблагоприятная и крайне неблагоприятная экологическая обстановка.

Характер экологического состояния природной среды несет главную смысловую нагрузку и отражается на карте штриховым фоном. При этом

общая раскраска ландшафтных контуров характеризует экологическое состояние по природным факторам, сквозных горизонтальных полос – по техногенным. Кроме того, на карте выделены 6 ПТС регионального уровня (рис. 1).

Крайне неблагоприятная экологическая обстановка складывается на территории Новополоцко-Полоцкой природно-технической системы. Промышленный комплекс характеризуется весьма высоким уровнем техногенного воздействия ($63,8 \text{ тыс.т/км}^2$) преимущественно химических, нефтехимических производств и теплоэнергетики. Комплексу присущ значительный размер ореола атмосферного загрязнения – до 30–35 км по факелу. Комплексный индекс загрязнения атмосферы в Новополоцке – 7,5, в Полоцке – 4,5. Следует также учесть, что комплекс загрязняющих веществ в атмосфере городов гораздо шире перечня контролируемых.

В Новополоцке отмечается высокий уровень загрязнения углеводородами. Нефтепродукты, отсутствующие в почвенном покрове незагрязненных территорий, фиксируются во всех пробах, в том числе и отобранных на расстоянии 20–30 км от промузла. Максимальная зафиксированная концентрация нефтепродуктов (средние значения – 0,006–0,010%) составляет 0,106% и отмечается в непосредственной близости от НПЗ. Выявлено загрязнение подземных вод. В поверхностных водах (р. Ушача, Зап.Двина) содержание нефтепродуктов значительно превышает ПДК.

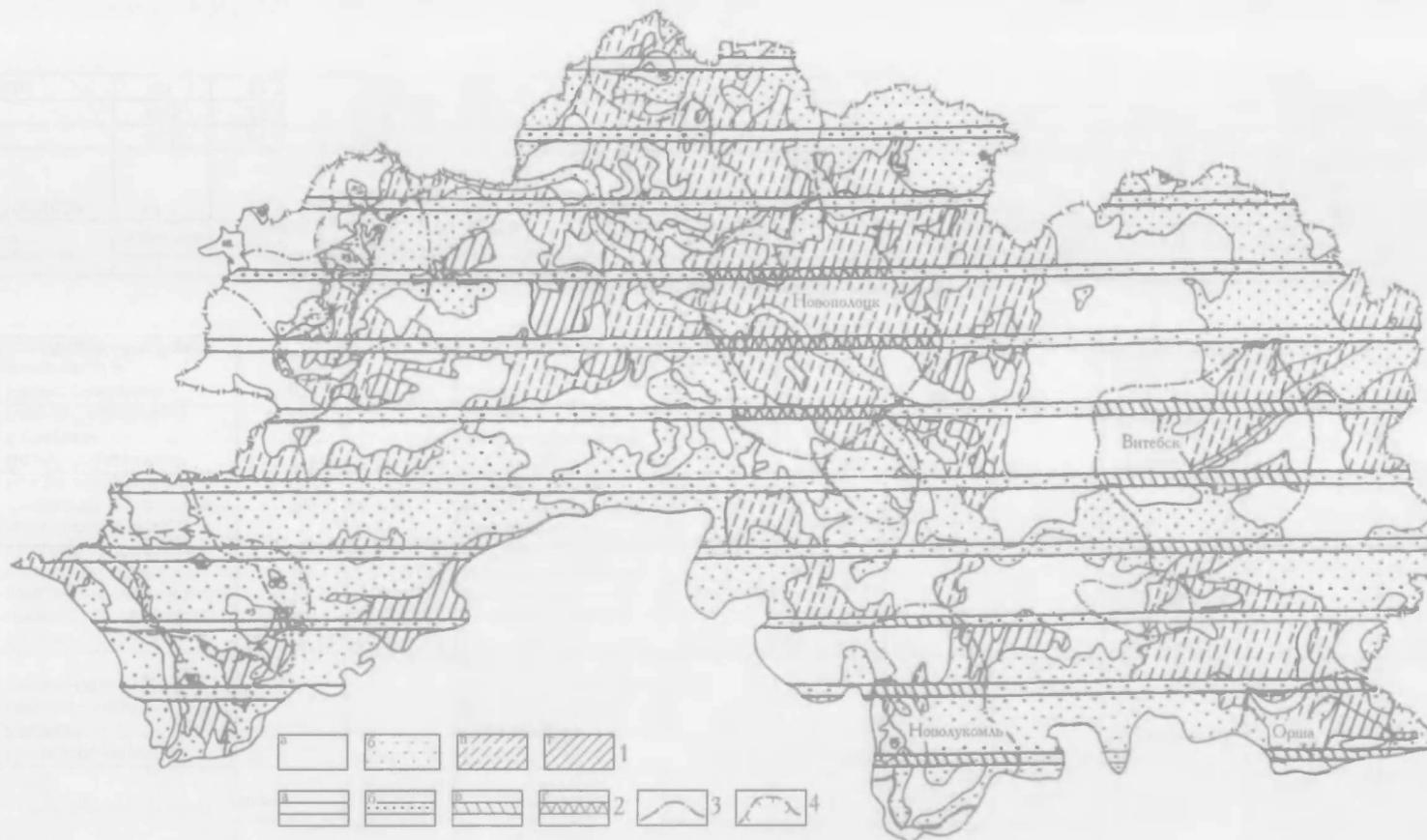
На территории Новополоцко-Полоцкой природно-технической системы доминируют неустойчивые к техногенному воздействию ландшафты, что обусловлено сочетанием грунтов легкого гранулометрического состава (физической глины – 8,7%), низкой емкостью катионного обмена песчаных почв (5,3 мг-экв/100г) и значительной долей (31,7%) геохимически подчиненных ландшафтов, для которых свойственен дополнительный приток химических элементов с поверхностным и внутрпочвенным стоком.

К территориям с неблагоприятной экологической обстановкой по техногенным факторам относятся Витебская, Оршанская и Новолукомльская ПТС.

Витебский промышленный комплекс характеризуется высоким уровнем воздействия (25 тыс.т/км^2) преимущественно машиностроительных, металлообрабатывающих и приборостроительных предприятий. Загрязнение атмосферного воздуха распространяется в радиусе 10–15 км. Индекс загрязнения в Витебске – 7,5. В городе отмечается максимальная для исследуемой территории загрязненность атмосферы бенз(а)пиреном – канцерогенным веществом первого класса опасности, поступающим при сгорании топлива, в том числе и в двигателях транспорта, и не учтенном в ИЗА. Почвенный покров города загрязнен тяжелыми металлами (табл.2).

Витебская ПТС расположена в пределах холмисто-моренно-озерного, моренно-озерного, озерно-ледникового ландшафтов и ландшафта нерасчлененной речной долины. Около 50% территории занимают ПТК с поверхностным залеганием супесчано-суглинистой морены и прерывистым покровом лессовидных суглинков. Значительное содержание частиц физической глины (23,8–24,2%), довольно высокие значения ЕКО (10,1–11,2 мг-экв/100г) и преобладание геохимически автономных элементарных ландшафтов позволяют отнести данные ПТК к категории устойчивых. Среди прочих представлены среднеустойчивые ПТК с прерывистым покровом водно-ледниковой супеси, с покровом водно-ледниковых песков и супесчано-суглинистой морены, с покровом аллювиальных песков. Наиболее неблагоприятная экологическая обстановка предполагается в пределах неустойчивого к техногенному воздействию ПТК с поверхностным залеганием озерно-ледниковых песков и супесей.

На территории Белорусского Поозерья расположена северная часть Оршанской ПТС, характеризующейся довольно высоким уровнем техногенной нагрузки (18 тыс. т/км^2) и значительным ореолом загрязнения атмосферы (до 15 км).



Эколого-ландшафтная карта Белорусского Полесья

1-2 – эколого-ландшафтная обстановка по природным и техногенным факторам: а – благоприятная, б – умеренно благоприятная, в – неблагоприятная, г – крайне неблагоприятная; 3 – границы природо-технических систем; 4 – границы национальных парков

Таблица 1

Эколого-ландшафтные критерии оценки состояния природной среды

Экологическая оценка	Доминирующий ландшафт	Природные условия				Физико-химические показатели почв, определяющие степень и условия миграции элементов				Антропогенное воздействие		
		Структура ландшафта		Генетический комплекс постилающих пород	рН	Физической глины, %	количество гумуса, %	ЕКО м-экв/100	Тип антропогенного воздействия	Модуль техногенной нагрузки, тыс т/км ² в год	Назначение объектов	
		структурно-ландшафтные	структурно-ландшафтные									
Благоприятная	Холмисто-моренно-озерный; моренно-озерный; озерно-ледниковый	86,2–68,3	31,7–13,8	Моренные и лессовидные суглинки озерно-ледниковые с глинки и глины	5,3–5,5	32,1–23,8	2,7–1,69	11,2–10,3	Природоохранные	<1	нет	
Умеренно благоприятная	Холмисто-моренно-озерный; моренно-озерный; водно-ледниковый с озерами моренно-защитный камозо-моренно-озерный ландшафт нерасчлененной речной долины	86,2–63,9	53,1–13,8	Лессовидные суглинки, водно-ледниковые супеси, пески, моренные супеси и суглинки дренированные и современные аллювиальные суглинки, супеси и пески	5,35–6,1	21,2–13,9	4,65–1,84	20,4–7,09	Сельскохозяйственно-элитный, аграрно-промышленный	1–5	до 1–2	
Неблагоприятная	Водно-ледниковый с озерами, озерно-ледниковый	71,1–68,3	31,7–28,9	Водно-ледниковые и озерно-ледниковые пески	5,3	8,7–8,6	2,0–1,75	5,3–5,2	Промышленно-городские агломерации	5–50	более 2	
Крайне неблагоприятная	Нерасчлененные комплексы с преобладанием болот	12,1	87,9	Торф	3,5	—	4,6	87,4	Промышленно-городские агломерации	более 50	более 2	

Таблица 2

Качественная оценка экологического состояния

Природно-техническая система	Ландшафты, %				Загрязнение природной среды [2]		
	устойчивые	средне-устойчивые	нестойчивые	крайне неустойчивые	индекс загрязнения атмосферы (ИЗА)	суммарный показатель загрязнения почв (Z _с)	индекс загрязнения поверхностных вод (ИЗВ)
Новолоцко-Полоцкая	11,1	17,8	70,4	0,7	Новолоцк – 7,5; Полоцк – 4,5	Полоцк – 1,2	р. Зап. Двина – 2,5 р. Ушача – 1,9 р. Полота – 1,7
Витебская	48,5	21,4	30,1	—	7,5	6,2	
Оршанская	18,5	23,6	40,4	17,5	4,5	6,3	р. Днепр – 2,4
Новолоцко-Лукомльская	46	41,5	4,1	4,8	—	—	оз. Лукомльское – 2,2

Экологическая обстановка по природным факторам сильно дифференцирована. Значительные площади занимают неустойчивые и крайне неустойчивые ПТК. Наиболее неблагоприятная экологическая обстановка наблюдается в пределах нерасчлененного комплекса с преобладанием болот. Распространенные здесь торфяно-болотные почвы верхового типа отличаются крайней неустойчивостью к техногенным нагрузкам, несмотря на высокую емкость катионного обмена (105 мг-экв/100г) и большое содержание гуминовых веществ (46 %). Среднее значение pH торфяно-болотных почв верхового типа составляет 3,2 и, следовательно, значительная часть элементов (Pb, Cr, Ni, Co, Cu, Zn, Cd и Hg) присутствует в относительно подвижной и опасной для живых организмов форме. Кроме того, нерасчлененные комплексы с преобладанием болот занимают преимущественно геохимически подчиненное положение.

Весьма существенное и специфическое воздействие (модуль техногенной нагрузки – 5,6 тыс.т/км²) оказывает на природную среду Новолукомльская ГРЭС. Размер ореола атмосферного загрязнения достигает 30–35 км. Почвенный покров Новолукомля загрязнен слабо, что объясняется высоким выбросом вредных веществ, обуславливающим рассеяние загрязнения и относительно равномерные концентрации в пределах обширного региона.

Экологическую обстановку по природным факторам определяют устойчивые и среднеустойчивые ПТК. Структура доминирующих моренно-озерных ландшафтов с поверхностным залеганием супесчано-суглинистой морены и с прерывистым покровом водно-ледниковой супеси характеризуется преобладанием геохимически автономных ландшафтов (81,6 %), для которых характерен вынос продуктов техногенеза поверхностными и внутрипочвенными водами. Физико-химические свойства почв различаются для суглинистых и супесчаных разновидностей. Меньшее по сравнению с суглинистыми почвами содержание частиц физической глины (23,8 % – суглинистые, 13,9 % – супесчаные) и, как следствие, меньшая емкость катионного обмена (10,1 мг-экв/100г – суглинистые, 7,2 мг-экв/100г – супесчаные) определяют и меньшую геохимическую устойчивость ПТК с прерывистым покровом водно-ледниковой супеси.

Территории с умеренно неблагоприятным по техногенным факторам состоянием природной среды имеют довольно широкое распространение. К данной градации отнесены площади с невысоким уровнем техногенного воздействия (до 5 тыс.т/км²), которые оказывают отдельные редкие промышленные производства, крупные животноводческие фермы, населенные пункты и другие очаги загрязнения. Локально эти объекты могут вызвать существенное загрязнение почв, поверхностных вод, воздушного бассейна. Умеренный уровень воздействия оказывает и сельскохозяйственное производство (до 1–2 тыс.т/км²). Химические вещества (минеральные удобрения, ядохимикаты), органические отходы больше всего загрязняют почву и биоту. В объектах окружающей среды обнаруживаются остаточные количества пестицидов (в основном хлорорганические соединения), нитратов.

Территории, где практически отсутствуют объекты народного хозяйства, характеризуются благоприятной экологической обстановкой. В основном это лесные массивы и особо охраняемые территории. В настоящее время в Белорусском Поозерье сложилась определенная структура природоохранных территорий и объектов, включающая национальные парки («Браславские озера», «Нарочанский»), заказники (биологические, гидрологические, ландшафтные, ресурсные) и памятники природы. Общая охраняемая площадь в Поозерье составляет 317 тыс.га, или 7,81 % территории региона [9].

Таким образом, целенаправленное картографирование основных факторов воздействия на природу, с одной стороны, и пространственно-временных характеристик ПТК, определяющих их устойчивость, с другой – позволяет оценить состояние и динамику природной среды в условиях техногенеза.

1. Исаченко А. Г. // Известия ВГО. 1990. Т.122. Вып. 4. С. 295.

2. Глазовская М. А. Ландшафтно-геохимические системы и их устойчивость к техногенезу // Биогеохимические циклы в биосфере. М., 1976.

3. Марцинкевич Г.И., Губин В.Н., Денисова Н.Ю., Жукова В.М. // Вестн. Белорус. ун-та. 1994. Сер.2. № 3. С.65.
4. Ковалев А.А., Губин В.Н., Денисова Н.Ю. Геоэкологическое картографирование. Мн., 1998.
5. Тикунов В.С. // Вестн. МГУ. Сер.5. География. 1985. № 4. С.28.
6. Методические установки по созданию эколого-географической карты масштаба 1:2500000. М., 1992.
7. Ландшафты Беларуси. Мн., 1989.
8. Природа, техника, геотехнические системы. М., 1978.
9. Состояние природной среды Беларуси. Экологический бюллетень 1996 год. Мн., 1997.
10. Голод Д.С. // Охраняемые природные территории и объекты Белорусского Поозерья: современное состояние, перспективы развития. Витебск, 1997. С.10.

Поступила в редакцию 03.11.99.

УДК 552.32/33 (476.2.)

Л.В. ШТЕФАН, Д.А. ДОМИНИКОВСКАЯ

ДВЕ СЕРИИ ПОРОД ИЗ ТРУБОК ВЗРЫВА ЖЛОБИНСКОЙ СЕДЛОВИНЫ

The article says about two series of alkali pipe's rocks: alkali-undersaturated and alkali-basaltic. Two series of rock have different petrologic, petrochemistry propitious and different quality and quantity set of mantle materials.

Породы трубок взрыва Жлобинской седловины (в частности, Жлобинского поля) сложены щелочно-ультраосновными и щелочно-базальтоидными породами, которые при определенном сходстве между собой имеют существенные отличия. Предполагается, что установленные отличия между петрографическими типами пород трубок взрыва являются отражением различных генетических процессов, отвечающих за их образование, что позволяет выделить среди щелочных магматитов Жлобинского поля две петрогенетические серии: щелочно-ультраосновную и щелочно-базальтоидную.

Существование кимберлитовых или близких пород на территории Беларуси предполагалось многими исследователями [1–3], однако обнаружены были диатремы только в конце 80-х гг. геофизической и Белорусской геологоразведочной экспедициями ПО «Белгеология» в результате целевых поисковых работ на территории Жлобинской седловины (Гомельская область, район городов Рогачев, Жлобин и Гомель) [4]. Обнаруженные трубчатые тела оказались не классическими кимберлитами, а весьма сходными с ними образованиями, которые по своим петрохимическим особенностям приближаются к кимберлитам Приазовья, пикритовым порфиритам северной окраины Якутской кимберлитовой провинции, беспироксеновым оливинным мелилититам и оливинным мелилититам Архангельского региона и Тиманского кряжа, а часть – к щелочным базальтоидам, имеющим сходство с фойдитами Кольского полуострова.

Трубки взрыва Жлобинской седловины выполнены взрывными ультраосновными со щелочным уклоном породами брекчиевой и туфобрекчиевой текстуры. Вулканические брекчии (туфобрекчии, ксенотуфобрекчии и автолитовые брекчии) – это гетерогенные образования сложного состава, состоящие из переменных количеств обломков терригенно-осадочных и кристаллических пород фундамента, редких мантийных ксенолитов и округлых образований (автолитов) щелочных магматитов. Цементом туфобрекчий и ксенотуфобрекчий является вулканогенный либо вулканогенно-осадочный материал, а автолитовые брекчии скрепляет магматический материал с небольшой примесью ксеногенного вещества либо вторичный цемент. В верхних горизонтах большинства трубок отмечаются широко проявленные изменения, связанные преимущественно с карбонатизацией пород.

По петрографическому составу среди пород трубок взрыва установлены следующие разновидности: беспироксеновые оливинные мелилититы, оливинные мелилититы, щелочные пикриты (мелилит-пироксеновые и

фельдшпатоидные), ультраосновные фойдиты (оливиновые меланефелиниты и меланефелиниты), а также субвулканические образования – лампрофиры (альнеиты, уачититы и мончикиты). Основные породообразующие минералы трубок взрыва (оливин, клинопироксен, мелилит), а также второстепенные и акцессорные минералы основной массы (нефелин, лейцит, калиевый полевой шпат, а часто и флогопит) в этих породах нацело или частично замещены вторичными образованиями и в подавляющем большинстве случаев определяются только по вторичным признакам: морфологии зерен, реликтовой спайности, характерной трещиноватости, характерным продуктам изменения и характерным минеральным парагенезисам.

Исследование вещественного состава щелочных магматитов показало, что различные трубки содержат несколько меняющийся набор первичных и вторичных породообразующих, второстепенных и акцессорных минералов. Из неизменных минералов собственно магматической (и позднемагматической) стадии кристаллизации наиболее информативными оказались флогопиты и рудные минералы. Содержание глинозема в слюдах, как считается [5,6], является наиболее характерным признаком отличия между видами. Флогопит из эклогитоподобных пород имеет самое высокое содержание алюминия (в среднем 12,54 мас.% Al_2O_3), слюды из беспироксеновых оливиновых мелилититов, оливиновых мелилититов и щелочных пикритов характеризуются промежуточными значениями (в среднем 12,12 мас.% Al_2O_3), а флогопит из ультраосновных фойдитов характеризуется самым низким содержанием (около 11,05 мас.% Al_2O_3). Как установлено [7,8], такое низкое содержание глинозема свойственны породам лампроитовой серии. По химическому составу флогопит в щелочных магматитах Жлобинского поля различный: в нем изменяется содержание титана, железа, алюминия и магния. По содержанию титана, железа, алюминия и магния флогопиты из щелочных пикритов, беспироксеновых оливиновых мелилититов, оливиновых мелилититов и слюды из ультраосновных фойдитов на двухэлементных диаграммах образуют самостоятельные непересекающиеся поля. Характер химизма флогопитов второй генерации может указывать как на несколько различный состав глубинных флюидов, так и на общие различия в составе магм.

Рудные минералы из исследованных щелочных магматитов образуют два тренда изменения химического состава. Для первой группы минералов характерны значительные вариации содержания титана, что свидетельствует о существовании твердых растворов, приближающихся по составу к ульвошпинели. Для второй группы минералов прослеживается ильменит-гематитовый тренд изменения составов при стабильном содержании титана. Для щелочных пикритов, беспироксеновых оливиновых мелилититов и оливиновых мелилититов характерно существование обоих трендов, тогда как для ультраосновных фойдитов характерны магнетиты, образующие только ильменит-ульвошпинелевый тренд. По набору рудных минералов и флогопита щелочные магматиты Жлобинского поля отличаются между собой наиболее контрастно, образуя две группы пород: щелочные пикриты, беспироксеновые оливиновые мелилититы и оливиновые мелилититы, с одной стороны, и ультраосновные фойдиты – с другой. Поскольку рудные минералы кристаллизуются на всем протяжении эволюции расплава [9], то различия кристаллизационных трендов могут свидетельствовать о существенных различиях в условиях магнообразования, а также быть связанными с дальнейшей эволюцией расплава при формировании каждой из выделенных групп пород.

Магматиты Жлобинского поля содержат небольшое количество ультраосновных и основных включений глубинного (мантийного и нижнекорового) генезиса. По составу и условиям образования среди таких ксенолитов были выделены: гранатовые ультрамафиты, шпинелевые ультрамафиты, эклогиты, эклогитоподобные породы и горнблендиты. По набору включений трубки взрыва, сложенные породами различного петрографического типа, заметно отличаются друг от друга. В ультраосновных фойдитах заметно пре-

обладают ксенолиты эклогитоподобных пород и горнблендитов, тогда как измененные эклогиты и шпинелевые ультрамафиты присутствуют в единичных проявлениях, а ксенолиты гранатовых ультрамафитов вообще не встречены. В щелочных пикритах, беспироксеновых оливиновых мелилититах и оливиновых мелилититах также встречено повышенное количество ксенолитов эклогитоподобных пород и горнблендитов. Однако наряду с этим имеются, как правило, почти нацело измененные нодулы шпинелевых и гранатовых ультрамафитов. Особенно выделяются в этом отношении беспироксеновые оливиновые мелилититы, где ксенолиты эклогитоподобных пород и горнблендиты не встречались, но отмечается постоянное и повышенное количество шпинелевых и реже гранатовых ультрамафитов.

По особенностям химического состава гранатов трубки взрыва существенно не отличаются, за исключением того, что гранаты ультраосновного парагенезиса из щелочных пикритов, беспироксеновых оливиновых мелилититов и оливиновых мелилититов имеют более широкие вариации по содержанию кальция и хрома и соответственно затрагивают весь спектр глубинности, установленный для мантийных образований, вплоть до алмазносной области.

По особенностям состава кривошипного хромдиоксида установлено, что основная их часть принадлежит к собственно диоксидам и хромдиоксидам и попадает в среднетемпературные области – шпинель-пироксеновую фацию глубинности. На рис. 1 $Al_2O_3-Na_2O$ (в мас.%) большая часть фигуративных точек, отвечающих составам хромдиоксидов из различных петрографических типов пород Жлобинского поля, попадает в поле хромдиоксидов из ультраосновных включений в базальтоидах. Однако значительная часть хромдиоксидов из щелочных пикритов, беспироксеновых оливиновых мелилититов и оливиновых мелилититов попадает в поле хромдиоксидов из кимберлитов, т. е. к гроспидитовой и коэситовой субфациям: пироповым перидотитам, хромшпинелевым дунитам и перидотитам [10].

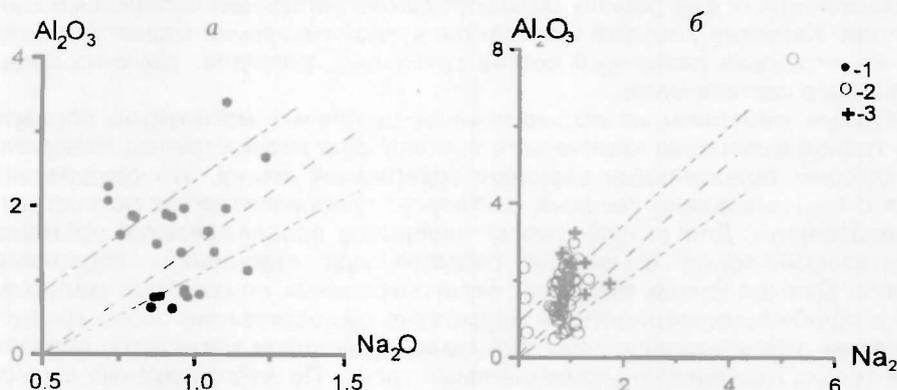


Рис. 1 Соотношение алюминия и натрия (мас.%) в хромдиоксидах из трубок Жлобинского поля: а) – беспироксеновые оливиновые мелилититы и оливиновые мелилититы (1); б) – щелочные пикриты (2) и ультраосновные фойдиты (3)

В щелочных пикритах, беспироксеновых оливиновых мелилититах и оливиновых мелилититах установлен весь спектр хромшпинелидов, химические особенности которых являются типоморфным признаком определенных фаций глубинности, начиная от шпинель-пироксеновой фации и заканчивая коэситовой субфацией графит-пироповой фации глубинности. В ультраосновных фойдитах встречено всего три зерна среднехромистой шпинели, которые не обладают характерными особенностями, позволяющими отнести их к определенной фации глубинности. По количественному содержанию хромшпинелидов щелочные пикриты, беспироксеновые оливиновые мелилититы, оливиновые мелилититы и ультраосновные фойдиты отличаются наиболее значительно.

Петрогеохимические особенности пород трубок взрыва Жлобинского поля свидетельствуют о существенных различиях между выделенными петрографическими типами. Такие породы, как щелочные пикриты, беспироксеновые оливиновые мелилититы и оливиновые мелилититы и ультраосновные фойдиты, имеют разные петрогеохимические особенности. Распределение многих элементов в магматитах носит бимодальный характер, который наиболее отчетливо проявляется у Al_2O_3 , K_2O , Mg_2O , Cr , Ni (главные минералы концентраторы их оливин, клинопироксен (мелилит) и калиевые фельдшпатоиды). Это может указывать на присутствие на Жлобинской седловине двух групп пород, резко различающихся по содержанию этих элементов. Щелочные пикриты, беспироксеновые оливиновые мелилититы и оливиновые мелилититы отличаются повышенным содержанием MgO , Cr , Ni , Ni/Co -отношения и пониженным SiO_2/MgO -отношением, что сближает их с кимберлитоподобными образованиями Тиманского кряжа, Якутской и Архангельской провинций. Ультраосновные фойдиты имеют весь набор петрогеохимических характеристик, сближающих последние со щелочными базальтоидами рифтовых областей, в частности – высокая щелочность, что выражается в высоких K_2O/Na_2O - и K_2O/Rb -отношениях, высокое SiO_2/Mg -отношение. На различных двух- и трехкомпонентных диаграммах (рис. 2) наблюдается довольно отчетливое разделение указанных пород на две группы.

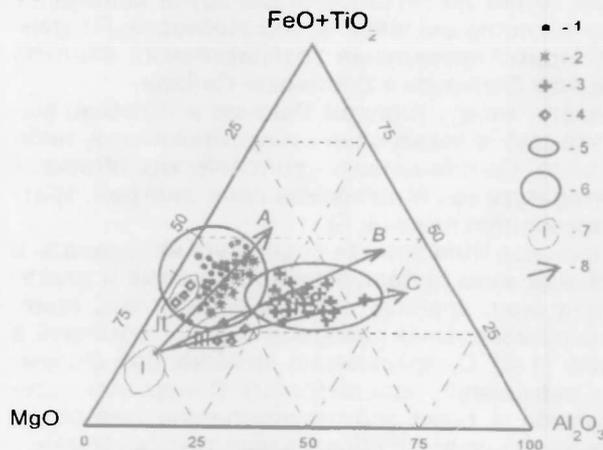


Рис. 2 Петрохимическая диаграмма (в мас.%) кимберлитовых и лампроитовых пород по С.М. Саблукову [11]. Щелочные магматиты Жлобинского поля:

1 – беспироксеновые оливиновые мелилититы и оливиновые мелилититы; 2 – щелочные пикриты; 3 – ультраосновные фойдиты; 4 – ксенолиты ультрамафитов. Поля составов: 5 – ультраосновных фойдитов; 6 – щелочных пикритов, беспироксеновых оливиновых мелилититов и оливиновых мелилититов; 7 – глубинных включений в кимберлитах: I – пироповые дуниты и перидотиты с ильменитом, II – пироповые пироксениты, III – эклогиты. 8 – тренды изменения состава: А – кимберлитов железо-титанистой серии; В – кимберлитов глиноземистой серии, С – лампроитов западной Австралии

На основании проведенных исследований делается вывод о существовании на Жлобинской седловине двух серий пород, которые отличаются между собой по каждому из следующих параметров: петрографии, особенностям вещественного состава, набором глубинного материала, петрогеохимическим особенностям. Исходя из основных характеристик этих пород, предлагается щелочные пикриты, беспироксеновые оливиновые мелилититы и оливиновые мелилититы отнести к щелочно-ультраосновной, а ультраосновные фойдиты – к щелочно-базальтоидной серии. Широкое разнообразие щелочных магматитов района по ве-

щественному составу обусловлено различными петрогенетическими процессами, отвечающими за их образование, а также, вероятно, связано с качественным и количественным различием в составе содержащегося в породах глубинного материала.

1. Ружицкий В. О. // Докл. АН БССР. 1967. Т. XI. № 11. С. 1010.
2. Смирнов Ю. Д. // ЗВМО. 1992. № 3. С. 7.
3. Красовский В. Ф., Лукашев К. И. // Докл. АН БССР. 1970. Т. XIV. № 8. С. 738.
4. Никитин Е. А., Дроздов В. А., Штефан Л. В. и др. // Литосфера. 1994. № 1. С. 23.
5. Махоткин И. Л., Жердев П. Ю. // Докл. АН РФ. 1993. Т. 329. № 4. С. 484.
6. Никишов К. Н. Петролого-минералогическая модель кимберлитового процесса. М., 1984.
7. Mitchell R. H., Bergman S. C. Petrology of lamproites. New York; London. 1991.
8. Mitchell R. H. // Geoscience. Canada, 1994. Vol. 18. N. 1. P 1.

9. Бородин Л.С., Лапин А.В., Пятенко И.К. Петрология и геохимия даек щелочно-ультраосновных пород и кимберлитов. М., 1976.

10. Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск, 1974.

11. Саблуков С.М. // Докл. АН РФ. 1990. Т. 313. № 4. С. 935.

Поступила в редакцию 09.04.99.

УДК 552.323.6:553.81.041(476)

Д. П. ТВОРОНОВИЧ-СЕВРУК, Г. И. ИЛЬКЕВИЧ

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ЗАЛЕГАНИЯ ТРУБОК ВЗРЫВА ЖЛОБИНСКОГО ПОЛЯ И ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ

It is discussed the geological building and deposition of Zlobin diatremes field, and their comparison with East Siberia kimberlitic diatremes are given.

В платформенном чехле запада Восточно-Европейской платформы установлены нижнерифейские, среднерифейские; вендские и верхнедевонские вулcano-магматические образования, соответствующие следующим основным фазам складчатости – готской, дальсландской, позднебайкальской и герцинской [1–5]. Исследование верхнедевонских вулcano-магматических образований последние 10 лет на территории Беларуси ведется, в частности, с целью выяснения их потенциальной алмазоносности. По данному вопросу, вероятно, необходимо проведение сравнительного анализа условий залегания трубок взрыва в Беларуси и Восточной Сибири.

На севере Гомельской области, между городам Рогачев и Жлобин, выявлено 23 диатремы (трубки взрыва), а также одно субвулканическое, либо гипабиссальное интрузивное тело. Группа данных геологических объектов обычно рассматривается в литературе как Жлобинское поле диатрем, краткая характеристика которого приводится ниже [4, 5].

На начальной стадии рифтогенеза Жлобинская седловина находилась в составе значительной по площади зоны предрифтового поднятия и растяжения – северного плеча Припятского прогиба, где она подверглась влиянию процессов активизации надрегиональных разломов северо-восточной и субмеридиональной ориентации [1–8]. Одновременно происходило формирование новых тектонических нарушений, параллельных Северному краевому разлому Припятского прогиба, а также зон разуплотнения земной коры, которые, вероятно, и послужили причиной образования трубок взрыва.

Проявление позднедевонского вулканизма в пределах Жлобинского поля диатрем приурочено к речицкому, воронежскому и ливенскому времени.

Диатремы Жлобинского поля имеют воронкообразное строение, причем в горизонтальном сечении – форму овальных или эллиптических тел. Мощность перекрывающих пород варьирует от 100 до 200 м; размеры кровли изменяются от 1000 м по длинной оси (диатрема Ассоя) до 60 м по короткой (Лучин-2). На глубине 250 – 400 м (от верхней части) кратерный конусо-подобный отдел трубок переходит в узкий подводящий канал величиной от нескольких до десятков метров (рис. 1). Верхняя (кратерная) часть диатрем Жлобинского поля состоит из вулканокластических, преимущественно эксплозивно-обломочных пород. Вниз по разрезу, наряду с вулканокластитами, встречаются также брекчированные лавовые образования. В большинстве случаев они представлены крупными обломками и глыбами ксенотуфов, ксенотуфобрекчий и менее распространенных бомбово-глыбовых агломератовых туфов, лавобрекчий (трубки Мадорская, Кустовицкая, Княжинская). В вещественном составе диатрем щелочным пикритам присущи MgO, Sr, Ni/CaO-отношения, пониженная роль SiO₂/MgO-отношений, которые сближают их с кимберлитами Восточной Сибири и Приазовья. Ультраосновным фойдитам характерны высокие K₂O/Na₂O- и SiO₂/MgO-отношения. В целом, породы диатрем Жлобинского поля относят к ультраосновным фойдитам либо щелочным пикритам [2, 11, 12].

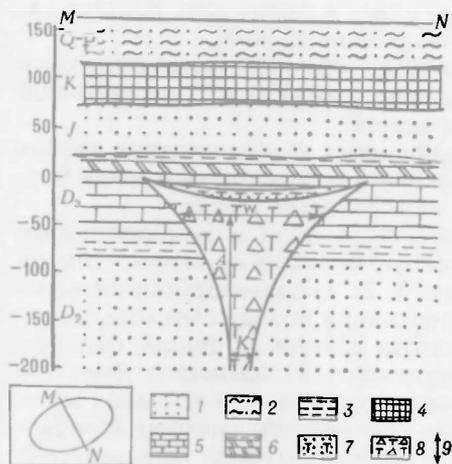


Рис. 1. Геологическая модель диатрем Жлобинского поля.

Условные обозначения: 1 – пески и песчаники; 2 – пески и алевролиты; 3 – глины и алевролиты; 4 – мел и мергели; 5 – известняки; 6 – доломиты и горючие сланцы; 7 – туфопесчаники; 8 – ксенотуфобрекчии и туфобрекчии; 9 – отрезки, определяющие параметр D_m .

самостоятельных частей: северо-восточной (основной) и юго-западной, на размытой поверхности которых залегает трапповый силл (краевая часть траппового плато). Северо-восточное тело имеет неправильную четковидную форму с крупными пережимами и выступами, оно круто падает и сужается с глубиной; юго-западное тело трубки характеризуется эллипсовидным контуром плоскости кровли, залегает субгоризонтально. Ограниченная часть северо-восточного тела выходит на дневную поверхность [4–9].

Сама трубка сложена типичной кимберлитовой брекчией. Слагающие ее кимберлиты сформированы на протяжении нескольких фаз внедрения [4–9].

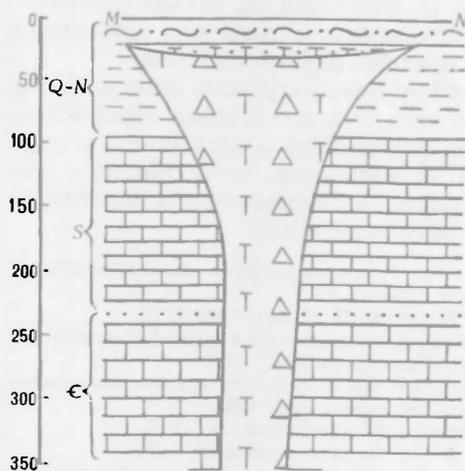


Рис. 2. Геологическая модель кимберлитовых трубок Восточной Сибири (условные обозначения как и на рис. 1)

Диатрема перекрыта маломощными осадками перми и карбона мощностью до 80 м. Ее строение двухъярусное: верхнюю часть диатремы составляет карбонатная шапка, содержащая раздробленный кимберлит; нижнюю – материнская кимберлитовая порода. Диаметр трубки – 140–150 м. С глубиной

Касаясь вопроса алмазности диатрем Жлобинского поля, необходимо дать краткую сравнительную характеристику ряда других типичных детально исследованных кимберлитовых трубок [3–6].

Геологические условия залегания алмазных пород в мире достаточно разнообразны. В Восточной Сибири, например, выявлены тела кимберлитов, частично или полностью перекрытые осадочными отложениями и траппами, с частично сохранившимися остатками кратерных фаций, взрывными камерами закрытого типа и др.

Примером подобных геологических образований служит трубка *Сытыканская*, расположенная в Далдыно-Алакитском районе (республика Саха). Ее большая часть находится под терригенными породами пермского возраста. Трубка состоит из двух

Другим примером кимберлитового тела, полностью перекрытого осадочными отложениями и траппами, является трубка *Восток* (Алакит-Мархинское кимберлитовое поле). Мощность захороняющих ее осадков пермо-карбона изменяется от 1 до 130 м, тогда как мощность траппов доходит до 100 м. Трубка имеет овальную форму с направлением длинной оси на северо-восток. Для погребенной верхней части тела размеры осей соотносятся как 410 на 285 м, характерен незначительный растроб (воздействие эрозии), который постепенно уменьшается с глубиной (рис.2).

Трубка *Восток* сложена преимущественно кимберлитовой брекчией.

Примером интрузий кимберлитовых тел в осадочные породы и траппы является трубка *Москвичка*. Диатрема

она быстро переходит в узкую подводящую дайку и серию жил. Контакт диатремы с вмещающими породами хорошо выраженный [4–9].

Трубка *Краснопресненская* – пример тела с сохранившимися остатками кратерных фаций. Ее кратерная часть до глубины 80–100 м от погребенной поверхности заполнена палеозойскими породами.

В целом следует отметить, что в морфологии кимберлитовых трубок Восточной Сибири есть одна общая особенность – переход кратерной части в подводящий канал происходит очень медленно (см. рис.2).

Рассмотренные выше диатремы Жлобинского поля и кимберлитовые трубки Восточной Сибири имеют определенную близость геологических условий залегания и морфологии тел (см. рис. 1, 2): 1) воронкообразное строение верхней части; 2) наличие в образующих тела породах нескольких генераций вулканитов; 3) сохранившиеся остатки кратерных фаций, сильную раздробленность вмещающих пород, их частичную ассимиляцию. Вместе с этим наблюдаются существенные различия в морфологии и условиях залегания, которые определяют специфические особенности диатрем Жлобинского поля. Значительная их часть имеет в своей кратерной зоне раструб, заметно больший, чем сибирские; кроме того, последний весьма резко сужается с глубиной. Указанная особенность, вероятно, может рассматриваться в качестве индикатора условий формирования диатрем, так как, по видимому, объективно отражает отдельные физические параметры образования данного типа геологических тел: интенсивность роста диатремы, а также температуру и давление, что в конечном счете с петрографическими особенностями пород и влияет на рост алмазов.

В связи с этим для количественной оценки морфологии трубок взрыва предлагается использовать отношение усредненного диаметра кровли диатремы (W) к среднему значению диаметра подводящего канала (K) и обозначить его как коэффициент D_M на глубине A при условии хорошо сохранившейся кратерной части. Он может служить одним из показателей, определяющих степень потенциальной алмазности диатрем. В качестве эталонных нами были использованы параметры алмазоносных трубок Восточной Сибири, некоторые из них описаны нами в данной статье. В частности, для них D_M изменяется в пределах от 1,5 до 2,9 при значениях $A=80–400$ м. В свою очередь, диатремы Жлобинского поля характеризуются высокими значениями $D_M=4–10$ при $A=80–400$ м. Величина D_M только у некоторых диатрем близка к 3, в них в настоящее время и отмечены единичные для территории Беларуси находки зерен алмазов (Цупер, Веточка).

Таким образом, применительно к Жлобинским диатремам на основании предложенного показателя D_M можно сделать вывод о слабой перспективности данных геологических объектов на содержание алмазов, что и подтверждено исследованиями петрохимии, минералогии, петрографии и вещественного состава вышеназванных пород (выполненное в Институте геологических наук НАН Беларуси Н.В. Веретенниковым).

1. Савко А. Д., Шетерев Л. Т., Зинчук Н. Н. Эпохи мощного корообразования и алмазоносного магматизма в истории Земли. Воронеж, 1999.
2. Штефан Л. В. // Проблемы алмазности Беларуси: Сб. ст. Мн., 1999. С.72.
3. Трофимов В. С. Основные закономерности размещения и образования алмазных месторождений на древних платформах и в геосинклинальных областях. М., 1967.
4. Харьков А. Д., Зинчук Н. Н., Крючков А. И. Геолого-генетические основы шлихо-минералогического метода поисков алмазных месторождений. М., 1995.
5. Хаин В. Е. Эволюция геологических обстановок в истории Земли. М., 1993.
6. Харьков А. Д., Зинчук Н. Н., Зуев В. М. История алмаза. М., 1997.
7. Тихомиров С. В. Этапы осадконакопления девона Русской платформы и общие вопросы развития и строения стратисферы. М., 1995.
8. Джейкс А., Луис Дж., Смит К. Кимберлиты и лампроиты Западной Австралии. М., 1989.
9. Зинчук Н. Н. Коры выветривания и вторичные изменения кимберлитов Сибирской платформы. Новосибирск, 1994.
10. Каминский Ф. В. Кимберлиты Китая. М., 1989.
11. Штефан Л. В. // Проблемы алмазности Беларуси. Мн., 1999. С.175.
12. Клушин С.В., Никитин Е.А., Данкевич И.В. // Проблемы алмазности Беларуси. Мн., 1999. С.14.

Поступила в редакцию 05.01.2000.

ПАЛЕОГЕОГРАФИЧЕСКИЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ
НА ТЕРРИТОРИИ БЕЛАРУСИ В ФАМЕНСКОЕ ВРЕМЯ

General peculiarities of the paleo-geographical development of the territory of Belarus during the Eocene period are considered on the basis of the general features of the geological structure of the territory of Byelorussia and on the basis of structural-textural features of rocks.

В среднем девоне опускание Русской (Восточно-Европейской) платформы привело к трансгрессии мелководного моря до линии Ошмяны–Барановичи–Пинск.

В верхнем девоне образовался Припятский рифтовый грабен с вулканической активностью, единый морской бассейн распался на два: в Оршанской впадине и Припятском прогибе. В последнем возникла сильно засоленная лагуна, сменившаяся глубоководным бассейном. Развитие морского бассейна происходило в несколько этапов.

В начале фаменского времени в течение примерно 3,8 млн лет сформировалась задонско-елецко-петриковская толща, стратиграфический разрез которой отражает палеогеографические условия юго-востока Беларуси. В пределах Припятского прогиба отложения данного возраста представлены преимущественно чередованием глинистых и глинисто-карбонатных пород с более чистыми, нередко органогенными карбонатами. Для южной части Припятского прогиба в этот период времени характерно накопление главным образом глинистых и песчано-алевроитовых пород с редкими прослоями хемогенных отложений небольшого площадного распространения.

Интерес к задонско-елецко-петриковским отложениям на территории Припятского прогиба вызван тем, что к ним приурочены основные месторождения нефти (Речицкое, Осташковичское, Давыдовское и др.) и существуют перспективы нахождения новых. В этой связи изучение условий формирования осадочных отложений, к которым они приурочены, является весьма актуальным.

Изучение фациального облика задонско-елецко-петриковских отложений показывает, что их накопление проходило в условиях теплого и влажного климата, изредка сменявшегося более жарким и сухим. В палеобассейн с прилегающих территорий – Украинского кристаллического щита (УКЩ), Воронежского и Белорусского массивов, стекало большое количество рек, приносящих в него (особенно в южной части) значительное количество терригенного материала. В этот период времени УКЩ представлял собой, скорее всего, высокогорный платообразный массив. Севернее, в пределах Белорусского массива, преобладали континентальные ландшафты с выровненным рельефом.

Извилистая береговая линия в южной части бассейна проходила несколько южнее (на 10–20 км) современной границы Припятского прогиба, о чем свидетельствует наличие осадочных отложений этого возраста и небольших по размерам органогенных построек за его пределами. Большое количество песчано-алевроитового и глинистого материала, сносимого реками в Припятский седиментационный бассейн с территории УКЩ в задонско-елецко-петриковское время, свидетельствует также и о том, что в предшествующее ему ливенское время франского яруса климат здесь был сухой и жаркий, способствовавший развитию обширной коры выветривания. Северная береговая линия находилась значительно севернее современной границы Припятского прогиба, о чем свидетельствует наличие здесь мощных местами органогенных (например, Березинская площадь) отложений. Ориентировочно северная граница палеобассейна, особенно в задонско-елецкое время, проходила по широте несколько южнее линии Барановичи–Могилев. Соответственно несколько западнее и восточнее современных были границы Припятского задонско-елецко-петриковского седиментационного бассейна.

Равнинный характер территории Белорусского массива способствовал медленному течению рек и временных водных потоков, которые, очевидно, застревали в мангровых зарослях, обширных лагунах, озерах и болотах на землях, прилегающих к современной границе Припятского прогиба. Прибрежные зоны занимали кустарниково-травяные сообщества с отдельно растущими деревьями, о чем свидетельствуют их многочисленные остатки в осадочных отложениях данного возраста.

Некоторое изменение тектонического режима в петриковское и последующее время привело к размыву накопившихся за пределами Припятского прогиба отложений, что и фиксируется в настоящее время. Темноцветные до черных глинистые и глинисто-карбонатные породы с наличием в них сингенетичного пирита, которые представлены в центральной части Припятского прогиба, свидетельствуют о несколько иных, чем в северной и южной его частях, физико-географических условиях осадконакопления. Здесь существовали условия малой подвижности вод, а следовательно, и незначительного водообмена. В наиболее погруженных зонах происходило заражение морской воды сероводородом и углекислотой, из-за чего создавались крайне неблагоприятные экологические условия для существования донных организмов. А замедленные процессы разложения органических остатков предопределяли темноцветность пород доманикового типа.

Наиболее благоприятная экологическая обстановка наступала в периоды уменьшения сноса с суши терригенного материала, когда формировались органогенные известняки (температура воды не опускалась ниже 18–20°C, соленость была в пределах 27–38 ‰, при хорошей освещенности до глубины 40–50 метров).

Большую часть описываемого времени морской бассейн был нормальной солёности, с нормальным газовым режимом и сильно расчлененным рельефом дна. В отдельные периоды времени экологическая ситуация ухудшалась в связи с резким осолонением вод, о чем свидетельствует наличие прослоев ангидрита и каменной соли.

Продолжавшиеся тектонические колебательные движения способствовали формированию ритмичного строения осадочной толщи, а сложные физико-географические условия – резко разнофациального состава пород по площади их распространения.

Детальное изучение литолого-петрографических особенностей задонско-елецко-петриковских отложений северной части Припятского прогиба (Давыдовской, Березинской, Осташковичской, Хатецкой и других площадей) выявило в их развитии много общих черт, характеризующих палеогеографическую и палеоэкологическую обстановку образования здесь органогенных построек. Так, на Давыдовской площади в основании органогенной постройки на повышенных участках рельефа дна морского бассейна накапливались мшанково-водорослевые карбонаты, а на их склонах – брахиоподово-водорослевые [1, 2]. При этом размеры онколитов на повышенных участках составляют 30 мм, а на крыльях – 15 мм, что указывает на различия в экологической ситуации. Среди породообразующих в большом количестве встречаются остатки остракод, пелиципод, фораминифер, морских ежей. Выше разрез органогенной постройки сложен преимущественно остатками сине-зеленых водорослей рода ротфлейзелл и гирванелл, местами встречаются крупные остатки умбелл. Из сказанного следует, что в конце задонского времени наиболее активное развитие растительного и животного мира происходило в пределах Давыдовской площади.

Геоморфология органогенной постройки зависит от тектонического режима, который определяет физико-географические условия среды, в том числе рельеф дна бассейна седиментации, когда его расчлененность способствует формированию биогермов и биостромов, а также колониальные донные организмы. Колебательные движения земной коры в зонах органогенного седиментогенеза приводят к образованию пластовых органогенных пород, чередующихся с глинистыми и хемогенными, как это наблюдается на Золотухинской площади. В случае превышения скорости роста органи-

генной постройки над скоростью погружения она подвергается интенсивному волновому воздействию, в результате чего образуются биогенные и биохемогенные илы.

Таким образом, вполне обоснованно рассматривать породы с содержащимися в них остатками растений и животных как отражение среды обитания, а фации осадочных отложений – как показатель физико-географической обстановки. Изучение морфологических и экологических особенностей тех или иных организмов в связи с физико-географическими элементами среды их обитания позволяет дать заключение об экологии среды. Экологический состав бентоса, обитавшего на различных участках дна задонско-елецко-петриковского бассейна, является вполне надежным показателем гидродинамических условий, скорости накопления осадка и аэрации. Таксономический состав фауны, обусловленный экологическими особенностями грунта, служит указанием на общий биономический тип бассейна и на особенности сообщения его со смежными бассейнами. Распределение донных и планктонно-нектонных организмов в пределах каждого водоема связано с определенным местообитанием. Каждый тип местообитания соответствует фациальной зоне со свойственным ей комплексом физико-географических и гидрологических условий. Важнейшими из них являются: а) положение по отношению к береговой линии (для морских условий); б) глубина местообитания; в) наличие привноса терригенного материала; г) интенсивность гидродинамического воздействия; д) скорость накопления осадков; е) характер грунта и его консистенция; ж) освещенность и т.д.

При большом разнообразии элементов среды определенное влияние на экологический состав и распределение бентоса имеют характер грунта и его консистенция. В зависимости от характера грунтов в пределах одной зоны моря наблюдаются различия в составе ассоциации фауны. В то же время в разных фациальных зонах состав фауны сильно различается в зависимости от особенностей каждой зоны. Анализ результатов изучения остатков остракод показывает (табл.1), что наиболее благоприятными для обитания бентоса в пределах Припятского палеобассейна в задонско-елецкое время были зоны прибрежного мелководья и зоны отмелей с неустойчивым режимом, разнообразными условиями в отношении грунта и гидродинамического воздействия, где на близких расстояниях селились экологически различные группы обильной и разнообразной фауны [3].

Образование растительного покрова из высших наземных растений оказывало существенное влияние на климат, гидрологию, состав атмосферы. По данным Х. Холленда, с развитием наземной растительности происходило постоянное уменьшение величины PCO_2 и увеличение содержания кислорода [4, 5]. Так, если современный атмосферный кислород имеет значение $\delta^{18}O$, равное +23,5% относительно SMOW, то в девонской атмосфере величина $\delta^{18}O$ составляла +17,3%. Следовательно, с появлением наземной растительности существенно возросла роль и продуктивность фотосинтеза на суше, которая превышала таковую в океанах примерно в два раза. Кроме того, в связи с дегазацией мантии и коры в атмосфере постоянно возрастало парциальное давление, количество неона (Ne), аргона (Ar), криптона (Kr), в то время как количество гелия (He) оставалось постоянным. Изучение газов из закрытых пор доломитов Давыдовской площади и песчаника Западно-Валавской площади показало в частности, что содержание H_2 в них меняется в пределах 0,133 – 0,645% от общей газонасыщенности, N_2 – 88,694 – 95,680%, CO_2 – 3,732 – 11,284% при общей газонасыщенности 99,424 – 132,933 см³/кг (табл. 2).

С повышением содержания кислорода в атмосфере усиливалось химическое выветривание горных пород. Если до появления высших наземных растений, например в досилурийское время, высвобождающийся при химическом выветривании PO_4^{3-} непосредственно попадал по рекам в морские водоемы, то с их появлением определенное количество данного иона захватывалось наземными растениями, переокислялось, а остатки после бактериального воздействия на суше частично переносились в морские бас-

сейны с анаэробными условиями. На состав атмосферы оказывало влияние химическое выветривание, скорость которого возрастала в связи с увеличением скорости захоронения органического углерода. Это в свою очередь приводило к увеличению скорости разложения терригенных и карбонатных минералов и соответственно к увеличению скорости удаления CO₂ из атмосферы.

Таблица 1
Батиметрические условия осадконакопления по материалам палеоэкологических исследований

Площадь	Краткая литологическая характеристика	Экологическая ассоциация остракол	Глубина обитания остракол, характеризующая условия осадконакопления, м
Задонское время			
Восточно-Первомайская	Известняк	Бентосная	До 50
Речицкая	Известняк	Бентосная	До 50
	Известняки слабо глинистые	Бентосно-пелагическая	100–150
	Известняк глинистый	Пелагическая	150–200
Копаткевичская	Аргиллит	Бентосная	До 50
Мозырская	Известняки, мергели	Пелагическая	150–200
		Пелагическая ципридинидовая	> 200
Восточно-Ельская	Глина	Пелагическая ципридинидовая	> 200
Стреличевская	Известняки глинистые, глина	Пелагическая	150–200
		Пелагическая ципридинидовая	> 200
Туровская	Известняк	Бентосная	До 50
Казимировская	Известняк глинистый	Пелагическая ципридинидовая	> 200
Елецко-петриковское время			
Восточно-Первомайская	Известняк глинистый темно-серый	Бентосная и пелагическая	До 50, 150–200
Зареченская	Известняк	Пелагическая	150–200
Западно-Валавская	Известняк глинистый	Пелагическо-бентосная	50–100
		Пелагическая	150–200
Петриковская	Известняк глинистый	Бентосная пелагическая	100–150
Борщевская	Известняк	Бентосная	До 50 с повышенной соленостью
Золотухинская	Известняк сильно глинистый	Пелагическая	150–200
Старобинская	Известняк	Бентосная	До 50

Таблица 2

Результаты изучения газов в закрытых порах пород межсолевого (задонско-елецко-петриковское) комплекса Припятского прогиба

Площадь номер скважины	Глубина, м	Название породы	Общая газо-насыщенность, см ³ /кг	Удельное содержание компонентов л x 10 см ³ /кг			
				He	H ₂	CO ₂	N ₂
Давыдовская, 23	2833–2862	Доломит	108,691	0	0,701	4,459	103,148
Давыдовская, 23	2336–2362	—	109,393	0	0,146	4,082	104,663
Давыдовская, 23	2930	—	132,933	0	0	10,834	121,403
Западно-Валавская, 1	3504,75–3512,45	Песчаник	99,424	0	0	9,706	76,292
	2545–2669	Соль	93,953	0	0	0,196	93,641

В конце петриковского времени на территории Беларуси началась регрессия фаменского моря, которой способствовало общее поднятие Русской платформы. И это обусловило формирование данково-лебедянского седиментационного бассейна.

В начале данкво-лебедянского времени (боричевский век) на территории Беларуси морские условия осадконакопления существовали только в юго-восточной ее части. Бассейн был относительно глубоководным, его глубина уменьшалась в направлении с юго-востока на северо-запад. В по-

родах встречаются остатки брахиопод, пелиципод, криноидей, фораминифер, остракод, а также онколитовые разности. Местами среди карбонатных пород можно встретить прослой ракушечника, образованного в результате изменения экологических условий в связи с массовой гибелью брахиопод. Характерным для этой части разреза является наличие прослоев оолитовых известняков. Продолжающаяся регрессия моря привела к расширению лагуны на всей территории Припятского прогиба. В результате сложившихся палеогеографических условий здесь началось интенсивное образование каменной соли. Временами, когда скорость погружения прогиба возрастала и не компенсировалась садкой солей, в результате привноса терригенного материала образовывались прослой песчано-алевритовых пород. Такие периоды повторялись неоднократно, что и прослеживается в четкой ритмичности строения осадочной толщи. Повышенная соленость воды в лагуне создавала неблагоприятные экологические условия для жизнедеятельности организмов.

Примерно с середины данково-лебедеянского времени начинается постепенная трансгрессия моря на территорию Беларуси. Соленость воды уменьшалась, а затем вода существенно опреснилась за счет речных притоков с прилегающих территорий. Повышенной водообильности способствовало постепенное увлажнение жаркого климата. В результате в юго-восточной части Беларуси образовывается однообразный лагунно-морской опресненный бассейн с повышенным содержанием в воде солей кальция, о чем свидетельствуют прослой известняков в общей терригенной надсолевой толще. Среди органических остатков встречаются лагунно-пресноводные пелициподы, филлоподы, черви, рыбы, конодонты, а также остатки харовых водорослей.

Береговая линия данково-лебедеянского бассейна распространялась несколько западнее и севернее границ Припятского прогиба. Областью сноса являлись Белорусский и Воронежский массивы, а также УКЩ, рельеф которого был существенно расчленен. С него стекало большое количество рек и временных потоков, которые интенсивно сносили песчано-алевритовый материал в южную часть Припятского прогиба (Ельская депрессия). В прибрежной части УКЩ, как и на некоторых других частях суши территории Беларуси, произрастала обильная растительность – археоптерисы, астерокаламиды, рекоптерисы и редкие лепидодендроны, остатки которых в большом количестве встречаются в толще осадочных пород. В то же время Белорусский и Воронежский кристаллические массивы, перекрытые девонскими породами, как и в предыдущие эпохи представляли собой преимущественно пологие равнины со слабо расчлененным рельефом и слабо развитой речной сетью. Течение протекающих по ним рек было медленным, и они сносили в Припятский прогиб преимущественно пелитовые частицы.

В конце фаменского времени территория Припятского прогиба испытала кратковременное поднятие, произошло общее обмеление морского бассейна, что привело к массовой гибели морских организмов. В толще осадочных пород фиксируются трещины усыхания, красноцветность, повышенная песчаность.

1. Голубцов В.К., Махнач А.С. Фации территории Белоруссии в палеозое и мезозое. Мн., 1961. С. 46.

2. Демидович Л.А. Формирование коллекторов нефтеносных комплексов Припятского прогиба. Мн. 1979. С. 158.

3. Махнач А.С., Урьев И.И., Кручек С.А. и др. Девонская межсолевая толща Припятской впадины (региональные закономерности строения и состава). Мн., 1981.

4. Холленд Х. Химическая эволюция океанов и атмосферы. М., 1989.

5. Кудельский А.В., Бурак В.К. Газовый режим Припятского прогиба. Мн., 1982.

Поступила в редакцию 02.11.99.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГИПСОВ БРИНЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

The varieties of the early and late generations of gypsum are characterized and the specificities of their spatial spreading are revealed.

Бриневское месторождение гипса расположено на западе Припятского прогиба в Гомельской области близ границы распространения верхней соленосной толщи и приурочено к центральной части Бриневского горста, простирающегося в субширотном направлении.

В пределах горста бурением вскрыты верхнефранская соленосная формация, межсолевой комплекс, сульфатоносная толща (гипсы, ангидриты), являющаяся аналогом верхнефаменской соленосной формации, а также каменноугольные и мезокайнозойские отложения.

Сульфатоносная толща представлена чередующимися слоями гипса, гипсо-ангидритовой породы, темно-серых карбонатных глин и мергелей с прослоями известняков, доломитов и, реже, песчаников и алевролитов [1–3].

Мощность сульфатоносной толщи варьирует от 68 до 253 м (в среднем 113 м). Сульфатонасыщенность разреза составляет 12–48,5 %, выделяются от 1 до 14 пластов гипса и ангидрита, которые, в свою очередь, объединяются в четыре гипсовых горизонта. На основании изучения керна скважин, пробуренных на Бриневском месторождении, установлено, что с увеличением глубины залегания гипсовых горизонтов в их составе существенно возрастает содержание ангидрита, причем в опущенном северном блоке четвертый горизонт на глубинах более 560 м почти полностью сложен ангидритом, что свидетельствует о том, что существовали условия, способствующие сохранению безводного CaSO_4 [4]. По данным палинологических исследований В.И. Авхимовича, возраст этой толщи определяется как ледбянско-эресский, что соответствует галитовой и нижней части калиеносной субформации.

В разрезе сульфатоносной толщи присутствуют ангидритодоломитовые породы со сгустковым распределением микрочешуйчатого ангидрита, мелкозернистого доломита и стяжений кремнезема. Ангидриты с примесью доломитового материала характеризуются пелитоморфной и микрочешуйчатой структурой. Разновидности голубоватого цвета, не содержащие примеси глинистого или карбонатного материала, обладают гетеробластовой микрокристаллической структурой. Встречаются также породы со спутанноволонистой и радиально-лучистой микрокристаллической структурой, возникшей в результате частичной гидратации ангидрита.

В результате исследования 157 образцов гипса из керна скважин 2, 10, 15, 25, 28^г были выделены четыре его разновидности, относящиеся к двум генерациям. Наименование структур дано в соответствии с номенклатурой, разработанной для галогенных пород [6].

Первая генерация – гипс, заместивший ангидрит и развитый в слоистых карбонатно-ангидритовых породах, вторая генерация представлена гипсом, заполняющим трещины в слоистых, плитчатых и сильно брекчированных доломитовых мергелях, органогенных и хемогенных известняках.

Выделяются две разновидности гипса первой генерации: 1) тонко-, средне- и крупнозернистый сахаровидный гипс, обычно белый, желтоватый, имеющий кремовый, серый и зеленовато-серый оттенок и 2) пластинчатый гипс серого и желтовато-коричневого цвета, иногда бесцветный прозрачный.

Серый и зеленовато-серый оттенок сахаровидного гипса, очевидно, обусловлен включениями тонкораспыленного глинистого, алевролитового и карбонатного (положительная реакция с HCl) вещества. Это, в свою очередь, связано с приуроченностью гипса с таким оттенком к брекчированным, перемятым и раздробленным доломитовым мергелям и известнякам. Саха-

ровидный гипс сложен плотными, массивными, разномасштабными агрегатами. Ему присущи идиоморфизм минеральных компонентов и четкие границы между отдельными зернами. Зерна имеют неровные, занозистые края, обладают хорошей спайностью; их периферическая часть нередко насыщена ангидритовой и глинистой примесью.



Структурные разновидности гипса Бриневско-го месторождения: а – пластинчатая (розетки в ангидрите), ув.4х; б – волокнистая, нат.вел.; в – шестовато-столбчатая, ув.20х

Анализ кернов и шлифов свидетельствует, что сахаровидная разновидность гипса широко представлена в разрезах I и II гипсовых горизонтов. В некоторых пластах верхних горизонтов сахаровидный гипс является доминирующим (до 85–90 % всей массы). Его количество убывает с глубиной, и в III, IV горизонтах наблюдается смесь гипсов двух генераций – сахаровидного и удлиненно-шестоватого второй генерации.

Пластинчатый гипс первой генерации встречается среди сахаровидного гипса, а также в мергелях, органогенных и хемогенных известняках, ангидритах, глинах, алевролитах, песчаниках всех четырех гипсовых горизонтов. Структура гипса разномасштабная, часто крупнокристаллическая. Кристаллы пластинчатого гипса в отдельных случаях достигают размеров 5,5–6 см по длинной оси.

Пластинчатый гипс (рисунок а) представлен разноориентированными кристаллами с весьма совершенной спайностью, собранными в розетки, которые образуют кластеры, сноповидные сростки и пучки. Часто эти агрегаты слагают порфиробласты (размером 7–9 см) в плотных ангидритах голубоватого цвета. В отдельных кристаллах гипса отмечаются остатки буроватого глинисто-органического вещества, трассирующие зоны роста. Иногда в гипсовых кристаллах сохраняются мельчайшие корродированные реликтовые зерна ангидрита, присутствие которых свидетельствует об образовании гипса путем гидратации ангидрита. С увеличением глубины пластинчатый гипс сменяет его остальные разновидности; в IV горизонте он доминирует в виде единичных розетковидных включений (раз-

мером до 2,5 см) в голубовато-сером плотном ангидрите. Отмечаются единичные кристаллы и розетки, окаймленные битумами.

Гипс второй генерации представлен двумя разновидностями: волокнистый (селенит) и шестоватый.

Волокнистый гипс (см. рисунок б) встречается в трещинах в виде параллельно-волокнистых масс. Он имеет яркий шелковистый блеск и окрашен в желтовато-серый и белый цвета. Толщина волокон гипса от 0,1 мм и менее. Очень часто внутри трещин, заполненных параллельно-волокнистым гипсом, на стыке волокон выросших из висячего и лежачего боков наблюдаются

ся реликтовые линзовидные участки вмещающей породы [6]. За счет присутствия захваченных включений тонкораспыленного карбонатного и глинистого вещества гипс иногда приобретает грязно-серый оттенок. Расположение волокон гипса чаще всего перпендикулярно к стенкам трещин. Иногда местами волокна гипса извилисты, изогнуты и смяты, что свидетельствует о постседиментационных деформациях пород во время роста кристаллов. Ширина трещин с волокнистым гипсом достигает 1,5–2 см в III и IV гипсовых горизонта и 6–7,5 см в I и II горизонтах.

Шестоватый гипс наиболее широко развит во II и III горизонтах, в I и IV горизонтах имеет подчиненное значение. Структура гипса мелко- и средне-шестоватая. В массе шестоватого гипса выделяются столбчатые разности размером 2x6 мм (см. рисунок в), которые легко отделяются друг от друга; в результате гипс рыхлый и довольно хрупкий. Шестоватый гипс в трещинах образует сноповидные агрегаты, имеющие столбчатое и игольчатое строение. В некоторых случаях гипс имеет веерообразную и пучковидную структуру. Часто его шестоватые и игловидные кристаллы обволакивают зерна и розетки пластинчатого гипса. В трещинах, заполненных шестоватым гипсом, нередко видны швы срастания с реликтами глинистого и карбонатного вещества. Эта разновидность гипса отличается чисто белым цветом, иногда наблюдается желтоватый оттенок.

Волокнистый и шестоватый гипс, вероятно, образовались в результате переотложения в трещинах сульфатного материала, мобилизованного при растворении нижележащих ангидритовых и гипсовых пород.

Все сказанное свидетельствует о сложной постседиментационной истории преобразования сульфатной толщи Бриневского месторождения, выразившейся в формировании, по крайней мере, двух генераций и четырех структурных разновидностей гипса. Похожие структурные формы гипса свойственны сульфатносным толщам других регионов [7,8]. Физико-химические условия формирования гипса сложны [5] и требуют специальных исследований.

1. Высоцкий Э.А., Кислик В.З., Авхимович В.И. и др. // ДАН БССР. 1984. Т.28. №10. С.917.
2. Гарецкий Р.Г., Кислик В.З., Высоцкий Э.А. и др. Девонские соленосные формации Припятского прогиба. Мн., 1982.
3. Зингерман А.Я., Зеленцов И.И. Геологическое строение Бриневского месторождения гипса. (Белорусская ССР) // Геология твердых полезных ископаемых БССР. Мн., БелНИГРИ, 1979. С.157.
4. Махнач А.А. Геохимическая оценка механизма превращения ангидрита в гипс // ДАН АНБ. 1999. Т.43. № 2. С.90.
5. Мельникова З.М., Мошкина И.А., Колосов А.С. // Проблемы соленакопления. Новосибирск, 1977. Т.1. С.128.
6. Яржемский Я.Я., Протопопов А.Л., Лобанова В.В. и др. Атлас структур и текстур галогенных пород СССР. Л., 1974. С.14.
7. Kasprzyk A. // J. Sed. Res. 1995. Vol A65. P.348.
8. Tabakh M. E., Sehreiber B. C., Warren J. K. // J. Sed. Res. 1998. Vol 68. P.88.

Поступила в редакцию 11.02.2000

УДК 631. 417. 2

Н.К. ЧЕРТКО, Р.В. ЕРЁМИН

ТРАНСФОРМАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ОПТИМИЗИРОВАННЫХ ЗЕМЛЕВАНИЕМ И ТОРФОВАНИЕМ ПОЧВАХ

In activity the data of researches qualitative and fractional composition of a humus of piat and soddy-podzolic soils after optimization them are described by depoziting piat and mineral soil.

Роль гумуса в почвенном плодородии велика и многогранна. Здесь следует отметить следующие три момента.

1. Гумусовые вещества содержат в ядре и боковых цепях азот и ряд зольных элементов (Са, К, S, Р и др.), имеющих важное значение для питания растений. При разложении гумуса эти элементы освобождаются и становятся доступными растениям.

2. Гумусовые вещества благодаря наличию функциональных групп обладают большой поглотительной способностью по отношению к катионам. При этом гуминовые кислоты, образуя с Ca, Mg и полуторными оксидами неподвижные, устойчивые соединения, предохраняют их от вымывания (обратную роль играют фульвокислоты, способствующие выносу оснований из почвы).

3. Благодаря клеящим свойствам гуминовые кислоты связывают минеральные частицы, образуя почвенные агрегаты, и тем самым играют важную роль в создании почвенной структуры и связанных с ней благоприятных физических свойств почвы.

Таким образом, очевидно, что наиболее ценной частью почвенного гумуса являются гуминовые кислоты [1].

Можно считать, что гуминовые кислоты являются первой стабильной формой органического материала в почвенных условиях. От устойчивости соединений зависит скорость их распада или трансформации. Эти особенности дают возможность с кинетических позиций подойти к анализу процесса гумификации. Скорость биохимической реакции, в которой из исходных веществ формируются гумусовые вещества и получаются продукты минерализации, очень сильно зависит от условий среды: концентрации реагирующих компонентов, влажности, температуры, pH почвенного раствора, окислительно-восстановительного потенциала и т. п. Зависимость скорости гумификации и ее стадий от названных параметров характеризует кинетику реакции, а основанная на этом принципе теория может быть названа кинетической теорией гумификации.

Одним из важнейших понятий этой теории является глубина гумификации, под которой понимается степень преобразования органических остатков в гумусовые вещества. Глубина гумификации увеличивается по мере накопления гуминовых кислот и нарастания их "зрелости". Аналитически глубину гумификации можно выразить уравнением:

$$H=f(Q, I, t),$$

где Q – общий объем ежегодно поступающих в почву и подвергающихся гумификации растительных остатков; I – интенсивность их трансформации, зависящая от скорости отдельных стадий процесса; t – время воздействия почвы на попавшие в нее остатки, близкое к длительности вегетационного периода.

Это уравнение, в частности, решается с применением длительности периода биологической активности (ПБА) – по Бирюковой, отрезка времени, в течение которого создаются благоприятные условия для нормальной вегетации растений, активной микробиологической деятельности [3].

Однако не все почвы, развивающиеся с равными по длительности ПБА, имеют одинаковый тип гумуса. Это положение подтверждает функция $H=f(Q, I, t)$, согласно которой в пределах почвенного ряда с одинаковыми ПБА состав гумуса должен изменяться, если изменяются какие-либо факторы, влияющие на интенсивность деятельности микроорганизмов. Этим фактором может выступать степень насыщенности основаниями. В частности, фульватно-гуматный гумус формируется в почвах, если степень насыщенности основаниями >60%. Одновременный учет двух факторов – ПБА и насыщенности основаниями – позволяет определить области формирования различных типов гумуса. Сильнокислые почвы независимо от ПБА имеют фульватный гумус.

Для решения генетических проблем почвоведения и производственных задач необходима обобщенная характеристика гумуса.

По И. В. Тюрину [2], качественные особенности гумуса различных типов почв, или его фракционно-групповой состав, характеризуются количественным соотношением групп и фракций важнейших составных частей почвенного гумуса: гуминовые кислоты, гиматомелановые кислоты, фульвокислоты, гумин, группы неспецифических соединений.

Фракционный состав характеризует распределение веществ, входящих в те или иные группы почвенного гумуса по формам их соединений с мине-

ральными компонентами почвы. Согласно определению, фракционный состав зависит от содержания и состава солей, минералогического состава почв и условий протекания реакций взаимодействия, среди которых наиболее важна степень кислотности или щелочности почв. Те же факторы влияют на формирование группового состава, поэтому часто наблюдается корреляция между групповым и фракционным составами. Так, накопление в почвах черных ГК обычно сопровождается увеличением их доли, связанной с кальцием. Это происходит потому, что повышенная концентрация Ca^{2+} в почвенном растворе по закону действия масс способствует образованию гуматов кальция. В то же время в богатых кальцием почвах создаются благоприятные условия для гумификации.

Качество гумуса оценивается показателем степени гумификации, под которой понимается доля гумифицированного материала (точнее гуминовых кислот) в составе органического вещества. Степень гумификации считается очень высокой, если более 40% органического вещества представлены гуминовыми кислотами.

Тип гумуса оценивается по отношению $C_{\text{ГК}}:C_{\text{ФК}}$. Это гуматно-фульватное отношение, или отношение содержания углерода ГК к содержанию углерода ФК, – величина безразмерная и ее можно вычислить по результатам анализа группового состава гумуса независимо от способа его выражения.

Показатели фракционного состава гумуса характеризуют связь гумусовых веществ с минеральной частью почвы, а также активность и агрессивность гумусовых веществ [3].

На основе положений кинетической теории гумификации и с учетом важнейших характеристик гумусного состояния почв нами исследован гумус торфяной и дерново-подзолистой глееватой супесчаной почв, оптимизированных соответствующим способом землевания и торфования.

Существенным недостатком мелиорированных торфяных почв является быстрая минерализация торфа и антропогенная эрозия. Эти процессы можно замедлить, если мелиорацию дополнить оптимизацией торфа путем внесения минерального супесчаного грунта в дозе 1500–2250 т/га [4].

При сохранении равновесия в приходно-расходной части органического вещества в оптимизированных землеванием торфяных почвах минерализация органического вещества протекает как и в минеральных почвах. Основная эмиссия CO_2 из почвы в атмосферу обусловлена минерализацией неспецифической части почвенного гумуса, корневым дыханием растений (1/3 часть от общей величины дыхания почв), минерализацией ежегодного растительного опада, из которого только 0,6–4,7% углерода ежегодно расходуется на формирование вновь образованных устойчивых групп гумусовых веществ.

Рассмотрим процесс трансформации органического вещества на примере объекта "Будагово", расположенном в Смолевичском районе Минской области. Был исследован качественный состав гумуса через 20 лет после землевания торфяной почвы (табл. 1). С увеличением дозы внесенной супеси содержание углерода снизилось в два раза по сравнению с контролем, хотя различие по углероду между вариантами опыта с разными дозами супеси не существенно (0,9). В оптимизированных вариантах снизилось общее содержание гумуса на 26,9–29,4%. По сравнению с контролем в 18 раз снизилось содержание гидролизуемого остатка, определенного в вытяжке 1Н серной кислоты и в 3,5 раза в 80%-й серной кислоте. Различия в гидролизуемом остатке между оптимизированными вариантами не существенны. Негидролизуемый остаток существенно увеличился в варианте с дозой супеси 2250 т/га (см. табл. 1).

Качественный состав гумуса изменился следующим образом. Во всех вариантах опыта преобладают гуминовые кислоты над фульвокислотами, а в вариантах с внесением грунта отношение $C_{\text{ГК}}:C_{\text{ФК}}$ возросло по сравнению с контролем на 1,15–1,12. Кроме того, содержание гуминовых кислот в вариантах с внесением супеси возросло на 2,5–4,7 единиц, что подтверждает достоинства способа землевания, и это косвенно указывает на формирова-

ние прочного органо-минерального комплекса с устойчивыми гумусовыми веществами.

Таблица 1

Изменение фракционно-группового состава гумуса торфяной почвы под влиянием оптимизации супесью

Образец	С. %	Битумы %	Гумус. %	Гуминовые кислоты				Фульвокислоты				Идропизируемый Н ₂ О		Н.О.	С _н /С _д	
				1	2	3	Σ	1а	1	2	3	Σ	1Н			80%
1-97, контроль	26,0	2,2	44,8	11,7	12,0	12,8	36,5	3,0	9,2	7,1	7,4	26,7	1,8	7,9	34,6	1,36
2-97, 1500 т/га	11,3	0,2	19,4	12,2	12,7	14,1	39,0	2,4	3,1	6,3	6,3	18,1	0,2	2,2	34,1	2,45
3-97, 2250 т/га	10,4	1,4	17,9	16,2	13,0	12,0	41,2	1,8	4,5	18,0	3,0	27,3	0,1	2,7	40,9	2,48

По вариантам опыта незначительно увеличилось содержание гуминовых кислот, связанных с полуторными оксидами, и практически без изменения остались фракции, связанные с кальцием и илистой частью почв, так как во внесенной супеси было больше полуторных оксидов и мало кальция и илистой фракции. Между фракциями гуминовых кислот соотношение близкое к 1:1:1.

Фракционный состав фульвокислот менее однородный как по вариантам опыта, так и по соотношению между фракциями. Здесь возрастает доля фракций фульвокислот, связанных с гуминовыми кислотами второй фракции (Са) и уменьшается доля фракций, связанных с подвижными и неподвижными полуторными оксидами и гуминовыми кислотами третьей фракции (с глинистыми частицами). Это указывает на улучшение структуры фульвокислот, так как в варианте опыта с внесением супеси в дозе 2250 т/га доля фракции фульвокислот, связанной с кальцием, возросла в 2,53 раза [5].

Качественный состав гумуса минеральной почвы, оптимизированной торфованием, существенно улучшился (табл. 2). Торф вносился в количестве 400 т/га абсолютно сухого вещества.

Таблица 2

Изменение фракционно-группового состава гумуса дерново-подзолистой глееватой почвы под влиянием оптимизации торфом

Образец	Год	С. %	Гумус. %	Гуминовые кислоты				Фульвокислоты				Н.О.	С _н /С _д	
				1	2	3	Σ	1а	1	2	3			Σ
Вариант 1, контроль	1978	1,89	3,26	22,6	5,8	6,4	34,8	6,8	11,2	0	5,6	23,6	41,6	1,47
	1998	1,7	2,9	14,5	10,0	7,1	31,6	6,5	9,8	3,0	9,0	28,3	40,1	1,12
400 т/га торфа	1978	3,15	5,43	28,4	3,8	13,9	46,1	6,2	11,3	0	5,8	23,3	30,7	1,99
	1998	3,2	6,7	15,5	12,5	8,4	36,4	4,0	8,1	4,0	7,7	23,8	39,8	1,53

Через 20 лет в оптимизированной почве содержание углерода возросло почти в два раза по сравнению с контролем. За это же время возросло общее содержание гумуса на 3,8%. Негидролизующий остаток практически не изменился. Гуминовые кислоты преобладают над фульвокислотами по сравнению с контролем.

Позитивные тенденции наблюдаются и во фракционном составе гумуса. Содержание гуминовых кислот, связанных с полуторными оксидами и илистой частью почв, выросло незначительно. Более высокий рост отмечен у гуминовых кислот, связанных с кальцием.

В составе фульвокислот также наблюдаются положительные изменения так как возросла доля фракции, связанной с кальцием. Доля других фракций уменьшилась, что указывает на сохранение стабильного состава гумуса высокого качества и высокое плодородие почв.

Таким образом, оптимизация способом землевания торфяных почв и торфования минеральных почв приводит к формированию качественного гумуса по сравнению с исходной почвой (контроль). В гумусе преобладают гуминовые кислоты, во фракционном составе гуминовых и фульвокислот

увеличилась доля фракции, связанной с кальцием, что определяет высокое и стабильное плодородие почв в течение 20 лет. В этой связи можно предположить о бессрочном действии разработанных способов оптимизации при сохранении равновесия в приходно-расходной части органического вещества.

1. Возбуцкая А. Е. Химия почвы. М., 1968.
2. Тюрин И. В. Органическое вещество почвы. М., 1991.
3. Орлов Д. С. Химия почв. М., 1992.
4. Медведев А. Г. Проблемы почвоведения Беларуси: Избр. тр. Мн., 1997.
5. Чертко Н. К., Ничипорович Д. В., Еремин Р. В. // Почва – удобрение – плодородие: Материалы международ. науч.-произв. конф. Мн., 1999. С. 64.

Поступила в редакцию 01.09.99.

Выдающиеся ученые Беларуси

АКАДЕМИК ИВАН СЦЯПАНОВИЧ ЛУПИНОВИЧ (да 100-годдзя з дня нараджэння)



Іван Сцяпанавіч Лупіновіч нарадзіўся 6 ліпеня 1900 г. у мястэчку Шацк былога ігуменскага уезда Мінскай губерні. У 1914 г. ён паступіў у Маладзечненскую настаўніцкую семінарыю, а ў 1918 г. у Мінскае палітэхнічнае вучылішча. Пасля заканчэння вучылішча І.С. Лупіновіч паступае на глебава-агранамічнае аддзяленне Беларускага інстытута сельскай і лясной гаспадаркі. Яшчэ будучы студэнтам, Іван Сцяпанавіч працуе малодшым навуковым супрацоўнікам кафедры глебазнаўства, прымае удзел у экспедыцыях па вывучэнню глебаў Беларусі пад кіраўніцтвам праф. В.Г. Касаткіна. У гэты час з'явіўся яго першы навуковы артыкул «Умовы здабычы вапны і яе значэнне для вапнавання глебаў БССР».

Пасля заканчэння інстытута І.С. Лупіновіч некаторы час працуе аграхімікам Беларускай даследчай агранамічнай станцыі, а ў 1926 г. запрашаецца на працу ў Маскоўскі глебавы інстытут. З 1930 г. да 1934 г. ён начальнік глебавай экспедыцыі Усесаюзнага навукова-даследчага інстытута угнаення і аграглебазнаўства. Адначасова выкладае глебазнаўства ў Маскоўскім пэдагагічным інстытуце.

У гэты перыяд друкуюцца навуковыя працы І.С. Лупіновіча, прысвечаныя пытанням угнаення глебаў Вятскай губерні і Заходняй вобласці.

У 1934 г. І.С. Лупіновіч быў абраны на пасаду загадчыка кафедры агульнага земляробства Беларускага сельскагаспадарчага інстытута (у Горках), у 1935 г. зацвярджаны ў вучоным званні в.а. прафесара, яму прысуджана навуковая ступень кандыдата сельскагаспадарчых навук. І.С. Лупіновіч пасляхова спалучае педагагічную працу з навукова-даследчай. Пад яго кіраўніцтвам кафедра праводзіла шырокія даследаванні пытання акультурвання дзярнова-падзолістых глебаў. Закладаюцца вопыты па эфектыўнасці унясення угнаенняў пад розныя культуры, па распрацоўцы новых аграэхнічных прыёмаў вырошчвання сельскагаспадарчых культур.

У 1938 г. Івана Сцяпанавіча запрашаюць у Савет па вывучэнню вытворчых сіл АН СССР у Маскву, дзе спачатку ён працаваў кіраўніком групы па прыродна-гістарычнаму раяніраванню СССР, а з 1939 г. – у вучоным сакратаром Савета. Пад яго кіраўніцтвам праводзіцца экспедыцыйныя даследаванні Сярэдняй Азіі, Паволжа, Прыкам'я, Кабардзінскай і Дагестанскай АССР, іншых рэгіонаў краіны з мэтай іх прыродна-гістарычнага раяніравання, вывучэння прыродных рэсурсаў і зямельнага фонду. Асабліва вялікае значэнне ў час Вялікай Айчыннай вайны мела праца І.С. Лупіновіча ў складзе Камісіі АН СССР па мабілізацыі рэсурсаў для абароны краіны і ў першую чаргу па арганізацыі сельскагаспадарчай вытворчасці ў Сярэдняй Азіі і Паволжы.

Не пакдаў Іван Сцяпанавіч навуковай працы нават у гады вайны. За гэты перыяд ён напісаў 12 навуковых прац. У 1943 г. ён пасляхова абараніў у Казанскім дзяржаўным універсітэце доктарскую дысертацыю на тэму: «Прыродна-гістарычнае раяніраванне СССР». За паслявовую працу ў гады вайны І.С. Лупіновіч быў узнагароджаны ордэнам Чырвонай Зоркі і медалямі «За доблесны труд у Вялікай Айчыннай вайне 1941–1945 гг.» і «За перамогу над Германіяй у Вялікай Айчыннай вайне 1941–1945 гг.».

У 1945–1947 гг. Іван Сцяпанавіч працуе вучоным сакратаром Савета па вывучэнню вытворчых сіл Акадэміі навук СССР і начальнікам Арала-Каспійскай комплекснай экспедыцыі. У 1947 г. АН СССР выпусціла фундаментальную працу І.С. Лупіновіча і С.Г. Струмпіна «Прыродна-гістарычнае раяніраванне СССР».

З 1947 г. пачынаецца апошні, беларускі, перыяд жыцця і творчасці І.С. Лупіновіча, які быў вельмі плённым. У гэтым годзе ён быў абраны акадэмікам і віцэ-прэзідэнтам АН БССР і пераехаў жыць у Мінск. У навукова-даследчым інстытуце меліярацыі і воднай гаспадаркі АН БССР

І.С. Лупіновіч арганізаваў навуковую лабараторыю фізікі і біяхіміі тарфяна-балотных глебаў і пачаў праводзіць даследаванні.

Вынікам стала манаграфія «Тарфяна-балотныя глебы БССР і іх урадлівасць» (1952 г., сааўтар Т.Ф. Голуб). Гэта была фактычна першая манаграфічная зводка, абагульняючая і развіваючая дасягненні глебазнаўства у дачыненні да тарфяна-балотных глебаў. На вялікім фактычным матэрыяле паказана роля прыродных фактараў у фарміраванні балот і змяненнях тарфяных глебаў пад уздзеяннем асушэння, а таксама зроблены вывад, што пад уздзеяннем гаспадарання урадлівасць тарфяна-балотных глебаў можа не толькі не паляпшацца, а нават пэўны час пагаршацца.

У 1950 г. І.С. Лупіновіч адначасова з акадэмічнымі займае пасаду загадчыка кафедры глебазнаўства Белдзяржуніверсітэта (да 1968 г.), чытае лекцыі па глебазнаўству, асновам агранаміі, фізіка-геаграфічнаму раяніраванню, асновам меліярацыі і інш.

У 1951–1952 гг. І.С. Лупіновіч выконваў абавязкі прэзідэнта Акадэміі навук БССР. У 1951 г. Івану Сцяпанавічу было прысвоена ганаровае званне «Заслужаны дзеяч навукі Беларусі». Па яго ініцыятыве ствараецца Беларускае географічнае таварыства, прэзідэнтам якога ён быў з 1954 па 1957 гг.

З утварэннем у 1957 г. Акадэміі сельскагаспадарчых навук БССР І.С. Лупіновіч абіраецца яе прэзідэнтам. За час работы на гэтай пасадзе (да 1961 г.) ім створаны фактычна новы цэнтр сельскагаспадарчай навукі Беларусі ў Курасоўшчыне (ускраіна г.Мінска).

У 1961 г. І.С. Лупіновіч канчаткова пераходзіць на працу ў БДУ ў якасці загадчыка кафедры глебазнаўства, адначасова ён з'яўляецца навуковым кансультантам лабараторыі фізікі і біяхіміі забалочаных і тарфяна-балотных глебаў Беларускага НДІ глебазнаўства. У 1962 г. пры кафедры глебазнаўства БДУ ім была створана навукова-даследчая лабараторыя глебай біяхіміі. Тут упершыню пачалі вывучацца пытанні мікраэлементнага саставу глебаў, парод, вод, расліннасці Беларусі. Па гэтых праблемах пад кіраўніцтвам І.С. Лупіновіча падрыхтавана дзве доктарскія і больш за 10 кандыдацкіх дысертацый, напісана манаграфія і складзены дзесяткі карт Беларусі. Усяго ж пад кіраўніцтвам Івана Сцяпанавіча абаронена больш за 50 кандыдацкіх і сем доктарскіх дысертацый. Такім чынам, была створана школа беларускіх глебазнаўцаў-біяхімікаў І.С. Лупіновіча з цэнтрам у БДУ.

І.С. Лупіновіч памер у 1968 г. У 1970 г. імя І.С. Лупіновіча прысвоена Беларускай рэспубліканскай навуковай сельскагаспадарчай бібліятэцы, на будынку Беларускага навукова-даследчага інстытута глебазнаўства і аграхіміі устаноўлена мемарыяльная дошка, на географічным факультэце БДУ ёсць аўдыторыя-лабараторыя імя акадэміка І.С. Лупіновіча.

Асноўныя навуковыя працы І.С. Лупіновіча: «Прыродна-гстарычнае раяніраванне ССРСР» (сумесна з С.Г. Струміліным). Мн.; Л., 1947 г.; «Тарфяна-балотныя глебы БССР і іх урадлівасць». (сумесна з Т.Ф. Голуб 2 выданні). Мн., 1958. «Пераутварэнне прыроды Палесскай нізіны». (сумесна з С.Г. Скарапанавымі, З.М. Дзянісавым) М., 1953 г.; «Па Беларускаму Палессю: географічныя нарысы». (сумесна з А.Х. Шклярам); Мн., 1958 г. «Змяненне фізіка-хімічных уласцівасцей тарфяна-балотных глебаў пад уздзеяннем меліярацыі і сельскагаспадарчага выкарыстання». Мн., 1969; «Мікраэлементы ў глебах БССР і эфектыўнасць мікраўгнаення». (сумесна з Г.П. Дубікоўскім і інш.) Мн., 1970 г.

В.С. Аношка, І.І. Пброжнік

АБРАМ ХАЙМОВИЧ ШКЛЯР (к 90-летию со дня рождения)



А.Х. Шкляр родіўся 27 студзеня 1910 г. в д. Могільно (сейчас д. Неман) Уздзенскага раёна Мінскай вобласці ў сям'е портнага.

В 1928 г. А.Х. Шкляр поступае ў Горэцкую сельскагаспадарчую акадэмію на факультэт эканомікі і планіравання сельскагаспадарчага гаспадарства. Пасля заканчэння акадэміі ў 1931 г., атрымаў спецыяльнасць агронама-эканаміста, працуе спачатку ў Наркомземе, а затым ў Госплане Беларусі.

В 1935 г. А.Х. Шкляр поступае ў аспірантуру пры кафедре фізічнай географіі Мінскага педагагічнага інстытута. Одновременно працуе на гэтай жа кафедре старшым прафесарам, а затым дацэнтам.

Защитив кандыдацкую дысертацыю ў 1940 г. А.Х. Шкляр пераходзіць на працу на пасаду дацэнта кафедры фізічнай географіі Беларускага ўніверсітэта. В годы Велікай Отчэственна́й войны Абра́м Хаймович знаходзіўся ў рэдах Савецкай арміі. Пасля дэмабілізацыі ў 1946 г. вярнуўся на пражытае месца ў Беларускага ўніверсітэта,

дзе прапрацаваў да апошніх дняў свайго жыцця (1977г.) спачатку дацэнтам, затым прафесарам і заведуючым кафедрой.

В 1964 г. А.Х. Шкляр першым у рэспубліцы атрымаў навуковую ступень доктара географічных навук за працу: «Кліматычныя рэсурсы Беларусі і шляхі іх выкарыстання ў сельскагаспадарчым гаспадарстве».

А.Х. Шкляр – вядомы навуковец-географ і кліматолог. Им апублікавана каля 100 навуковых работ па сельскагаспадарчай кліматалогіі, фенологіі і сезоннаму развіццю прыроды, фізічнай

географии, по мелиорации Белорусского Полесья. Его монографии "Климат Беларуси и сельское хозяйство" (1962), "Климатические ресурсы Беларуси и использование их в сельском хозяйстве" (1973), "Календарь Природы Беларуси" (1959, 1967, 1979) "Туристические маршруты по Беларуси" (1964) и другие имеют важное теоретическое и практическое значение. И в настоящее время они широко используются работниками сельского хозяйства, гидрометеослужбы, учителями географии и естествознания республики.

Плодотворные и результативные климатические исследования в республике связаны с именем А.Х. Шкляра. Он существенно развил, а также заложил основы изучения широкого спектра климатических проблем. Опираясь на новейшие в то время теоретические достижения и методы, он проанализировал климатические ресурсы, которые имели решающее значение для сельскохозяйственной деятельности, глубоко исследовал закономерности развития живой природы и на основании учета всего комплекса природных условий проверил агроклиматическое районирование республики.

Профессор А.Х. Шкляр разработал методiku внутризонального агроклиматического районирования, привел его объективные показатели. Выделенные им агроклиматические районы тесно увязаны с физико-географическими. Строгий учет важнейших компонентов природной среды при изучении климатических условий позволил определить оптимальные границы распространения в республике сельскохозяйственных культур, установить удельный вес основных из них в общей посевной площади и определить оптимальные сроки сева и уборки.

В связи с возникновением сложных научно-производственных проблем, вызванных мелиоративным преобразованием природных условий Белорусского Полесья, под руководством профессора А.Х. Шкляра (исполнители: П.А. Ковриго, А.Н. Витченко) совместно с Гидрометеоцентром были проведены обширные исследования микроклимата мелиорированных болот, изучено влияние мелиорации на микроклимат и формирование урожая сельскохозяйственных культур, исследована зависимость урожайности многолетних трав от особенностей микроклимата торфяно-болотных почв, имеющих различную мощность и продолжительность освоения.

А.Х. Шкляр внес значительный вклад в создание учебной литературы по климатологии и физической географии Беларуси. Он является одним из авторов ряда учебников для студентов географических факультетов университетов и пединститутов "Природа Беларуси. (Физ.-геогр. агляд)" (1959), "География Беларуси" (1965, 1977) и др. Несколько десятков его статей вошли в многотомную "Белорусскую Советскую энциклопедию". А.Х. Шкляр уделял большое внимание подготовке научных кадров. Под его руководством защищено шесть кандидатских диссертаций. А.Х. Шкляр был блестящим лектором. Он прочитал сотни лекций по заданию общества "Знание" и общества "Охрана природы" в различных учреждениях на предприятиях республики, а также на курсах повышения квалификации учителей и преподавателей вузов.

А.Х. Шкляр выполнял большую общественную работу. Он являлся членом Совета по проблемам Полесья и Совета по биосфере Академии наук БССР, членом совета Географического общества, научно-технического совета Госкомитета по охране природы и Министерства высшего и среднего специального образования БССР, а также специализированного совета по присуждению ученых степеней по географическим наукам, возглавлял методическую комиссию географического факультета. Благодаря его энергии учителями географии и биологии были собраны многочисленные фенологические материалы, которые являются уникальными даже на современном этапе развития знаний о климате и природе республики.

А.Х. Шкляр пользовался заслуженным авторитетом и уважением среди сотрудников и студентов географического факультета. Это был высокоинтеллигентный, доброжелательный, чуткий и отзывчивый человек, всегда с уважением относившийся к людям.

О.Ф. Якушко, И.И. Пирожник, П.А. Ковриго

РЕФЕРАТЫ

УДК 541.183+542.61

Капуцкий Ф.Н., Юркштович Т.Л., Бычковский П.М., Старобинец Г.Л. Молекулярная сорбция фотрина и спиробромина монокарбоксилцеллюлозой из бинарных растворов вода–органический неэлектролит // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2000. №2.

При 293 ± 1 К изучена молекулярная сорбция неэлектролита противоопухолевого действия фотрина (система вода–этанол) и электролита противоопухолевого действия спиробромина монокарбоксилцеллюлозой из их растворов вода–органический неэлектролит (НЭ): метанол, этанол, изопропанол и третбутанол.

Установлено, что при сорбции спиробромина из перечисленных растворов коэффициенты молекулярного распределения K_d уменьшаются во всем диапазоне изменения состава раствора, оставаясь термодинамически выгодными благодаря преобладанию полярного слагаемого свободной энергии сорбции над его сольвофобным слагаемым.

Рассмотрено влияние гидрофобной гидратации и микрорасслоения бинарного раствора на сорбционное равновесие.

Установлено, что зависимость $\lg \frac{K_{d0}}{K_d}$ от $(\sigma_0 - \sigma)$ (K_d – коэффициент молекулярного распре-

ления лекарственного вещества, σ – поверхностное натяжение раствора, индекс $_0$ – относится к воде) чувствительна к структурным изменениям бинарных растворов вода–неэлектролит, в особенности к их микрорасслоению.

Смещение сорбционного равновесия в сторону бинарного раствора вода–неэлектролит с возрастанием его концентрации и молекулярной массы обусловлено сольвофобным эффектом.

Библиогр. 10 назв., табл. 3, ил. 3.

УДК 547.458.81

Герт Е.В., Сокаррас-Моралес А., Матюлько А.В., Шишонок М.В., Зубец О.В., Капуцкий Ф.Н. Сравнительная характеристика порошковых форм целлюлозы-II нетрадиционного приготовления // Вестн. Белорус. ун-та. Сер.2. 2000. №2.

Получены порошковые формы целлюлозы-II с микрокристаллической и аморфно-кристаллической морфологией. Порошковые формы целлюлозы-II с микрокристаллической морфологией приготовлены по традиционной и нетрадиционной схемам. Традиционная схема включает мерсеризацию волокнистой целлюлозы-I раствором NaOH с последующим кислотным гидролизом волокна. Нетрадиционная схема предусматривает набухание волокнистой целлюлозы-I в 68,5%-ной HNO_3 с последующим диспергированием волокна разбавленной HNO_3 . Порошковые формы целлюлозы-II с аморфно-кристаллической морфологией также приготовлены по двум схемам: 1) кислотный гидролиз волокнистой целлюлозы-I – мерсеризация раствором NaOH (традиционная) и 2) кислотный гидролиз волокнистой целлюлозы-I – набухание в 68,5%-ной HNO_3 (нетрадиционная). Порошковые формы целлюлозы-II нетрадиционного приготовления отличаются меньшей степенью кристалличности и наличием микротрещин на поверхности. Как следствие, порошковые формы целлюлозы-II нетрадиционного приготовления превосходят свои традиционные аналоги в способности сорбировать йод и краситель конго-красный.

Библиогр. 22 назв., табл. 1, ил. 4.

УДК 541.64:546.86

Богданова В.В. Огнегасящее действие сурьма-галогенсодержащих синергических смесей в полимерах различных классов // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2000. №2.

Проведено детальное исследование количественного и качественного состава твердых и газообразных продуктов термического разложения и горения композиций на основе карбо- и гетероцепных полимеров с сурьма-галогенсодержащими синергическими смесями антипиренов. Выделены реакции, оказывающие определяющее влияние на эффективность антипиренов. Предложены пути целенаправленного увеличения эффективности и снижения содержания антипиренов за счет регулирования первичных процессов взаимодействия компонентов синергических смесей в конденсированной фазе. Показано, что существуют единые подходы к увеличению эффективности сурьма-галогенсодержащих антипиренов в карбо- и гетероцепных полимерах.

Библиогр. 48 назв.

УДК 547.796.1 + 541.49

Дегтярик М.М., Гапоник П.Н., Ивашкевич О.А., Скрипачева А.В., Науменко В.Н. Комплексные соединения хлорида и тетрафторбората меди (II) с *N*-трет-бутилтетразолами // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2000. №2.

Взаимодействием хлорида и тетрафторбората меди (II) с 1- и 2- трет-бутилтетразолами (L^1 и L^2) получен ряд комплексных соединений, состав и строение которых изучены методами элементного анализа, квантовохимических расчетов, ИК-спектроскопии и комплексного термического анализа. На основании различия комплексообразующей способности L^1 и L^2 предложен способ разделения их смесей.

Библиогр. 16 назв., табл. 4.

УДК 543.544.45

Винарский В.А., Юрченко Р.А., Антончик А.П., Можар В.А. Использование параметра симметрии пика для идентификации веществ в газовой хроматографии // Вестн Белорус. ун-та. Сер. 2. 2000. №2.

При фиксированном давлении газа-носителя в капиллярную колонку, содержащую полярную неподвижную жидкую фазу INNOWAX в интервале температур 120–150°C, изучено влияние температуры процесса разделения смеси алифатических спиртов (C₆–C₁₀) на параметры симметрии регистрируемых пиков.

Показано существование для каждого из исследованных соединений такой температуры процесса разделения, при которой регистрируемый пик характеризуется величиной коэффициента массовой симметрии, равной единице, и установлена взаимосвязь между температурой симметрии и температурой кипения изученных веществ при нормальных условиях.

Библиогр. 3 назв., табл. 1, ил. 2.

УДК 577.352

Потапович А.И., Костюк В.А. Исследование антиокислительных и антирадикальных свойств хинониминов // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2000. №2.

Изучено антиокислительное действие хинониминов QDI и QMI в системах НАДФН- и CCl₄-зависимого ПОЛ в микросомах печени. Установлено, что хинонимины значительно эффективнее (более чем на порядок) фенольных антиоксидантов, в частности ионола. Показано, что молекула хинонимина может многократно вовлекаться в процесс ингибирования ПОЛ в отличие от антиоксидантов фенольного типа. Была исследована антирадикальная активность хинониминов в отношении O₂ в рибофлавин-содержащей фотосистеме. Установлено, что QDI и QMI являются эффективными ловушками анион-радикала кислорода. Методом конкурентного ингибирования определены константы скорости реакции второго порядка для взаимодействия хинониминов с анион-радикалом кислорода: k(QMI)=7,0·10⁵ M⁻¹с⁻¹, k(QDI)=3,2·10⁵ M⁻¹с⁻¹. Очевидно, что хинонимины могут быть предложены в качестве потенциальных средств коррекции свободнорадикальных патологий.

Библиогр. 16 назв., табл. 4, ил. 1.

УДК 547.56:547.99

Ломоносова Е. Е., Курченко В. П. Исследование *in vitro* антиоксидантных свойств эномеланина // Вестн. Белорус. ун-та. Сер.2. 2000. №2.

Изучена антиоксидантная активность эномеланина-меланинового пигмента культурного винограда *Vitis Vinifera* L. по способности тормозить перекисное окисление липидов, инициированное в микросомах печени крыс и в суспензии линоленовой кислоты. Установлено, что данный антиоксидант эффективно ингибирует ПОЛ, стимулированное в микросомальной фракции печени крыс. Интенсивность антиоксидантного действия эномеланина зависит от системы активации ПОЛ: НАДФН-зависимое ПОЛ более чувствительно к эномеланину, чем Fe²⁺-аскорбат-зависимое

Библиогр. 29 назв., табл. 2., ил. 1.

УДК 581.132

Кахнович Л. В., Самович Т. В. Влияние 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) на пигментный аппарат // Вестн. Белорус. ун-та. Сер.2. 2000. №2.

Исследовалось действие 2,4-Д на пигментный аппарат растений ячменя. Показано, что ксенобиотик в концентрации 20 мг/л вызывал снижение общего фонда фотосинтетических пигментов в хлоропластах и изменение их соотношения в пигмент-белковых комплексах фотосинтетических мембран.

Библиогр. 10 назв., табл. 3.

УДК 597 : 556.55 (476)

Бурко Л. Д., Петухов В. Б., Шкляров Л. П. Характеристика ихтиофауны Вилейского водохранилища и особенности ее формирования // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2000. №2.

Дана характеристика ихтиофауны Вилейского водохранилища (бассейн р. Неман), насчитывающей 27 видов, относящихся к 8 семействам, оценена роль рыб различных фаунистических комплексов и экологических групп в ее формировании.

Библиогр. 9 назв., табл. 1, ил. 2.

УДК 591.9 + 598.2 (476)

Гричик В. В. Зоны контакта и интерградации подвидов птиц на территории Беларуси. 1. Хорологическая характеристика // Вестн. Белорус. ун-та. Сер.2. 2000. №2.

Географическая характеристика ареалов внутривидовых форм 23 видов птиц, представленных на территории Беларуси двумя и более подвидами (не считая пролетных и случайно залетающих). По ряду видов (тетеревинок, зимородок, белоспинный дятел, трехпалый дятел, хохлатый жаворонок, галка, варакушка, весничка, хохлатая синица) границы ареалов и зон интерградации подвидов существенно уточнены либо представлены в новой интерпретации.

Библиогр. 24 назв., табл. 1.

УДК 595.762.47

Минец Р.Л. Видовой состав и некоторые аспекты популяционной структуры жужелиц рода *Carabus* крупных массивов низинных болот Беларуси // Вестн. Белорус. ун-та. Сер.2. 2000. №2.

Изучался видовой состав жесткокрылых рода *Carabus* на крупнейших в Беларуси болотных массивах «Званец» и «Дикое» (Брестская обл.). Отловлено 506 экземпляров жужелиц рода *Carabus*, относящихся к шести видам. Видовой состав болота «Званец» включает 6 видов, болота «Дикое» – четыре вида. Наиболее обычным, фоновым, видом на обоих массивах является *C. menetriesi*. *C. granulatus* достаточно обычен на болоте «Званец» и редок на болоте «Дикое». Виды *C. cancellatus* и *C. clathratus* встречаются редко на обоих массивах, а виды *C. violaceus* и *C. nitens* обнаружены только на болоте «Званец» и связаны с минеральными островами. Четыре из шести обнаруженных видов (*C. violaceus*, *C. nitens*, *C. cancellatus*, *C. menetriesi*) занесены в Красную книгу Республики Беларусь и имеют статус второй категории охраны.

Библиогр. 4 назв.

УДК 598.422–153

Гончаров Д.А. Энергетика питания птенцов озерной чайки (*Larus ridibundus* L.) // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2000. №2.

Измерены общие потребности в пище и энергии выкормленных в условиях неволи птенцов озерной чайки (*Larus ridibundus* L.).

Минимальное потребление пищи птенцом составило 3,1 г (личинки Chironomidae, сырой вес) и энергии 11,6 кДж в течение первого дня его роста. Максимальное потребление пищи (рыба) – 136,2 г и энергии – 764,0 кДж отмечено на 26-й день развития птенца.

Общие энергетические потребности птенцов составляют 2465,8 г пищи (сырой вес) и 13574,8 кДж в течение первых пяти недель их роста.

Библиогр. 12 назв., табл. 2.

УДК 551.583.2.

Киселёва Е.В. Солнечно-тропосферные связи в климате Белорусского Полесья // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2000. №2.

В Белорусском Полесье, болотно-лесном регионе в центре Европейского субконтинента, водно-земельные мелиорации выполнялись более 200 лет. Климат этого региона чувствителен к квазивековому и 11-летнему солнечным циклам. В нем выделяются 2 периода: с обратными (до 1940 г.) и прямыми (после 1942 г.) солнечно-тропосферными связями. Приведена характеристика каждого из этих периодов.

Библиогр. 13 назв., ил. 2.

УДК 504.064.3

Жуковская Н.В. Эколого-ландшафтный анализ территории Белорусского Поозерья картографическим методом // Вестн. Белорус. ун-та. Сер.2. 2000. № 2.

Эколого-ландшафтное исследование предусматривает оценку состояния природной среды с позиций ее благоприятности для проживания человека и хозяйственного использования. Данная оценка получена путем комплексного анализа техногенных (характер и интенсивность техногенной нагрузки) и природных (устойчивость ландшафтов к техногенным воздействиям) факторов. Выделены территории с благоприятной, умеренно благоприятной, неблагоприятной и крайне неблагоприятной экологической обстановкой.

Библиогр. 10 назв., табл. 2, ил. 1.

УДК 552.32/33 (476.2.)

Штефан Л.В., Доминиковская Д.А. Две серии пород из трубок взрыва Жлобинской седловины // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2000. №2.

На основании проведенных исследований предполагается, что щелочные пикриты, оливиновые мелилититы и беспироксеновые мелилититы относятся к щелочно-ультраосновной серии пород, а ультраосновные фойдиты к щелочно-базальтоидной. Широкое разнообразие щелочных магматитов района по вещественному составу обусловлено различными петрогенетическими процессами, отвечающими за их образование, а также, вероятно, связано с качественным и количественным различием в составе содержащегося в породах глубинного материала.

Библиогр. 11 назв., ил. 2.

УДК 552.323.6:553.81.041(476)

Творонович-Севрук Д.Л., Илькевич Г.И. Сравнительный анализ условий залегания трубок взрыва Жлобинского поля и Восточной Сибири // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2000. №2.

Сравнительный анализ условий залегания диатрем Жлобинского поля и кимберлитовых трубок Восточной Сибири показывает их общность и дает возможность количественно характеризовать зависимость морфологии трубок взрыва от условий их формирования, а также позволяет рекомендовать ее как критерий потенциальной алмазности для подобных геологических объектов.

Библиогр. 12 назв., ил. 2.

УДК 553.98.061

Демидович М. Л. Палеогеографические и экологические условия на территории Беларуси в фаменское время // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2000. №2.

На основе анализа основных черт геологического строения территории Беларуси и изучения структурно-текстурных особенностей пород рассмотрены общие закономерности палеогеографического развития территории Беларуси в фаменское время.

Библиогр. 5 назв. табл. 2.

УДК 553. 635.1 (476-13)

Юдаев С. А. Структурные особенности гипсов Бриневского месторождения // Вестн. Белорус. ун-та. Сер.2. 2000. №2.

Изучены петрографические особенности гипса Бриневского месторождения. Выявлены четыре характерные его разновидности ранней и поздней генераций. Гипс ранней генерации представлен сахаровидной и пластинчатой разновидностями. Поздняя генерация включает волокнистый и шестоватый гипс.

Библиогр. 8 назв., ил. 1.

УДК 631.417.2

Чёртко Н. К., Еремин Р. В. Трансформация органического вещества в оптимизированных землевании и торфованием почвах // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2000. №2.

Проанализированы данные исследований качественного и фракционного состава гумуса торфяной и дерново-подзолистой супесчаной глееватой почвы после оптимизации их способом землевания и торфования через 20 лет.

Библиогр. 5 назв., табл. 2.

CONTENTS

CHEMISTRY

<i>Kaputskii F.N., Yurkshtovich T.L., Bychkovskii P.M., Starobinets G.L.</i> Molecular sorption of photrin and spirobromine by monocarboxycellulose from binary solutions water-organic nonelectrolytes	3
<i>Gert E.V., Socarras-Morales A., Matyul'ko A.V., Shishonok M.V., Zubets O.V., Kaputskii F.N.</i> Comparative characteristics of powder cellulose-II forms prepared by a non-traditional method	7
<i>Bogdanova V.V.</i> Flame-retardant action of antimony-halogen containing synergistical mixes in polymers of various classes	15
<i>Degtyarik M.M., Gaponik P.N., Ivashkevich O.A., Scripacheva A.V., Naumenko V.N.</i> Copper (II) chloride and tetrafluoroborate complexes with N-tert-butyltetrazoles	23
<i>Vinarski V.A., Urchenko R.A., An'tonchik A.P., Mozhar V.A.</i> The use of peak symmetry parameter for identification of substances in gas chromatography	28

BIOLOGY

<i>Potapovich A.I., Kostyuk V.A.</i> Investigation of antioxidant and antiradical properties of quinoneimines	33
<i>Lomonosova E. E., Kurchenko V. P.</i> Study in vitro antioxidant characteristics of enomelanin ..	37
<i>Kahnovich L.V., Samovich T.V.</i> The influence of xenobiotics of herbicide nature of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) to pigment apparatus	42
<i>Burko L.D., Petukhov V.B., Shklyarov L.P.</i> The characteristic of Vilelka water reservoir' fishfauna and the peculiarities of its formation	45
<i>Gritschik W.W.</i> Contact and intergradation zones of bird subspecies in territory of Belarus. 1. Range characteristics	49
<i>Minets R.L.</i> Species composition and some aspects of population structure of beetles genus Carabus on large-scale fens of Belarus	55
<i>Goncharov D.A.</i> Feeding energetics of Black-headed Gull (<i>Larus ridibundus</i> L.) nestlings	57

GEOGRAPHY

<i>Kissel'ova E. V.</i> Solar-tropospheric connections in the climate of the Belorusskoye Polessiye ..	60
<i>Zhucovskaya N.V.</i> Ecology-landscape analysis os the territory of the Belarusian lake district by the cartographic method	66
<i>Shtefan L.V., Dominikovska D.A.</i> Two series of diatrem rocks of Globinsk field	72
<i>Tvoronovich-Sevruk D.L., Ilkevich G.I.</i> The comparison analysis of the diatremes depositional of Zhiobin field and East Siberia ones	76
<i>Demidovich M.L.</i> Paleo-geographical and ecological conditions on the territory of Belarus during Famensky period of time	79
<i>Ioudaev S.A.</i> Structural peculiarities of the Brinevski gypsum deposit	84
<i>Chertko N.K., Yeremin R.V.</i> Transformation of organic matter in soils with depositing plat and mineral soil	86

OUTSTANDING SCIENTISTS OF BELARUS

<i>Anoshko V.S., Pirojnhik I.I.</i> Member of the Belarussian Akademi of Science Lupinovich Ivan Stepanovich (for 100 year from birthday)	91
<i>Yakoushco O.F., Pirojnhik I.I., Kovrigo P.A.</i> Abraham Halmovlch Shklyar (to the 90-th anniversary)	92
Summary	94