

ISSN 0321-5340

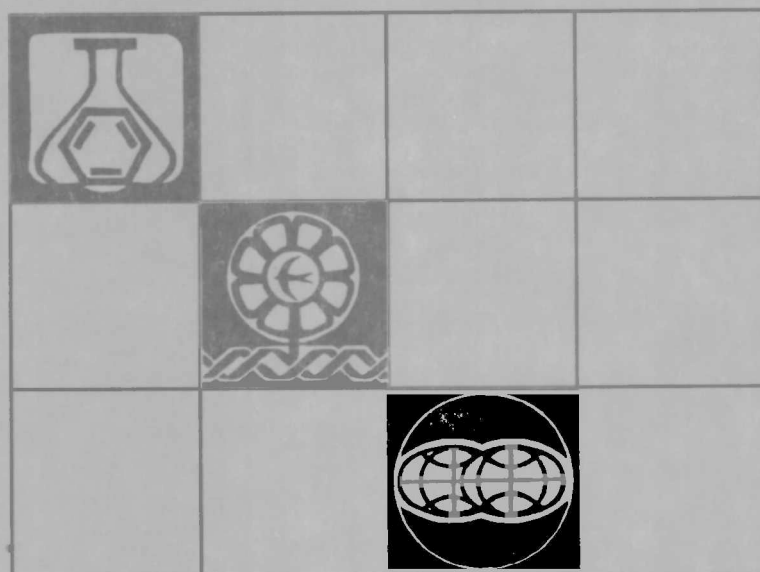
ВЕСТНИК

Белорусского государственного
университета

СЕРИЯ 2

Химия
Биология
География

2/2001



СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

Шевченко Г.П., Якутик И.М., Федутук Ю.А., Свиридов В.В. Контактное осаждение серебра на волокнистом никеле	3
Бык Т.В., Цыбульская Л.С., Гаевская Т.В., Свиридов В.В. Исследование состава и структуры электрохимически осажденных сплавов цинк-никель	6
Соловьева Л.В., Башмаков И.А., Григорьева И.М., Капуцкий Ф.Н. Сорбция платины из кислых растворов диэтиламинооксипропилцеллюлозой в форме древесных опилок	10
Ковганко Н. Н., Станишевский Л. С. Азотметины в синтезе 3,4-дизамещенных циклогексанонов. Синтез 3-арил-4,4-бис-(метоксикарбонил)циклогексанонов	14
Егоров В.В., Рахманько Е.М., Ратько А.А. Комплексы тетрафенилпорфирина с катионами некоторых металлов как ионофоры анионселективных электродов	16
Гулевич А.Л., Рахманько Е.М., Кийко Т.Н. Трифторацетилпроизводные как сольватирующие добавки в анионообменных экстракционных системах	24
Тихонович В.Н., Жарковская О.М., Наумович Е.Н., Хартон В.В., Вечер А.А. Кулонометрическое определение кислородной нестехиометрии оксидов в двухэлектродной твердоэлектролитной ячейке	28

БИОЛОГИЯ

Курченко В.П., Новиков Д.А. Особенности физико-химических свойств меланинов из винограда (<i>Vitis vinifera</i>) и черного чая (<i>Thea sinensis</i>)	33
Храмцова Е.А., Максимова Н.П. Регуляция активности ферментов биосинтеза триптофана у бактерий <i>Pseudomonas mendocina</i> ВКМВ1299 и <i>Pseudomonas marginata</i> ВКМВ1298	39
Бурко Л.Д., Петухов В.Б. Фауна позвоночных животных государственного гидрологического (озерного) заказника "Белое"	42
Веремеев В.Н., Савицкий Б.П. Место двупарноногих многоножек (<i>Myriapoda</i> , <i>Diploropoda</i>) в комплексах почвенной мезофауны сосняков Полесья	48
Нестерова О.Л. Сравнительно-морфологическое исследование метендостернита жуков-листоедов подсемейства <i>Chrysomelinae</i> (<i>Coleoptera</i> , <i>Chrysomelidae</i>)	51
Гричик В.В. Зоны контакта и интерградации подвидов птиц на территории Беларуси.	55
2. Общие хронологические закономерности и отношения северных и южных форм	55

ГЕОГРАФИЯ

Баженов В.В. Значение и место культурного наследия в национальной системе туристско-экскурсионного обслуживания	63
Ридевский Г.В. Экономико-географическая оценка устойчивости развития Могилевской области	68
Ясоев М.Г., Гледко Ю.А. Геоэкологические проблемы разработки Микашевичского месторождения строительного камня	71
Мечковская О.А. Интенсивность развития международного туризма в странах Центральной и Восточной Европы в период экономических реформ (1990–1998 гг.)	77
Клебанович Н.В. Влияние кислотности на содержание кальция и магния в почвах Беларуси	83
Сидоренко В.П. Теоретические аспекты трансформации отраслевых региональных комплексов (на примере химического комплекса Беларуси)	89
Лопух П.С. Геоэкологические принципы обоснования создания водохранилищ озерного типа	92

НАШИ ЮБИЛЯРЫ

Вадим Васильевич Свиридов	97
Анатолий Иванович Лесникович	98
Рефераты	100

ВЕСТНИК

**Белорусского государственного
университета**

НАУЧНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Издается с января 1969 года
один раз в четыре месяца

СЕРИЯ 2

**Химия
Биология
География**

2/2001

Июнь

МИНСК
БГУ

Главный редактор В.Г. РУДЬ

Редакционная коллегия серии:

Ф.Н. КАПУЦКИЙ (*ответственный редактор*),
В.С. АНОШКО, Г.А. БРАНИЦКИЙ, А.Н. ВИТЧЕНКО, С.А. ВОРОБЬЕВА
(*ответственный секретарь*), **В.Н. ГУБИН, Л.В. КОЗЛОВСКАЯ** (*зам.*
ответственного редактора), **И.К. ЛОПАТИН, В.В. ЛЫСАК,**
И.И. ПИРОЖНИК, В.Д. ПОЛИКСЕНОВА, В.А. ПРОКУЛЕВИЧ,
Е.М. РАХМАНЬКО, В.В. СЕНЧУК (*зам. ответственного редактора*),
Л.С. СТАНИШЕВСКИЙ, В.М. ЮРИН

Учредитель:
Белорусский государственный университет

Регистрационный № 805

ВЕСТНИК БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

Серия 2: Хим. Биол. Геогр. 2001. № 2

Адрес редакции: 220050, Минск, ул. Соборная, 7, к. 412, 413. Тел. 209-54-00.
E-mail vestnik_bsu@research.bsu.unibel.by

Редактор *И.А. Лешкевич*
Корректор *Л.А. Меркуль*
Технический редактор *Ю.И. Денисов*

Набор и верстка выполнены в редакции журнала *Р.Е. Овсянниковым и Ю.И. Денисовым*

Подписано в печать 18.06.01. Формат 70х108 1/16. Бумага офс. Печать офс.
Усл.печ. л. 9,35. Усл. кр.-отт. 9,82. Уч.-изд. л. 10,65. Тираж 370 экз. Заказ 390
Цена 1013 р.

Отпечатано с готовых диапозитивов заказчика в Издательском центре БГУ.
220030, Минск, ул. Красноармейская, 6.
ЛП № 284 от 21.05.98

© Вестник БГУ, 2001



УДК 621.793.3:661.857/539.232

Г.П. ШЕВЧЕНКО, И.М. ЯКУТИК, Ю.А. ФЕДУТИК, В.В. СВИРИДОВ

КОНТАКТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ СЕРЕБРА НА ВОЛОКНИСТОМ НИКЕЛЕ

The process of preparation Ni-Ag heterofiber has been investigated. Favorable conditions of silver displacement on the surface of microfibrinous nickel from silver nitrate aqueous solutions have been determined. pH dependence of the kinetic of the cementation reaction has been studied.

Ранее [1–3] нами была установлена возможность использования цитратных комплексов $Ti(III)$ в качестве восстановителя ионов металлов подгруппы железа в водном растворе. Особенностью процесса химического восстановления металлов комплексами $Ti(III)$ является формирование микроволокнистых кристаллов никеля, кобальта и сплавов Ni-Co, Ni-Fe в объеме раствора. Микроволокна металлов подгруппы железа перспективны в качестве компонентов композиционных радиопоглощающих материалов [4–6]. Научный интерес представляет поиск путей целенаправленного регулирования химического состава микроволокон, модифицирования их поверхностного слоя различными металлами и осаждение в виде кристаллов с регулируемыми размерами и формой.

Получение многокомпонентных гетероволокон принципиально возможно двумя способами: доосаждением металла на поверхности микроволокнистых кристаллов с использованием реакций химического восстановления ионов металлов из растворов и посредством процесса контактного осаждения. Перспективным путем модификации химического состава волокнистых металлов представляется получение многокомпонентных микроволокон методом контактного обмена. В последние годы процессам контактного осаждения уделяется большое внимание в связи со значительным их практическим применением [7–9].

Цель настоящей работы состояла в определении условий формирования гетероволокна, представляющего собой волокнистый никель с осажденным на его поверхности серебром, при использовании реакции контактного осаждения серебра, а также в изучении кинетических закономерностей данного процесса.

Материал и методика

Для получения гетероволокна Ni-Ag методом контактного осаждения использовали растворы нитрата серебра в интервале концентраций 10^{-5} – 10^{-1} моль/л. В качестве металла-подложки применяли образцы волокнистого никеля с диаметром цепей 0,3–0,5 мкм и длиной 20–30 мкм, высушенные как на воздухе, так и в инертной атмосфере. Волокнистый никель получали восстановлением ионов никеля (II) комплексами $Ti(III)$ из растворов следующего состава (моль/л): $NiSO_4=0,025$, $NH_3=0,5$, $Ti(III)=0,05$, $Na_3Cit=0,05$ при $pH=8,0$ [3]. Выбранное соотношение количеств реагентов ($AgNO_3$ и волокнистого никеля) обеспечивало полное восстановление содержащихся в растворе ионов серебра. pH раствора $AgNO_3$ варьировали от

1 до 5 за счет добавления H_2SO_4 . Процесс контактного осаждения проводили при перемешивании. Температура поддерживалась на уровне 60 ± 3 °C, поскольку при комнатной температуре процесс протекает медленно. Для проведения кинетического исследования из реакционного сосуда через определенные промежутки времени отбирали аликвоты и определяли фотометрически концентрации ионов никеля и серебра в растворе по поглощению комплексов с диметилглиоксимом и роданином соответственно [10]. Количество вступившего в реакцию контактного осаждения никеля и серебра оценивали по разности концентраций ионов соответствующих металлов в растворе в начальный момент и при отборе пробы. Для построения кинетических кривых контактного осаждения рассчитывали количество молей осажденного серебра и растворенного никеля за некоторый промежуток времени. Изменение морфологии волокнистого никеля в процессе контактного осаждения серебра устанавливали методом электронной микроскопии на приборе ЭМ-125 К, а фазовый состав конечного продукта определяли рентгенографически на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием излучения $Co-K_{\alpha}$, $Cu-K_{\alpha}$.

Для определения морфологии осаждаемого на никелевое волокно серебра (сплошная пленка, слой серебряных частиц и т. д.) были изучены процессы анодного окисления никелевого электрода и полученного путем осаждения на нем серебра – никель-серебряного в условиях, сопоставимых с контактным осаждением, а также использовались методы ДТА и ТГ. Запись поляризационных кривых проводили на вольтамперометрической установке ПИ-50-1.1 в трехэлектродной ячейке. Рабочим электродом служила титановая пластинка с гальванически осажденным слоем никеля, для сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод, а в качестве вспомогательного – платиновый. Скорость развертки потенциала – 10 мВ/с. Термоанализ образцов волокнистого никеля проводили на дериватографе ОД-103 в стационарной воздушной атмосфере при температуре до 600 °C и скорости нагрева 5 °/мин.

Результаты и их обсуждение

Рентгенографическое и электронно-микроскопическое исследование, проведенное на первом этапе работы, показало, что процесс контактного осаждения в системе никелевое волокно–раствор нитрата серебра не протекает с заметной скоростью при $pH > 5$ и $C_{AgNO_3} < 10^{-5}$ моль/л. Осаждение серебра на никелевом микроволокне происходит из растворов с $pH = 3-5$ и при температуре 60 °C. Наличие на рентгенограммах полученных образцов дифракционных пиков никеля и серебра, а на электронно-микроскопических снимках – волокнистых структур при полном отсутствии отдельных частиц серебра позволяет заключить, что реакция контактного осаждения серебра идет на поверхности никелевых волокон с сохранением их структуры и размера (рис. 1). При $pH < 3$ процесс контактного осаждения протекает до конца с разрушением волокнистой структуры осадка и формированием серебряных агрегатов, состоящих из частиц размером 0,02–0,03 мкм.

Формирующийся на поверхности никелевых волокон слой серебра не является сплошным. Об этом свидетельствует как отсутствие смещения пиков окисления никеля на дериватограммах образцов волокон с нанесенным серебром в область более высоких температур (это означает, что осаждаемая пленка серебра не защищает никель от окисления), так и характер поляризационных кривых анодного окисления никелевого и никель-серебряного электродов. Установлено, что потенциал начала окисления как никелевого, так и никель-серебряного электродов один и тот же, хотя токи окисления в случае никель-серебряного электрода значительно меньше, что указывает на более медленное окисление никеля, покрытого серебром. На основании полученных данных можно заключить, что в процессе контактного осаждения на поверхности никелевого волокна формируется не

сплошная серебряная пленка, а слой частиц серебра с размерами 0,02–0,03 мкм.

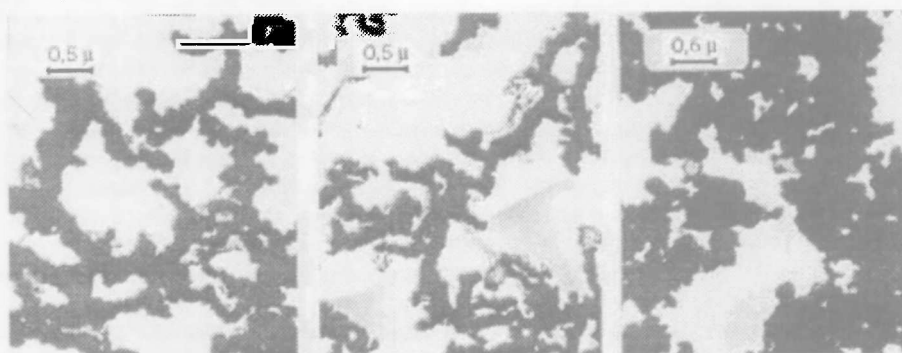


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки исходного волокнистого никеля (а), волокнистого никеля с осажденным на его поверхности серебром из 10^{-2} М раствора AgNO_3 , $\text{pH}=3$, $\tau_{\text{осажд}}=20$ мин (б), серебра, полученного при контактном осаждении в присутствии никеля из 10^{-2} М раствора AgNO_3 , $\text{pH}=1$, $\tau_{\text{осажд}}=20$ мин (в). Температура осаждения 60°C

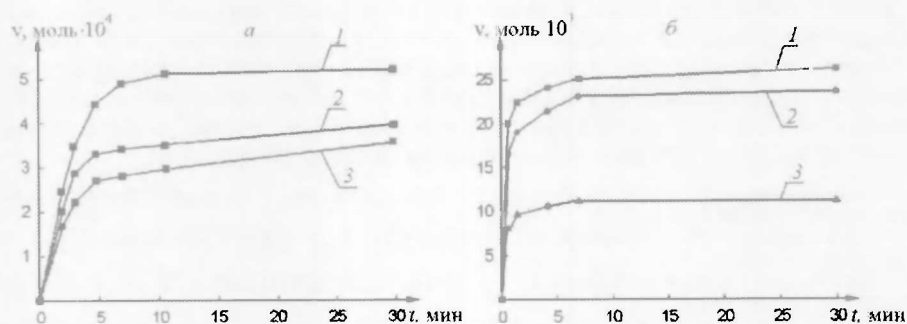
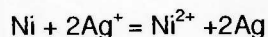


Рис. 2. Кинетические кривые растворения Ni (а) и осаждения Ag (б) в 10^{-2} моль/л растворе AgNO_3 при 60°C в зависимости от pH раствора AgNO_3 : а) 1 – 3,0; 2 – 4,0; 3 – 5,0; б) 1 – 5,0; 2 – 4,0; 3 – 3,0

На рис. 2 приведены кинетические кривые, отображающие зависимость количества никеля, перешедшего в раствор в процессе реакции, и количество осажденного серебра при температуре 60°C в интервале pH от 3 до 5, т. е. в условиях, когда формируется гетероволокно. Эти кривые имеют вид, типичный для реакций химического осаждения металлов. На начальном этапе процесс контактного осаждения протекает со значительной скоростью. Однако уже через 5–7 мин скорость реакции сильно уменьшается и далее процесс идет с небольшой, практически постоянной скоростью. Показано, что в исследуемой системе с увеличением pH скорость растворения никеля уменьшается (см. рис. 2, а), а скорость осаждения серебра увеличивается (см. рис. 2, б). Рассчитанное из кинетических опытов соотношение количества растворенного никеля и осажденного серебра при $\text{pH}=3$ соответствует стехиометрическому, которое согласно реакции контактного осаждения



должно быть 1:2.

В случае $\text{pH}>3$ эти соотношения существенно отклоняются от стехиометрического и достигают значений 1:8 и более в зависимости от условий контактного осаждения. Такое несоответствие стехиометрии можно объяснить тем, что поверхность никелевого порошка покрыта пленкой гидроксидно-оксидного характера [11], растворение которой в AgNO_3 в условиях контактного осаждения (среда слабокислая) приводит к повышению pH в приповерхностном слое, что создает условия для протекания процессов гидро-

лиза никеля и серебра наряду с контактным осаждением [12] (рН начала осаждения гидроксидов никеля и серебра при комнатной температуре из 10^{-2} моль/л растворов составляет соответственно 7,7 и 8,2). В результате гидролиза ионов Ni(II) и Ag(I) , по данным рентгенографического исследования, образуются нерастворимые гидроксосоединения никеля $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ и Ag_2O , который формируется из неустойчивого гидроксида серебра (I). Повышение рН приповерхностного слоя никелевого волокна в процессе контактного осаждения возможно также за счет протекания реакции восстановления воды, которая термодинамически возможна при $\text{pH} < 3$, а также за счет окисления поверхности никелевого микроволокна кислородом воздуха. В связи со сказанным выше осаждение серебра на волокнистый никель с формированием гетероволокна без образования других твердых продуктов происходит при $\text{pH} = 3$.

Следует отметить, что наряду с рН значительное влияние на кинетику реакции контактного осаждения оказывают условия получения волокнистого никеля. В зависимости от того, получен ли образец на воздухе либо в инертной атмосфере, скорость контактного осаждения различна. При использовании в качестве металла-подложки волокнистого никеля, высушенного в инертной атмосфере, при прочих равных условиях наблюдается увеличение скорости реакции контактного осаждения, что можно объяснить меньшей пассивацией поверхности металла гидроксидно-оксидной пленкой.

Таким образом, проведенное исследование позволило установить возможность модифицирования поверхности волокнистого никеля серебром методом контактного осаждения без изменения его морфологии и определить оптимальные условия формирования гетероволокна Ni-Ag.

1. Шевченко Г.П., Свиридов В.В., Афанасьева З.М. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1991. № 2. С. 6.
2. Шевченко Г.П., Суша А.С., Свиридов В.В. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1995. № 3. С. 5.
3. Shevchenko G.P., Susha A.S., Diab N.A., Sviridov V.V. // J. Phys. Chem. B. 1996. Vol. 100. P. 19632.
4. Кухарчик П.Д., Свиридов В.В., Демидчик В.И., Шевченко Г.П. // Новые материалы. Мн., 1996. С. 32.
5. Курило В.С., Полещук Н.Н., Шевченко Г.П., Суша А.С. // Материалы. Технологии. Инструменты. 1998. Т. 3. № 2. С. 24.
6. Кухарчик П.Д., Шевченко Г.П., Курило В.С. и др. // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 2000. № 3. С. 64.
7. Ramesh N., Sheshadri B. // Indian J. Technol. 1992. № 1. P. 19.
8. Morrison R.M., MacKinnon D.J., Brannen J.M. // Hydrometallurgy. 1987. № 2. P. 207.
9. Puvvada G., Tran T. // Centre Minerals Engineering. 1994. № 7. P. 1313.
10. Марченко Э. Фотометрическое определение элементов. М., 1971.
11. Kowal A., Niewiara R., Peronchik B., Haber J. // Langmuir. 1996. № 12. P. 2332.
12. Иванова Н.Д., Иванов С.В. // Успехи химии. 1993. № 10. P. 963.

Поступила в редакцию 05.10.2000.

Шевченко Гвидона Петровна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник НИИ ФХП БГУ.

Якутик Илона Михайловна – младший научный сотрудник НИИ ФХП БГУ.

Федутик Юрий Альбинович – младший научный сотрудник НИИ ФХП БГУ.

Свиридов Вадим Васильевич – академик НАН Беларуси, заведующий кафедрой неорганической химии БГУ.

УДК 621.357.7

Т.В. БЫК, Л.С. ЦЫБУЛЬСКАЯ, Т.В. ГАЕВСКАЯ, В.В. СВИРИДОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ СПЛАВОВ ЦИНК-НИКЕЛЬ

The influence of ligand nature and Zn(II)/Ni(II) ratio on chemical and phase composition of electrochemically deposited zinc-nickel alloys was investigated.

Интерес к сплавам на основе цинка определяется их более высокой по сравнению с чистым цинком коррозионной стойкостью, а также возможно-

стью получения на их основе пленочных покрытий, заменяющих довольно широко используемые покрытия из кадмия. Наиболее изучены электроосажденные покрытия цинк-никель [1–5], однако имеющиеся о них сведения в основном касаются сплавов в сравнительно узком интервале составов – с содержанием никеля 10–18 %. Информация о влиянии различных факторов на концентрацию никеля в сплавах, а также фазовом составе и структуре сплавов, полученных из различных растворов, практически отсутствует. На основании имеющихся в литературе данных не представляется возможным проследить взаимосвязь между составом осаждаемых сплавов и их структурой, проанализировать влияние на нее различных факторов.

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния природы лигандов и молярного соотношения концентраций цинка и никеля в исследуемых растворах на химический и фазовый состав электрохимически осажденных сплавов цинк-никель.

Экспериментальная часть

Электроосаждение цинк-никелевых сплавов проводили из трех растворов: слабокислого хлоридного ($\text{pH}=4,5\text{--}5,0$) [6], аммиакатного ($\text{pH}=6,3\text{--}6,7$) [7] и аммиакатно-пирофосфатного ($\text{pH}=7,5\text{--}7,8$) [8] (табл. 1). Концентрацию Zn(II) и Ni(II) в хлоридном и аммиакатном растворах варьировали в интервале от 0,09 до 0,36 моль/л, при этом общая концентрация ионов металлов оставалась постоянной (0,45 моль/л), а молярное соотношение Zn(II)/Ni(II) соответственно изменялось от 0,25 до 4,0. В аммиакатно-пирофосфатном растворе концентрацию Zn(II) и Ni(II) варьировали в интервале от 0,05 до 0,15 моль/л при их общей концентрации в растворе 0,2 моль/л и изменении молярного соотношения Zn(II)/Ni(II) от 0,3 до 3 (см. табл. 1). Эксперимент выполняли при постоянной температуре $20\pm 1^\circ\text{C}$ и плотности тока 1 A/дм^2 . В качестве подложки использовали медь или сталь. Содержание цинка и никеля в сплаве определяли с помощью метода атомно-эмиссионной спектроскопии. Измерения проводили на многоэлементном эмиссионном спектрометре "SPECTRO FLAME MODULA". Погрешность анализа не превышала 1 %. Фазовый состав и структуру электрохимически осажденных сплавов Zn-Ni изучали рентгенодифракционным методом. Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре ДРОН-3 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda=0,15406\text{ нм}$) при скорости записи 1 град/мин в интервале углов $2\theta = 10\text{--}85$ град. Размер параметров кристаллической решетки определяли по методу аппроксимирующей функции Коши.

Таблица 1

Составы растворов для электрохимического осаждения сплавов Zn-Ni

Раствор	Соотношение Zn(II)/Ni(II)	Концентрация компонентов, моль/л				
		ZnCl_2	ZnO	NiCl_2	NH_4Cl	$\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$
Хлоридный, $\text{pH}=4,5\pm 0,2$	$0,25 \div 4,00$	$0,09\text{--}0,36$	–	$0,09\text{--}0,36$	3,0	–
Аммиакатный, $\text{pH}=6,5\pm 0,2$	$0,25 \div 4,00$	–	$0,09\text{--}0,36$	$0,09\text{--}0,36$	3,0	–
Аммиакатно-пирофосфатный, $\text{pH}=7,5\pm 0,2$	$0,3 \div 3,0$	–	$0,05\text{--}0,15$	$0,05\text{--}0,15$	3,0	0,3

На рис. 1 приведены кривые зависимости содержания никеля в сплаве от молярного соотношения Zn(II)/Ni(II) для различных электролитов. Из представленных данных видно, что уменьшение соотношения Zn(II)/Ni(II) от 4 до 1 для хлоридного и аммиакатного растворов и от 3 до 2 для аммиакатно-пирофосфатного практически не влияет на содержание никеля в сплаве. Дальнейшее уменьшение соотношения Zn(II)/Ni(II) приводит к увеличению количества никеля: до 76 ат. % в случае аммиакатно-пирофосфатного, 52 ат. % – слабокислого хлоридного и 34 ат. % – аммиакатного раствора. Полученные результаты указывают на то, что аммиакатно-пирофосфатный

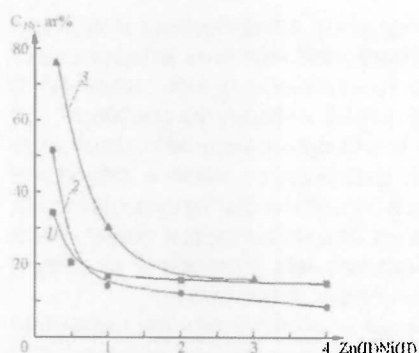


Рис. 1. Зависимость содержания никеля в сплаве от молярного соотношения $Zn(II)/Ni(II)$ для различных растворов: 1 – аммиакатный, 2 – хлоридный, 3 – аммиакатно-пирофосфатный

электролит более пригоден для получения сплавов с большим содержанием никеля, чем другие использовавшиеся в работе электролиты, и что даже при большом избытке ионов Zn^{2+} в растворе осаждение никеля не подавляется полностью.

Исследование показало, что состав раствора существенно сказывается на структуре осадков цинк-никель. Сплавы, полученные из слабокислого хлоридного и аммиакатного растворов в зависимости от содержания никеля можно разделить на три группы (табл. 2).

Первую группу составляют сплавы цинк-никель с малым содержанием легирующего металла (менее 2 ат. %), для которых характерно формирование твердого раствора замещения никеля в цинке, о чем свидетельствует уменьшение параметра кристаллической решетки (см. табл. 2).

Таблица 2

Структура сплавов цинк-никель, полученных из хлоридного и аммиакатного электролитов

Химический состав	Фазовый состав	Ni, ат. %	a, Å
Ni	Ni кристаллический	100	$a=3,5238$
Zn	Zn кристаллический	0	$a=b=2,6648$ $c=4,9456$
Zn-Ni	Твердый раствор никеля в цинке (η -фаза)	2	$a=b=2,6648$ $c=4,9450$
Zn-Ni	Zn кристаллический, Ni_5Zn_{21} (γ -фаза)	5	–
Zn-Ni	Ni_5Zn_{21} (γ -фаза), Zn кристаллический	14	–
Zn-Ni	Ni_5Zn_{21} (γ -фаза), Ni кристаллический	21	–
Zn-Ni	Ni кристаллический, Ni_5Zn_{21} (γ -фаза)	52	–

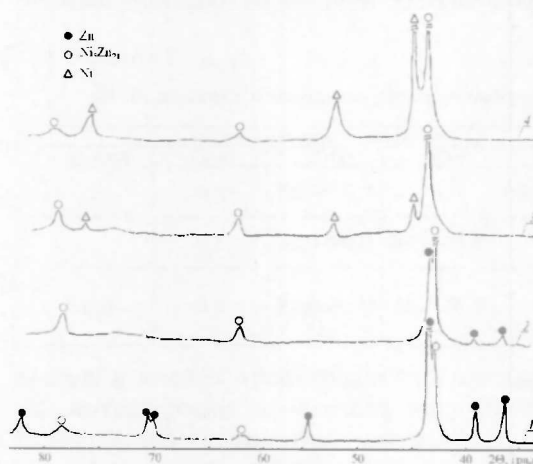


Рис. 2. Рентгенограммы сплавов цинк-никель, полученных из слабокислого хлоридного раствора, с содержанием никеля (ат. %): 1 – 5; 2 – 14; 3 – 21; 4 – 52

Вторую группу составляют сплавы с содержанием никеля от 5 до 14 ат. %, структура которых представлена двумя фазами: фазой кристаллического цинка и фазой интерметаллида Ni_5Zn_{21} (γ -фаза), причем с ростом содержания никеля доля кристаллического цинка уменьшается, а доля γ -фазы растет (см. табл. 2). Из рис. 2 видно, что для пленок этой группы четко прослеживается фаза кристаллического цинка с дифракционными пиками, соответствующими плоскостями отражения Zn 002, 100, 101, 102, 103, 110 и 112. О наличии фазы интерметаллида Ni_5Zn_{21} (γ -фаза) свидетельствуют дифракцион-

ные отражения 330, 600 и 552. Увеличение содержания никеля в осадках до 14 ат. % (см. рис. 2, кривая 2) приводит к исчезновению одних рефлексов Zn 102, 103, 110, 112, уменьшению интенсивности других – 002, 100, 101, а также к увеличению интенсивности рефлексов γ -фазы.

Сплавы цинк-никель с количеством никеля в них от 21 до 52 ат. % можно отнести к третьей группе, наряду с γ -фазой они содержат фазу кристаллического никеля (см. табл. 2). В осадках цинк-никель с содержанием никеля 21 ат. % (см. рис. 2, кривая 3) преобладает γ -фаза, и появляется фаза кристаллического никеля, о чем свидетельствуют рефлекс отражения Ni 111, 200, 220. С увеличением содержания никеля до 52 ат. % доля γ -фазы уменьшается, а кристаллического никеля увеличивается. Некоторое смещение рефлексов, принадлежащих γ -фазе, в сторону больших углов отражения $\sim$ на $0,2-0,4^\circ$ может свидетельствовать об образовании твердого раствора на основе интерметаллида Ni_5Zn_{21} .

Таблица 3

Структура сплавов цинк-никель,
полученных из аммиакатно-пирофосфатного электролита

Химический состав	Фазовый состав	Ni, ат. %	a, Å
Zn-Ni	Ni_3Zn_{22} (δ -фаза)	12	—
Zn-Ni	Ni_5Zn_{21} (γ -фаза)	19	8,9168
Zn-Ni	Твердый раствор никеля в Ni_5Zn_{21}	21	8,9140
Zn-Ni	Твердый раствор никеля в Ni_5Zn_{21}	33	8,9070
Zn-Ni	Твердый раствор цинка в никеле (α -фаза)	68	3,5760
Zn-Ni	Твердый раствор цинка в никеле (α -фаза)	76	3,5890

Сплавы цинк-никель, осажденные из полилигандного аммиакатно-пирофосфатного раствора и содержащие от 12 до 76 ат. % никеля, имеют гомогенную структуру (табл. 3). При содержании никеля в сплаве 12 ат. %, в отличие от хлоридного и аммиакатного растворов при данной концентрации никеля в сплаве, не обнаружены фазы кристаллического цинка и γ -фазы, а образуется одна δ -фаза – интерметаллид Ni_3Zn_{22} , состав которого соответствует содержанию никеля в сплаве 12 ат. %. Увеличение концентрации никеля в пленках до 19 ат. % приводит к формированию одной фазы интерметаллида Ni_5Zn_{21} , которая представлена шестью рефлексамися 222, 330, 332, 600, 444, 552 (рис. 3, кривая 2) и имеет параметр решетки, соответствующий литературному (см. табл. 3). Следует отметить, что при содержании

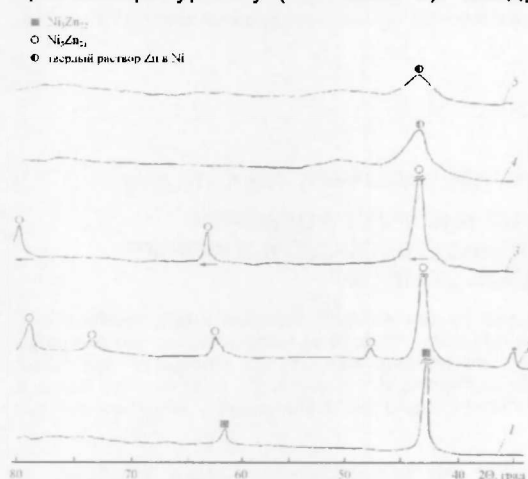


Рис. 3. Рентгенограммы сплавов цинк-никель, полученных из аммиакатно-пирофосфатного раствора, с содержанием никеля (ат. %):
1 – 12; 2 – 19; 3 – 33; 4 – 68; 5 – 76

никеля в пленках 33 ат. % исчезают рефлекссы, соответствующие плоскостям отражения γ -фазы – 222, 332 и 444, а также наблюдается смещение трех оставшихся рефлексов – 330, 600 и 552 – в область больших углов (см. рис. 3, кривая 3). Наблюдаемое уменьшение параметра кристаллической решетки интерметаллида от 8,9168 до 8,9070 Å с ростом концентрации никеля в сплаве до 33 ат. %, вероятно, связано с образованием твердого раствора никеля в интерметаллиде Ni_5Zn_{21} . Можно также предположить, что часть никеля образует рентгеноаморфный компонент сплава.

Возможно, этот компонент содержит химически связанный кислород за счет частичного гидролиза ионов Ni^{2+} в приэлектродном слое в процессе электроосаждения.

При содержании никеля в сплаве 68 и 76 ат. % осадки представляют собой твердый раствор цинка в никеле (α -фаза), причем с увеличением содержания никеля параметр решетки увеличивается от 3,5760 до 3,5890 Å (см. табл. 3). С учетом данных литературы о растворимости цинка в никеле [9] можно предполагать образование пересыщенного твердого раствора цинка в никеле.

Таким образом, процесс формирования сплава в электролите, содержащем два лиганда – пирофосфат и аммиак, существенно отличается от протекающего из аммиачного и хлоридного электролитов. Можно полагать, что в последнем случае осаждение цинка из раствора, содержащего значительную его относительную концентрацию, предшествует формированию интерметаллида. При значительном относительном содержании ионов Ni^{2+} в растворе никель выделяется отдельно от интерметаллида, возможно, из-за уменьшения локальной концентрации ионов Zn^{2+} в приэлектродном слое в процессе осаждения. Что касается электролита, содержащего два лиганда, то в этом случае, по-видимому, два металла могут осаждаться одновременно, чему способствует меньшее различие в редокс-потенциалах восстановления цинка и никеля из растворов, содержащих пирофосфат-ионы.

1. Ваграмян Т.А., Харламов В.И., Кудрявцев В.Н. // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 4. С. 389.
2. Hall D. E. // Plat. and Surf. Finish. 1983. Vol. 70. № 11. P. 47.
3. Данилов Ф.И., Шевляков И.А., Скнар Т.Е. // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 12. С. 1494.
4. Park H., Szpunar J.A. // Corrosion Science. 1998. Vol. 40. № 4, 5. P. 525.
5. Swathirajan S. // J. Electrochem. Soc. 1986. Vol. 133. № 4. P. 671.
6. Baker R.G., Hoiden C.A. // Plat. and Surf. Finish. 1985. Vol. 72. № 3. P. 54.
7. Domnikov L. // Metall Finishing. 1965. Vol. 63. № 3. P. 29.
8. Андрущенко Ф.К., Якименко Г.Я. // Исследования в области гальванотехники: По материалам межвузовского научного совещания по электрохимии. Новочеркасск, 1965. С. 3.
9. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов. М., 1974.

Поступила в редакцию 12.03.2001.

Бык Тамара Вацлавовна – аспирант кафедры неорганической химии БГУ. Научный руководитель В.В. Свиридов.

Цыбульская Людмила Сергеевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок НИИ ФХП БГУ.

Гаевская Татьяна Васильевна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок НИИ ФХП БГУ.

Свиридов Вадим Васильевич – академик НАН Беларуси, заведующий кафедрой неорганической химии БГУ.

УДК 661.728.8

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

СОРБЦИЯ ПЛАТИНЫ ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ ДИЭТИЛАМИНООКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗОЙ В ФОРМЕ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК

Diethylaminoxypropylcellulose is synthesized by the reaction between alkali cellulose and diethylepoxypropylamine on the basis of cellulose raw materials such as wood sawdust. Ion exchange properties of diethylaminoxypropylcellulose in form of wood sawdust are studied on the model solutions of platinum hydrochloride acid. Diethylaminoxypropylcellulose in the form of wood sawdust may be successfully used for platinum extraction from platiniferous dilute solutions which are polluted by the cations of non-ferrous metals.

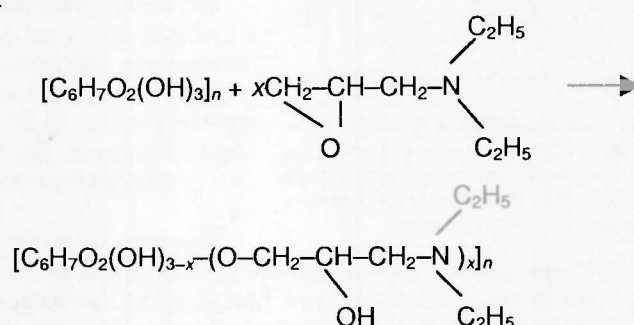
Выход развивающейся электроники на качественно новый уровень, а также создание экологически чистых двигателей внутреннего сгорания попутно поднимают проблему разработки экономически целесообразных технологий извлечения металлов платиновой группы (МПГ) из лома техниче-

ских устройств и отработанных автомобильных катализаторов. Технологии выщелачивания МПГ с помощью царской водки и восстановления до металлов различными восстановителями обеспечивают извлечение платины на 90 %. Однако в использованных технологических растворах еще остается до 10 % платины наряду с сопутствующими соединениями, количество которых может на несколько порядков превышать количество целевого компонента. Для извлечения следовых количеств МПГ из водных растворов сложного химического состава [1] несколько десятилетий применяются сорбционные методы. Однако концентрирование и извлечение МПГ с помощью синтетических ионитов из отработанных растворов малорентабельно, хотя такие методы еще продолжают разрабатываться [1–4].

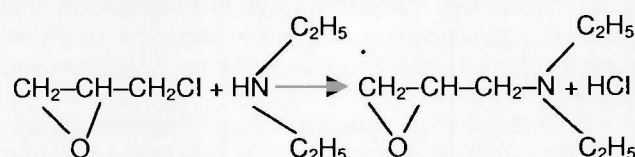
Крупнотоннажные отходы целлюлозосодержащего сырья (опилки, стружки) целесообразно использовать для получения ионообменных материалов технического назначения. Одной из возможных областей применения таких ионитов может быть концентрирование и извлечение МПГ из сильноокислых, загрязненных катионами цветных металлов, хвостовых технологических растворов. За рубежом, например, для этих целей предлагается использовать луковую шелуху [5] или скорлупу арахиса [6]. В литературе содержатся многочисленные сведения по изучению сорбционных свойств ионообменных материалов, полученных из высокоочищенной хлопковой целлюлозы [1, 7–10]. Вместе с тем сведения по прямой химической модификации неочищенного лигнинсодержащего сырья практически отсутствуют.

Целью настоящего исследования является создание ионообменного материала из предварительно неочищенного целлюлозного сырья (опилки деревьев хвойных пород) для апробации его в процессе извлечения и концентрирования следовых количеств платины (IV) из сильноокислых отработанных растворов. Методы получения высокочистой целлюлозы из древесного сырья включают длительную экстракцию жиров, восков, смол, удаление лигнина кипячением в разбавленных минеральных кислотах или щелочах, а также натронную варку древесины [11–13].

Простой эфир целлюлозы, содержащий комплексообразующие N-алкиламиногруппы и обладающий анионообменными свойствами, был синтезирован взаимодействием щелочной целлюлозы с диэтилэпоксипропиламином в течение 3 ч при 70 °C [14]. Щелочная целлюлоза получена обработкой древесных опилок в течение 40 мин при 30 °C 50 %-м раствором едкого натра (ТЖ модуль ванны равнялся 1:2). Хотелось бы отметить, что способ получения щелочной целлюлозы несколько сходен с натронным способом удаления лигнина.

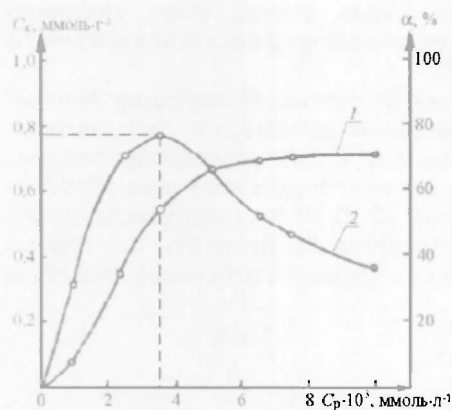


Диэпоксипропиламин синтезирован в среде ацетона по реакции между эпихлоргидрином и диэтиламином в присутствии роданида калия.



Полученная диэтиламинооксипропилцеллюлоза (ДЭАОПЦ) содержит 2,6 % азота. Несмотря на то что исходное сырье – древесные опилки – не подвергали делигнификации, а для введения в их состав комплексообразующих групп использовались те же методики, что и в случае высокоочищенной целлюлозы, синтезированный анионит – ДЭАОПЦ – обладает довольно высокой обменной емкостью – 1,85 ммоль/г. Достигнутая емкость анионита на основе древесных опилок не уступает емкости многих синтетических ионообменных материалов, используемых для извлечения МПГ. Неожиданным и полезным свойством ДЭАОПЦ оказалась ее низкая зольность (0,02 мас. %), что позволяет использовать методику термического отжига как способ концентрирования МПГ (получение их в виде порошков).

Возможность применения ДЭАОПЦ в форме модифицированных опилок для извлечения платины (IV) в виде $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ из разбавленных растворов исследована нами в статических условиях на модельных растворах платинохлористоводородной кислоты. Концентрация исходных растворов по платине составляла от 10^{-3} до 10^{-2} моль·л⁻¹, объем раствора 40 мл, масса навески ДЭАОПЦ 0,2 г. Степень извлечения металла в фазу сорбента оценивали как по остатку платины (IV) в растворе после отделения сорбента фильтрованием, так и непосредственно по его содержанию в фазе сорбента после сжигания опилок с образованием платиновой черни. Время установления кажущегося равновесия в распределении платины (IV) между фазой сорбента и фазой раствора контролировалось по изменению показателя pH раствора. Характер зависимости (рисунок) степени извлечения платины (IV) показывает, что максимальное извлечение (до 80 %) достигается через 2 ч при исходной концентрации платины $35 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ и значении pH, равном 1,94.



Зависимость распределения платины между сорбентом (C_s , ммоль·г⁻¹) и раствором (кривая 1), а также степени извлечения (α , %) (кривая 2) от концентрации платины (IV) в растворе ($C_p \cdot 10^3$, ммоль·л⁻¹)

Таблица 1

Степень извлечения платины (IV) из модельных растворов различной кислотности

Концентрация платины (IV) в исходном растворе, моль·л ⁻¹	pH исходного раствора	pH раствора после сорбции	Степень извлечения платины (IV), %
0,0035	1,94	2,35	77,7
0,0035	4,90	5,79	88,3
0,0035	8,20	6,90	74,8

Изучена зависимость степени извлечения платины (IV) при изменении показателя pH исходного раствора от сильнокислого к слабокислому и щелочному (табл. 1). Показатель pH раствора доводили до требуемого значения добавлением раствора едкого кали.

Степень извлечения платины незначительно меняется при изменении pH раствора от сильнокислого к щелочному значению и максимальна при слабой кислотности раствора. Извлечение платины (IV) в исследуемой области кислотности растворов происходит за счет донорно-акцепторного взаимодействия ее анионного ацидокомплекса с диэтиламиногруппировками сорбента [8].

Этот результат позволил провести концентрирование платины (IV) ДЭАОПЦ в форме модифицированных опилок методом колоночной хроматографии из кислого (pH=1,4) хвостового раствора с содержанием примесных катионов (табл. 2).

Эксперименты по колоночной хроматографии хвостовых растворов переработки платинового шлама проводились в стеклянных трубках диамет-

Таблица 2
Содержание примесных катионов
в отработанном технологическом
растворе (данные атомно-
эмиссионного анализа)

Катион	Концентрация, ммоль·л ⁻¹
Pt(IV)	0,051
Pd(II)	0,028
Zn(II)	0,17
Cu(II)	0,13
Fe(III)	1,93
Pb(II)	0,0053
Ni(II)	0,012
Sn(II)	не обнаружен
Au(III)	не обнаружен

ром 0,02 м. 10 г модифицированных древесных опилок равномерно распределялись по колонке мягким уплотнением (упаковочная плотность составила 0,15 г·мл⁻¹). Сверху для предохранения частиц от флотации добавлялась стеклоткань. После увлажнения через колонку медленно пропускался 1 л сильноокислого хвостового раствора. По окончании прохождения всей порции раствора колонка промывалась водой и вертикальный пакет опилок делился на три равные части по высоте колонки. Секции высушивались и сжигались до образования золы, в которой содержание платины определялось методом атомно-эмиссионной спектроскопии. В озоленных опилках из верхней трети колонки содержится 50 % платины и 80 % палладия от их количества в исходном растворе. Кроме того, золота найдено в десятикратно меньшем количестве, чем платины: очевидно, в 1 л исходного раствора его содержание не превышало 0,2 мг, что выходит за рамки пределов обнаружения данным методом. Сорбент ДЭАОПЦ практически количественно извлекает следы платины (IV), золота (III) и палладия (II) из очень разбавленного по целевым компонентам (от 10⁻³ до 5·10⁻² ммоль·л⁻¹) кислого раствора, содержащего большие (от 10 до 2·10³-кратные) количества ионов железа (III), меди (II), цинка (II), никеля (II) и свинца (II).

Таким образом, дешевое целлюлозосодержащее сырье – модифицированные опилки из хвойных пород деревьев в форме комплексообразующего анионита ДЭАОПЦ могут быть использованы для извлечения следовых количеств платины (IV), золота (III) и палладия (II) из разбавленных по катионам драгметаллов солевых растворов сложного состава и отделять драгметаллы от больших количеств неблагородных металлов.

1. Тарковская И.А., Тихонова Л.П., Кулик Н.В. // Химия и технология воды. 1997. Т. 19. № 3. С. 227.
2. Гинзбург С.И., Гладышевская А.Г., Езерская Н.А. и др. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. М., 1965.
3. Симанова С.А., Заморова И.Н., Казакевич Ю.Е. // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. № 10. С. 2274.
4. Голентовская И.П., Манцивода Г.Д., Иванова Н.И. и др. // Там же. 1997. Т. 70. № 7. С. 1217.
5. Kumaz Pawan, Dara S.S. // J. Polym. Sci. 1981. Vol. 19. № 2. P. 397.
6. Randall J.M., Hautala E., McDonald G. // J. Appl. Polym. Sci. 1978. Vol. 22. № 2. P. 379.
7. Капуцкий Ф.Н., Старобинец Г.Л., Бычковский П.М. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1997. № 1. С. 6.
8. Голуб Н.В., Юркштович Т.Л., Капуцкий Ф.Н. // Журн. физ. химии. 1989. Т. LXIII. № 4. С. 941.
9. Юркштович Т.Л., Капуцкий Ф.Н., Голуб Н.В. // Весці Акадэміі навук БССР. Сер. хім. навук. 1990. № 3. С. 25.
10. Люблинер И.П., Ермоленко И.Н. // Там же. 1969. № 5. С. 22.
11. Химическая переработка древесины и ее отходов: Межвуз. сб. науч. тр. Л., 1988.
12. Лабораторный справочник по производству целлюлозы и бумаги. М., 1965.
13. Кузнецова Е.А. Основы химии древесины и целлюлозы. Л., 1984.
14. А. с. 556150 СССР // Бюл. изобрет. 1977. № 6.

Поступила в редакцию 13.12.2000.

Соловьева Любовь Васильевна – научный сотрудник НИИ ФХП БГУ.
Башмаков Игорь Аркадьевич – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник НИИ ФХП БГУ.
Григорьева Инна Михайловна – научный сотрудник НИИ ФХП БГУ.
Капуцкий Федор Николаевич – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий ЛФХМЦ НИИ ФХП БГУ.

АЗОМЕТИНЫ В СИНТЕЗЕ 3,4-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОГЕКСАНОНОВ. СИНТЕЗ 3-АРИЛ-4,4-бис-(МЕТОКСИКАРБОНИЛ)ЦИКЛОГЕКСАНОНОВ

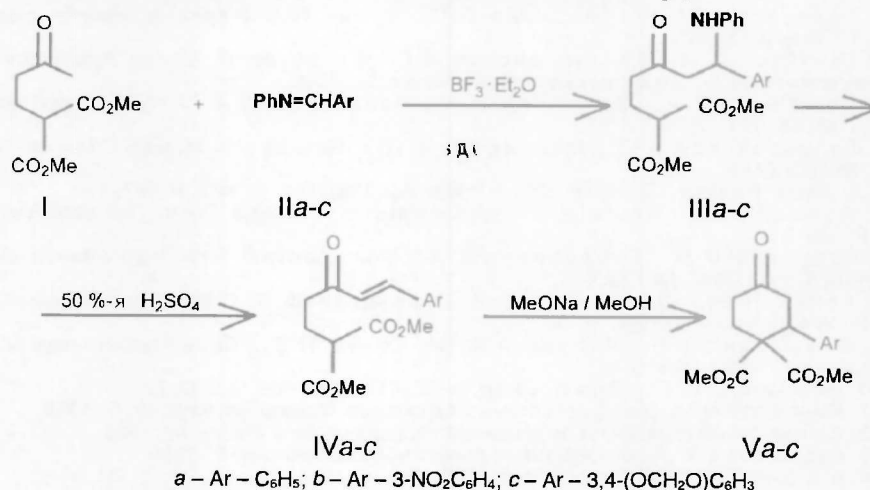
A convenient approach to 3-aryl-4,4-bis-(carbmethoxy)cyclohexanones *Va-c* has been developed. This method involved condensation of dimethyl 2-(3-oxobutyl)malonate **I** with azomethynes **IIa-c** following by deamination to corresponding dimethyl 2-(3-oxo-5-aryl-4-pentenyl)malonates **IVa-c**. Intramolecular cyclization of these compounds gives desired compounds *Va-c*.

Ранее [1] нами на примере получения 3-арил-4-нитроциклогексанонов предложена удобная схема синтеза производных циклогексанона, содержащих заместители в положении 3 и 4. Такие соединения являются полезными для синтеза алкалоида эпibatидина и его аналогов [2, 3]. Отличительными особенностями этой схемы являются региоселективная конденсация 5-нитропентан-2-она с азометинами с последующим дезаминированием образовавшихся β-аминокетонов до арилиденкетонеров и их дальнейшая внутримолекулярная циклизация по Михаэлю.

Данная статья посвящена применению разработанной нами схемы [1] для получения новых производных 3-арилциклогексан-1-онов, содержащих две сложноэфирные группировки в положении 4.

В качестве исходных соединений были использованы диметилмалоновый эфир и метилвинилкетон, конденсацией которых по Михаэлю на основании метода [4] с выходом около 50 % получен метилкетон **I**. Присоединением данного соединения к азометинам **IIa-c** синтезированы соответствующие аминокетоны **IIIa-c**, которые без выделения дезаминированием превращены в α-, β-непредельные кетоны **IVa-c**. Дальнейшей циклизацией арилиденкетонеров **IVa-c** под действием метилата натрия в метаноле получены целевые диметилвые эфиры 2-арил-4-оксоциклогександикарбоновых кислот *Va-c*. Строение соединений **IVa-c** и *Va-c* подтверждено данными ИК и ПМР спектров.

Следует отметить, что соединения аналогичного строения использованы в синтезах эпibatидина [5] и циклических аминокислот [6].



Экспериментальная часть

Температуры плавления определены на блоке Кофлера. ИК спектры получены на приборе UR-20 в таблетках бромида калия. Спектры ПМР растворов в дейтерохлороформе записаны на ЯМР спектрометре Bruker AC-200 с рабочей частотой 200 МГц. Химические сдвиги приведены относительно ТМС как внутреннего стандарта. Данные ИК и ПМР спектров, температуры плавления и выходы соединений **IVa-c** и *Va-c* приведены в таблице.

Характеристики соединений IVa-c и Va-c

Соединение	Арил	Спектр ПМР, δ , м. д.	ИК спектр, ν , см ⁻¹	T _{пл} °C (растворитель)	Выход, %
IVa	C ₆ H ₅	2,29 (2H, кв, J 7,5 Гц, 2-CH ₂), 2,80 (2H, т, J 7,5 Гц, 3-CH ₂), 3,54 (1H, т, J 7,5 Гц, 1-CH), 3,76 (6H, с, OCH ₃), 6,73 (1H, д, J 16,5 Гц, 5-CH), 7,40 (3H, м, аром. протоны), 7,54 (2H, м, аром. протоны), 7,55 (1H, д, J 16,5 Гц, 6-CH)	1760, 1745 (COOCH ₃), 1700 (C=O), 1625 (C=C)	76–77 (метиленхлорид)	57
IVb	3-NO ₂ C ₆ H ₄	2,31 (2H, кв, J 7 Гц, 2-CH ₂), 2,84 (2H, т, J 7 Гц, 3-CH ₂), 3,56 (1H, т, J 7 Гц, 1-CH), 3,78 (6H, с, OCH ₃), 6,95 (1H, д, J 16 Гц, 5-CH), 7,62 (1H, д, J 16 Гц, 6-CH), 7,62 (1H, с, аром. протон), 7,86 (1H, д, J 8 Гц, аром. протон), 8,25 (1H, дд, J ₁ 1,5 Гц, J ₂ 8 Гц, аром. протон), 8,42 (1H, уш. с, аром. протон)	1760, 1745 (COOCH ₃), 1700 (C=O), 1625 (C=C), 1540, 1355 (NO ₂)	93–95 (метиленхлорид-гексан)	64
IVc	3,4-OCH ₃ O ₂ C ₆ H ₃	2,28 (2H, кв, J 7 Гц, 2-CH ₂), 2,76 (2H, т, J 7 Гц, 3-CH ₂), 3,53 (1H, т, J 7 Гц, 1-CH), 3,76 (6H, с, OCH ₃), 6,02 (2H, с, OCH ₂ O), 6,56 (1H, д, J 16 Гц, 5-CH), 6,82 (1H, д, J 8 Гц, аром. протон), 7,03 (1H, д, J 8 Гц, аром. протон), 7,03 (1H, с, аром. протон), 7,49 (1H, д, J 16 Гц, 6-CH)	1755, 1740 (COOCH ₃), 1690 (C=O), 1600 (C=C)	80–82 (эфир-гексан)	62
Va	C ₆ H ₅	2,20–2,45 (4H, м, 5-CH ₂ и 6-CH), 2,76 (1H, дд, J ₁ 4 Гц, J ₂ 16,5 Гц, 3-CH), 3,16 (1H, дд, J ₁ 7 Гц, J ₂ 16,5 Гц, 3-CH), 3,55 (3H, с, OCH ₃), 3,80 (3H, с, OCH ₃), 4,10 (1H, иск. дд, J ₁ 4 Гц, J ₂ 6,5 Гц, 2-CH), 7,08 (2H, м, аром. протоны), 7,25 (3H, м, аром. протоны)	1740, 1245 (COOCH ₃), 1720 (C=O)	83,5–84,5 (этилгексат-гексан)	86
Vb	3-HO ₂ C ₆ H ₄	2,32–2,66 (4H, м, 5-CH ₂ и 6-CH), 2,88 (1H, дд, J ₁ 6 Гц, J ₂ 16 Гц, 3-CH), 3,08 (1H, дд, J ₁ 6 Гц, J ₂ 16 Гц, 3-CH), 3,64 (3H, с, OCH ₃), 3,77 (3H, с, OCH ₃), 4,12 (1H, т, J 6 Гц, 2-CH), 7,50 (2H, д, J 5 Гц, аром. протоны), 8,04 (1H, с, аром. протон), 8,12 (1H, м, аром. протон)	1760, 1745 (COOCH ₃), 1720 (плечо) (C=O), 1540, 1360 (NO ₂)	117–118 (толуол-гексан)	93
Vc	3,4-OCH ₂ O ₂ C ₆ H ₃	2,20–2,60 (4H, м, 5-CH ₂ и 6-CH), 2,71 (1H, дд, J ₁ 4 Гц, J ₂ 16 Гц, 3-CH), 3,11 (1H, дд, J ₁ 7 Гц, J ₂ 16 Гц, 3-CH), 3,61 (3H, с, OCH ₃), 3,80 (3H, с, OCH ₃), 4,00 (1H, иск. дд, J ₁ 4 Гц, J ₂ 6 Гц, 2-CH), 5,91 (2H, с, O-CH ₂ -O), 6,50 (1H, д, J 8 Гц, аром. протон), 6,59 (1H, с, аром. протон), 6,69 (1H, д, J 8 Гц, аром. протон)	1745, 1730 (плечо), 1245 (COOCH ₃), 1720 (плечо) (C=O), 1260 (C-C)	93–95 (толуол-гексан)	83

Данные элементного анализа соответствуют приписанным структурам соединений.

Диметилловые эфиры 2-(3-оксо-5-арилпент-4-енил)малоновой кислоты (IVa-c). К раствору 9,0 ммоль соответствующего арилиденанилина II в 5 мл диметилсульфоксида прибавили сначала 2 мл (9,9 ммоль) кетона I, затем 0,2 мл смеси эфирата трифторида бора с метанолом (1:2). Реакционную смесь выдержали при 20–25 °С в течение 20–24 ч, затем разбавили водой. Продукт реакции экстрагировали 20 мл толуола. Органический слой отделили, водный экстрагировали еще 15 мл толуола. Объединенный органический слой промыли водой, нагрели до 50 °С и добавили при перемешивании 5 мл 50 %-й серной кислоты. Реакционную смесь выдержали в течение 1 ч при 50 °С, затем довели до кипения и через 5 мин нагрев прекратили. После охлаждения органический слой отделили, промыли последовательно водой, насыщенным раствором бикарбоната натрия, водой и сушили сульфатом магния. После отгонки растворителя при пониженном давлении остаток кристаллизовали из растворителя, указанного в таблице.

Диметилловые эфиры 2-арил-4-оксоциклогексан-1,1-дикарбоновой кислоты (Va-c). К раствору 2,4 ммоль соответствующего непредельного кетона IV в 3 мл метанола прибавили 0,5 мл метанольного раствора метилата натрия (получен из 20 мг натрия и 1 мл метанола). Смесь выдержали 30 мин при 20–25 °С, а затем нейтрализовали уксусной кислотой. Большую часть растворителя удалили при пониженном давлении. Остаток разбавили 10 мл воды, выпавший осадок отфильтровали и кристаллизовали из растворителя, указанного в таблице.

1. Ковганко Н.Н., Станишевский Л.С. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук 2001. № 2.

2. Albertini E., Barco A., Benetti S. et al. // Tetrahedron Lett. 1994. Vol. 35. № 49. P. 9297.

3. Szantay C., Kardos-Balogh Z., Moldvai I. et al. // Tetrahedron. 1996. Vol. 52. № 33. P. 11053.

4. Tsuruta T. // Bull. Ins. Chem. Research. Kyoto, 1953. Vol. 31. P. 190. [C. A. 1955. Vol. 49. № 9. 6183b].

5. Avenoza A., Busto J.H., Cateviela C., Peregrina J.M. // Synthesis. 1998. № 9. P. 1335.

6. Avenoza A., Cateviela C., Busto J.H., Peregrina J.M. // Tetrahedron. 1994. Vol. 50. № 45. P. 12989.

Поступила в редакцию 01.03.2001.

Ковганко Николай Николаевич – студент 5-го курса химического факультета БГУ.

Станишевский Леонид Станиславович – доктор химических наук, профессор кафедры органической химии и химии ВМС БГУ.

УДК 541.135.5:547.979.733

В.В. ЕГОРОВ, Е.М. РАХМАНЬКО, А.А. ПАТЬКО

КОМПЛЕКСЫ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА С КАТИОНАМИ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ КАК ИОНОФОРЫ АНИОНСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Tetraphenylporphyrin (TPP) complexes of Ni^{2+} , Al^{3+} , VO^{3+} and Sn^{4+} were investigated as ionophores of ion selective electrodes and anion selective electrodes with non-traditional selectivity, which deviates significantly from the classical Hofmeister series, were obtained. It was established that NiTPP, AlTPP and VOTPP function via neutral carriers mechanism, requiring the incorporation of cationic additive into the membrane to provide complete anion function. SnTPP functions via charged carriers mechanism and the maximum selectivity of membranes based on it is achieved by incorporating the lipophilic anionic additive to the membrane phase.

Ионоселективные электроды (ИСЭ) с пластифицированными полимерными (жидкими) мембранами представляют собой одну из важнейших групп химических сенсоров. Они находят широчайшее применение в медицине, экологии, агрохимии и других областях. Достаточно сказать, что только в США ежегодно выполняется более 200 миллионов клинических определений калия с помощью ИСЭ [1], общее же количество анализов, выполняе-

мых во всем мире с помощью ИСЭ, исчисляется миллиардами. До недавнего времени основные достижения в области ИСЭ такого типа справедливо связывались прежде всего с разработкой и практическим использованием катионселективных электродов на основе нейтральных переносчиков (НП). Теоретически и экспериментально было показано, что коэффициенты селективности таких электродов соответствуют в первом приближении отношению констант устойчивости комплексов, образуемых НП с посторонними и определяемыми ионами [2]. В 1970–1980-х гг. благодаря в первую очередь работам швейцарской школы во главе с Симоном [3, 4] были разработаны теоретические основы дизайна НП, обеспечивающих селективность комплексообразования, синтезировано и исследовано несколько тысяч полидентатных лигандов как макроциклического, так и открытоцепочечного строения, что позволило создать несколько десятков высокоселективных электродов, обратимых к катионам всех щелочных и щелочноземельных металлов, а также к ряду других важнейших катионов: H^+ , NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Tl^+ , Pb^{2+} и др. [5].

Гораздо скромнее выглядели успехи в области разработки анионселективных электродов. Долгое время был известен только один тип нейтральных переносчиков анионов – производные трифторацетофенона, предложенные Речницем в 1975 г. [6] и впоследствии усовершенствованные рядом исследователей [7–9]. Эти соединения образуют высокопрочные комплексы с карбонат-ионом и некоторыми другими анионами, проявляющими свойства жестких оснований Льюиса. Подавляющее же большинство анионселективных электродов было создано на основе жидких анионообменников – чаще всего четвертичных аммониевых солей либо фенантролиновых комплексов двухзарядных катионов металлов. Поскольку указанные жидкие анионообменники не способны к специфическому взаимодействию с анионами, селективность таких электродов обусловлена в первом приближении разностью свободных энергий пересольватации определяемых и мешающих анионов, т. е. их относительной липофильностью, и соответствует экстракционному ряду Гофмейстера [10].

Ситуация стала кардинально меняться с середины 1980-х гг., когда рядом исследователей при попытках использовать уникальную прочность комплексов металлов с некоторыми полидентатными лигандами (производными витамина B_{12} и природными сидерофорами) для создания соответствующих катионселективных электродов неожиданно было обнаружено, что полученные электроды вообще не обладают катионной функцией, зато проявляют аномально высокую селективность по отношению к ряду анионов [11–13]. Вскоре было установлено, что причиной такого поведения исследуемых мембран является чрезмерно высокая прочность образуемых комплексов, благодаря чему обмен между мембраной и раствором по катионам металла характеризуется очень медленной кинетикой, недостаточной для проявления катионной функции. Наличие же у катионов металлов ненасыщенных координационных вакансий обеспечивает избирательность их взаимодействия с анионами, позволяя создавать анионселективные электроды с селективностью, отличной от гофмейстерской. За последние 10–15 лет в качестве ионофоров для анионселективных электродов было испытано большое количество металлокомплексных: металлопорфирины [14–20], металлокоррины [21], металлоцены [22] и металлоорганических (с ковалентной связью металл-углерод) соединений [23, 24], что позволило получить высокоселективные электроды для определения нитрит- [11, 14, 21], роданид- [11, 14, 25], хлорид- [20, 26], иодид- [27], гидрофосфат- [28], салицилат- [15, 19, 29], алкилсульфат- [30], алкилкарбоксилат- [31] и ряда других анионов.

Таким образом, идея использования специфики координационного взаимодействия металл-анионный лиганд для создания анионселективных

электродов с нетрадиционной селективностью в настоящее время является продуктивной.

Цель настоящей работы – исследование селективности электродов на основе тетрафенилпорфириновых комплексов (ТФП) никеля, алюминия, ванадила и четырехвалентного олова по отношению к анионам различной природы.

Экспериментальная часть

Все использованные в процессе изготовления мембран ИСЭ металлопорфирины: Ni(II)ТФП, Al(III)ТФП, VOTФП и Sn(IV)ТФП – были получены по стандартной методике [32] в Институте молекулярной и атомной физики НАН Беларуси. В качестве полимерной матрицы использовали поливинилхлорид (ПВХ), пластификатора – 2-нитрофенилоктиловый эфир Fluka AG, липофильных ионных добавок – калий тетраакис(4-хлорфенил)борат (ТХФБ) Fluka AG или тетрадециламмония нитрат (ТДА), синтезированный на кафедре аналитической химии БГУ и очищенный согласно [33].

Поливинилхлоридные мембраны ИСЭ изготавливали по стандартной методике [34]. Были синтезированы мембраны следующего состава: 66 массовых % пластификатора + 33 массовых % ПВХ + $1 \cdot 10^{-2}$ М металлопорфирина (в расчете на массу мембраны) с различным содержанием ТДА (0,1 и 0,33 моля на моль металлопорфирина), а также мембраны, содержащие ТХФБ (0,3 моля на моль металлопорфирина), мембраны на основе «чистого» ТДА ($1 \cdot 10^{-2}$ М) в отсутствие металлопорфиринов и мембраны на основе «чистых» металлопорфиринов ($1 \cdot 10^{-2}$ М) в отсутствие ионных добавок.

Для стабилизации значений pH при выполнении большинства потенциометрических измерений использовали ацетатный ($\text{CH}_3\text{COOH}:\text{CH}_3\text{COONa} = 4:1$, $\text{pH} \approx 4,0$) и фосфатный ($1/15 \text{ M NaH}_2\text{PO}_4 + 1/15 \text{ M K}_2\text{HPO}_4$, $\text{pH} = 7,0$) буферы. В качестве раствора сравнения в исследуемых электродах применяли 0,1 М KCl, приготовленный на ацетатном буфере ($\text{pH} = 4,0$). Контроль значений pH в исследуемых растворах осуществлялся с помощью стеклянного электрода ЭСЛ 63-07.

Была исследована потенциометрическая селективность электродов на основе Ni(II)ТФП, Al(III)ТФП, VOTФП и Sn(IV)ТФП по отношению к ряду минеральных и органических анионов. Все использованные реактивы имели квалификацию не ниже «Ч.д.а.». Значения коэффициентов селективности определялись из результатов потенциометрических измерений по методу отдельных растворов [35].

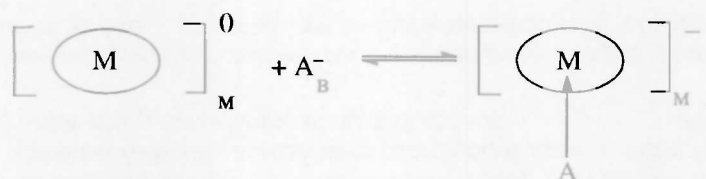
Потенциометрические измерения проводились в электрохимической ячейке с переносом:

$\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}(\text{нас.})|\text{исследуемый раствор}|\text{мембрана}|\text{0,1 M KCl}|\text{AgCl}, \text{Ag}.$

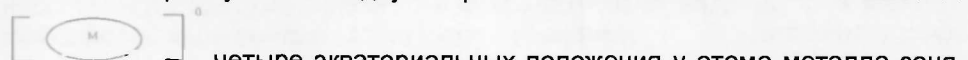
Для регистрации значений э.д.с. использовали иономер И-130, работающий в режиме милливольтметра.

Теория

Согласно [15, 36] ионофоры, представляющие собой высокопрочные комплексы металлов с липофильными полидентатными органическими лигандами, разделяются на два типа в зависимости от заряда молекулы ионофора в исходном (в отсутствие определяемого аниона) состоянии – НП и заряженные переносчики (ЗП). Поскольку в металлопорфиринах катион металла связан с анионами азота порфиринового кольца двумя координационными и двумя валентными связями [14–18], тетрафенилпорфириновые комплексы двухзарядных катионов металлов электронейтральны и способны функционировать только по механизму НП. В этом случае потенциалопределяющую реакцию схематически можно представить как стимулируемый металлопорфирином перенос определяемого аниона из водной фазы в мембранную:



где $\left[\begin{array}{c} \text{M} \\ \uparrow \\ \text{M} \end{array} \right]^0$ – схематическое изображение тетрафенилпорфиринового комплекса металла в исходном состоянии, индексы «м» и «в» обозначают мембранную и водную фазы соответственно. В комплексе



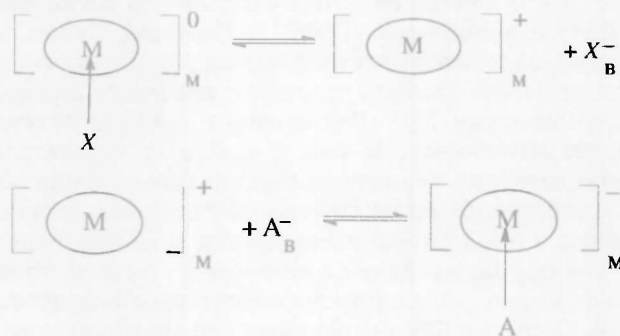
четыре экваториальных положения у атома металла заняты атомами азота порфиринового кольца, аксиальные же положения вакантны либо заняты слабосвязанными нейтральными лигандами, например молекулами воды (на схеме не представлены), которые могут замещаться определяемыми анионами A^- . Теоретическая электродная функция мембран на основе ионофоров такого типа достигается при введении в мембрану жидкого анионообменника (например, высшей четвертичной аммониевой соли) в субэквивалентном по отношению к содержанию НП количестве. Селективность же непосредственно зависит от прочности связи металла с координируемым анионом.

Для комплексов тетрафенилпорфирина с трехзарядными катионами принципиально возможны два случая.

Если избыточный заряд катиона в металлопорфириновом комплексе скомпенсирован в результате присоединения некоторого прочно связанного анионного лиганда X^- (введенного в процессе синтеза соответствующего металлокомплекса или присутствующего в мембране в виде примесей), характеризующегося очень медленной кинетикой обмена, либо в результате образования биядерных сэндвичеподобных комплексов, в которых центральные атомы металла соединены через мостиковый атом кислорода:



Механизм функционирования таких ионофоров по существу не отличается от рассмотренного выше. Определяемые анионы A^- координируются в свободное аксиальное положение с образованием отрицательно заряженной частицы, т. е. работает механизм НП. Если же локализованный в мембране металлокомплекс способен в значительной степени диссоциировать с образованием положительно заряженной комплексной частицы и аниона X^- , то реализуется ионообменный механизм:



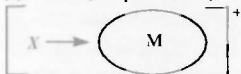
В этом случае потенциалопределяющая реакция – перенос определяемого аниона A^- в фазу мембраны – стимулируется положительно заряженной

частицей $\left[\begin{array}{c} \text{M} \\ \text{---} \end{array} \right]^+$ – ионофор функционирует по механизму ЗП.

Наконец, если комплексообразующий катион четырехзаряден, то избыточный положительный заряд компенсируется двумя отрицательными лигандами и в мембране присутствуют комплексные частицы типа



Если хотя бы один из отрицательно заряженных лигандов X^- способен диссоциировать, то в мембране образуется заряженный переносчик



Механизм потенциалопределяющей реакции в этом случае аналогичен предыдущему:



Ионофоры, функционирующие по механизму ЗП, фактически представляют собой своеобразные ионообменники, для которых селективность анионного обмена обусловлена не только относительной липофильностью обменивающихся ионов, но и их способностью координироваться центральным атомом. ИСЭ на основе таких ионофоров обладают четко выраженной анионной функцией, однако долгое время считалось, что избирательность анионного обмена для таких мембран не может быть полностью преобразована в потенциометрическую селективность [37]. Недавние теоретические исследования тем не менее показали, что преобразование избирательности анионного обмена в потенциометрическую селективность все же может быть достигнуто при условии наличия в мембране слабо взаимодействующей с ионообменником липофильной ионной добавки R , имеющей одинаковый знак заряда с определяемым ионом и присутствующей в субэквивалентном по отношению к металлопорфиру количеству [15, 36, 38], что получило экспериментальное подтверждение. В случае анионселективных электродов на основе ЗП типа металлопорфиринов в качестве добавок могут, в частности, выступать разнообразные анионные центры, присутствующие в виде примесей в пластификаторах и ПВХ-матрице, что и обуславливает заметное отклонение селективности таких мембран от экстракционного ряда Гофмейстера [39, 40]. Дополнительное же введение в состав таких мембран тетрафенилбората или его производных, не способных координироваться ЗП, приводит к дальнейшему существенному улучшению селективности [36, 41].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены электродные функции мембран на основе тетрафенилпорфириновых комплексов Ni^{2+} , Al^{3+} , VO^{2+} , Sn^{4+} , а также их композиций с катионными (ТДА) и анионными (ТХФБ) добавками. Видно, что введение ТХФБ в мембраны, содержащие тетрафенилпорфириновые комплексы Ni^{2+} , Al^{3+} , VO^{2+} , в той или иной степени подавляет анионную функцию. Введение же в состав этих мембран ТДА обеспечивает наклоны электродных функций, близкие к теоретическим (см. рис. 1, а, б, в). В соответствии с [15, 20] такое поведение мембран свидетельствует о функционировании всех исследованных электродов по механизму нейтральных переносчиков анионов. Существенно иная картина наблюдается для мембран, содержащих $SnTФП$. В данном случае введение в мембрану ТХФБ не только не подавляет анионную функцию, но, напротив, способствует возрастанию ее наклона (см. рис. 1, г). Согласно [20] такое поведение мембраны свидетельствует о функционировании $SnTФП$ по механизму ЗП.

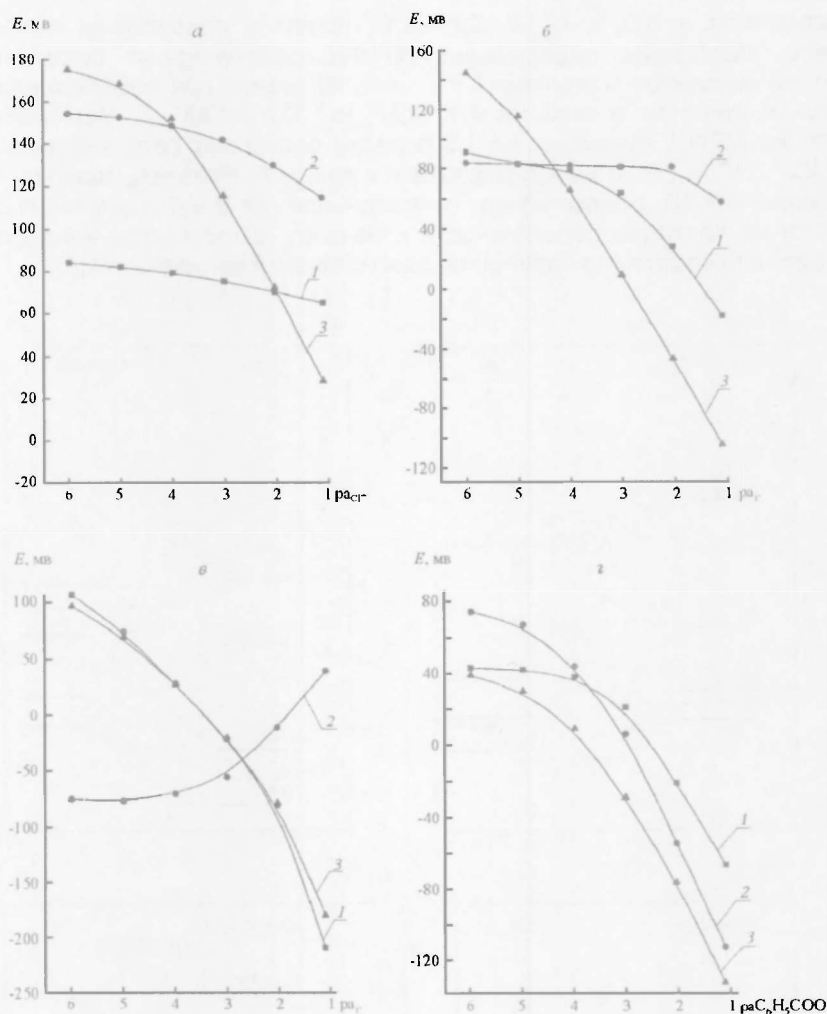


Рис. 1. Влияние присутствия липофильных ионных добавок на вид электродной функции мембран на основе:

а – NiTFП (СГ-функция, pH=4); б – AlTFП (Г-функция, pH=4); в – VOTFP (Г-функция, pH=4); г – SnTFП (C₆H₅COO⁻-функция, pH=7). 1 – мембраны на основе «чистых» металлопорфиринов (в отсутствие ионных добавок); 2 – мембраны содержат добавку ТХФБ (30 мол. % по отношению к металлопорфиру); 3 – мембраны содержат добавку ТДА (а, б, г – 33 мол. %, в – 10 мол. % по отношению к металлопорфиру)

Влияние природы ионофора и липофильных ионных добавок на потенциометрическую селективность исследуемых мембран представлено на рис. 2. Поскольку потенциал мембран на основе металлопорфиринов в щелочной области сильно зависит от pH [15–17], во избежание мешающего влияния гидроксил-ионов исследование селективности проводили при pH=4. В этих условиях анионы некоторых слабых кислот (F⁻, C₆H₅COO⁻ и др.) способны экстрагироваться в мембрану в виде димерных форм: HF₂⁻, [(C₆H₅COO)₂H]⁻. Поэтому полученные значения коэффициентов селективности могут существенно отличаться от измеренных при более высоких значениях pH, когда димерные анионы не образуются. Тем не менее они представляют практический интерес, поскольку характеризуют реальную селективность электродов в данных фиксированных условиях. Из рис. 2 видно, что наличие металлопорфиринов в мембранах ИСЭ обеспечивает существенное изменение анионной селективности по сравнению с классическими мембранами на основе ТДА. При этом изменение селективности к тем или иным анионам зависит от природы атома металла в металлопорфириновом комплексе. Так, мембраны, содержащие NiTFП, обеспечивают возрастание

селективности к NO_2^- , F^- и $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ -ионам в присутствии остальных анионов. Мембраны, содержащие VOTФП, обеспечивают существенное снижение мешающего влияния ClO_4^- и SCN^- -ионов при определении всех остальных анионов, в особенности NO_2^- , Br^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, I^- . Мембраны, содержащие АИТФП, примерно на 1,5 порядка повышают селективность к ионам NO_2^- , HCO_3^- , F^- и на 2,5 порядка – к ионам I^- . Наконец, мембраны, содержащие SnТФП, обеспечивают колоссальное (на 5 и 6 порядков соответственно) возрастание селективности к бензоат- и салицилат-ионам в присутствии перхлората (по сравнению с мембранами на основе ТДА).

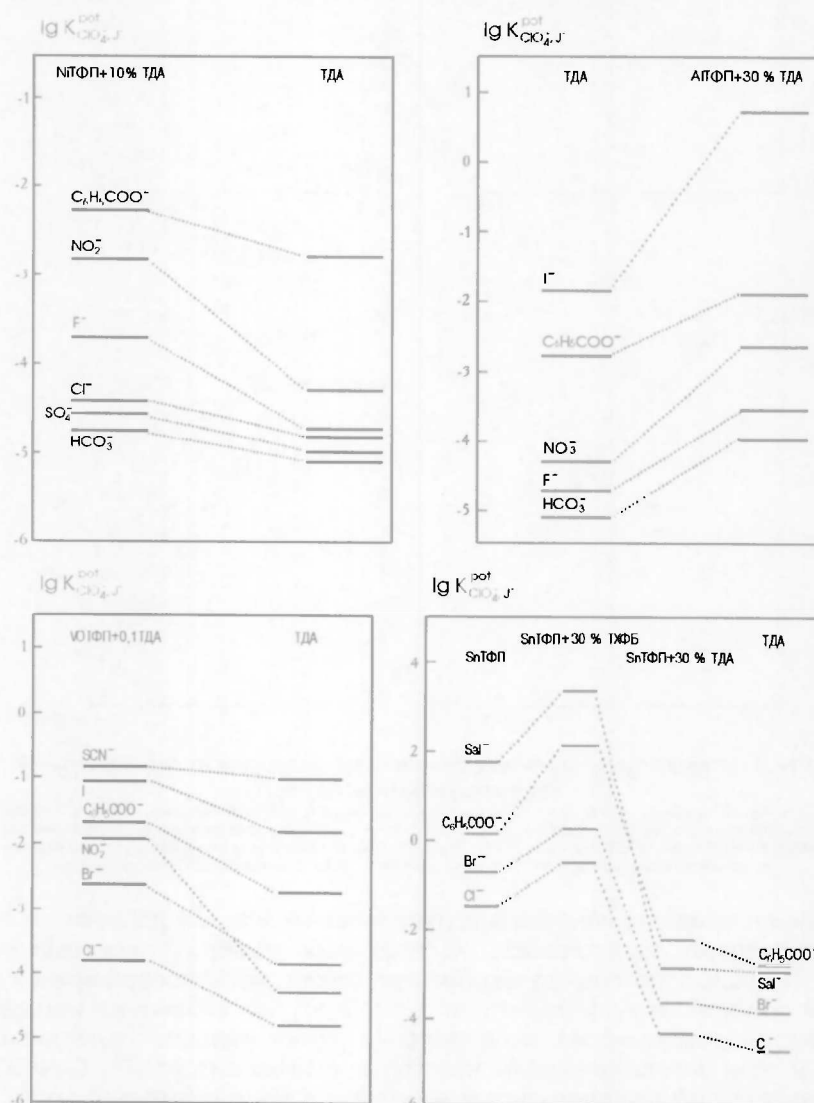


Рис. 2. Влияние присутствия липофильных ионных добавок на потенциометрическую селективность электродов на основе NiТФП (а), АИТФП (б), VOTФП (в) и SnТФП (г). Измерения проводились при pH=4

Интересно, что мембраны на основе «чистого» SnТФП в отсутствие ионных добавок также проявляют значительно более высокую (на 3 и 4 порядка соответственно) селективность к бензоат- и салицилат-ионам по сравнению с мембранами на основе ТДА. Однако введение в такие мембраны липофильной анионной добавки ТХФБ приводит к дополнительному возрастанию селективности к указанным ионам примерно на 2 порядка. Результатом

же введения в мембрану, содержащую SnТФП, катионной добавки ТДА является возвращение селективности к ряду Гофмейстера (см. рис. 2, з). Полученные данные согласуются с положениями теории функционирования ИСЭ на основе ЗП анионов.

Таким образом, исследование тетрафенилпорфириновых комплексов Ni^{2+} , Al^{3+} , VO^{3+} и Sn^{4+} в качестве ионофоров позволяет получать анионселективные электроды с нетрадиционной селективностью, существенно отличающейся от ряда Гофмейстера. При этом NiТФП, AlТФП и VOTФП функционируют по механизму нейтральных переносчиков анионов и для обеспечения полноты анионной функции требуют введения в состав мембраны липофильной катионной добавки. SnТФП функционирует по механизму заряженных переносчиков анионов, и предельная селективность мембран на его основе реализуется при введении липофильной анионной добавки.

1. Buhlmann P., Pretsch E., Bakker E. // Chem. Rev. 1998. Vol. 98. P. 1593.
2. Bakker E., Buhlmann P., Pretsch E. // Chem. Rev. 1997. Vol. 97. P. 3083.
3. Morf W.E., Ammann D., Bissig R. et al. // Progress in Macrocyclic Chemistry. New York, 1979. Vol. 1. P. 4.
4. Ammann D., Morf W.E., Anker P. et al. // Ion-Sel. Electrode Rev. 1983. Vol. 5. № 1. P. 3.
5. Buehlmann P., Pretsch E., Bakker E. // Chem. Rev. 1998. Vol. 98. № 4. P. 1593.
6. Herman H.B., Rechnitz G.A. // Anal. Chim. Acta. 1975. Vol. 76. P. 155.
7. Greenberg J.A., Meyerhoff M.E. // Anal. Chim. Acta. 1982. Vol. 141. P. 57.
8. Sokalski T., Paradowski D., Ostaszewska J. et al. // Analyst. 1996. Vol. 121. P. 133.
9. Katsu T., Mori M. // Talanta. 1996. Vol. 43. P. 755.
10. Корыта И., Штулик К. // Ионселективные электроды. М., 1989.
11. Schulthess P., Ammann D., Kraeutler B. et al. // Anal. Chem. 1984. Vol. 67. № 4. P. 1026.
12. Midgley D. // J. of Am. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1986. Vol. 82. № 4. P. 1187.
13. Midgley D. // Anal. Chim. Acta. 1986. Vol. 182. P. 91.
14. Huser M., Morf W.E., Fluri K. et al. // Helv. Chim. Acta. 1990. Vol. 73. № 5. P. 1481.
15. Bakker E., Malinowska E., Schiller R.D., Meyerhoff M.E. // Talanta. 1994. Vol. 41. № 6. P. 881.
16. Daunert S., Wallace S., Florido A., Bachas L.G. // Anal. Chem. 1991. Vol. 63. P. 1676.
17. Gao D., Li J., Yu R., Zheng J. // Anal. Chem. 1994. Vol. 66. № 14. P. 2245.
18. Chaniotakis N.A., Chasser A.N., Meyerhoff M.E., Groves J.T. // Anal. Chem. 1988. Vol. 60. № 2. P. 185.
19. Chaniotakis N.A., Park S.B., Meyerhoff M.E. // Anal. Chem. 1989. Vol. 61. P. 566.
20. Steinle E.D., Schaller U., Meyerhoff M.E. // Anal. Sci. 1998. Vol. 14. № 1. P. 79.
21. Schulthess P., Ammann D., Simon W. et al. // Helv. Chim. Acta. 1984. Vol. 67. P. 1026.
22. Hisamoto H., Siswanta D., Nishibara H., Suzuki K. // Anal. Chim. Acta. 1995. Vol. 304. № 2. P. 171.
23. Rothmaier M., Schaller U., Morf W.E., Pretsch E. // Anal. Chim. Acta. 1996. Vol. 327. № 1. P. 17.
24. Badr I.H.A., Meyerhoff M.E., Hassan S.S.M. // Anal. Chem. 1995. Vol. 67. № 15. P. 2613.
25. Hodinar A., Jyo A. // Chem. Lett. 1988. Vol. 6. P. 993.
26. Park S.B., Matuszewski W., Meyerhoff M.E. // Electroanalysis. 1991. Vol. 3. P. 909.
27. Daunert S., Florido A., Bricker J. et al. // Electroanalysis. 1993. Vol. 5. № 9-10. P. 839.
28. De Meulenaere R.L., Onsrud P., Arnold M.A. // Ibid. P. 833.
29. Liu D., Chen W.-C., Shen G.-L., Yu R.-Q. // Analyst. 1996. Vol. 121. № 10. P. 1495.
30. Szczepaniak W., Ren M. // Electroanalysis. 1996. Vol. 6. P. 341.
31. Szczepaniak W. // Analyst. 1990. Vol. 115. P. 1451.
32. Sugimoto H., Ueda N., Mori M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1981. Vol. 54. P. 3425.
33. А. с. 702003 СССР, МКИ² C07C 85/26, C// Д 3/30. Способ очистки солей высших четвертичных аммониевых оснований, содержащих от 20 до 50 атомов углерода/ Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Лещев С.М., Цыпленкова Т.В. № 2414235/23-04; Заявл. 22.10.76; Опубл. 05.12.79. Бюл. № 45 // Открытия. Изобретения. 1979. № 45. С. 103.
34. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионселективные электроды. Л., 1980.
35. Buck R.P., Lindner E. // J. of Pure and Appl. Chem. 1994. Vol. 66. № 12. P. 2527.
36. Schaller U., Bakker E., Spichiger U., Pretsch E. // Anal. Chem. 1994. Vol. 66. № 3. P. 391.
37. Морф В. Принципы работы ионселективных электродов и мембранный транспорт. М., 1985.

38. Bakker E. // *Electroanalysis*. 1997. Vol. 9. № 3. P. 7.
39. Perry L., Loebel E., Bloch R. // *J. Membr. Sci.* 1976. Vol. 1. № 3. P. 223.
40. Horvai G., Graf E., Toth K. et al. // *Anal. Chem.* 1986. Vol. 58. № 13. P. 2735.
41. Schaller U., Bakker E., Pretsch E. // *Models in Chemistry*. 1994. Vol. 131. № 6. P. 739.

Поступила в редакцию 31.01.2001.

Егоров Владимир Владимирович – доктор химических наук, заведующий лабораторией ионометрии и химической метрологии НИИ ФХП БГУ.

Рахманько Евгений Михайлович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии БГУ.

Ратко Александр Анатольевич – аспирант кафедры аналитической химии БГУ. Научный руководитель В.В. Егоров.

УДК 542.61

А.Л. ГУЛЕВИЧ, Е.М. РАХМАНЬКО, Т.Н. КИЙКО

ТРИФТОРАЦЕТИЛПРОИЗВОДНЫЕ КАК СОЛЬВАТИРУЮЩИЕ ДОБАВКИ В АНИОНООБМЕННЫХ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

The influence of a number of different trifluoroacetyl derivatives on the anion-exchange extraction of trichloroacetate-anions has been investigated. The concentration exchange constants of trichloroacetate-anions for the picrate-anions, the solvation constants and the average solvation numbers have been calculated.

Одним из путей повышения эффективности ионообменного экстракционного извлечения анионов является введение в фазу экстрагента электрофильного компонента, способного к эффективному специфическому взаимодействию с экстрагируемыми анионами. Поиск и подбор таких веществ, называемых сольватирующими добавками (S), как правило, осуществляется эмпирически. В ряде работ в качестве сольватирующих добавок были использованы галогидпроизводные фенола, металлоорганические кислоты Льюиса и карбонильные соединения [1–4]. На сегодняшний день установлено, что именно карбонильные соединения, содержащие трифторацетильную группу, являются наилучшими как с точки зрения устойчивости, так и эффективности. Предложенные механизмы сольватации основаны на определяющей роли карбонильной группы [3], а также участии в процессе сольватации атомов водорода бензольного кольца в случае трифторацетофенонов [4].

В данной работе осуществлен синтез целого ряда новых трифторацетильных структур с различной электрофильностью реакционного центра и исследовано их влияние на константы анионообменной экстракции трихлорацетат-анионов пикратом тринилоктадециламмония:



где ТНОДА⁺ – катион тринилоктадециламмония (C₉H₁₉)₃C₁₈H₃₇N⁺, Pic[−] – пикрат-анион, ТХА[−] – трихлорацетат-анион, индексы «орг» и «в» обозначают органическую и водную фазы соответственно.

В качестве ионообменника были использованы толуольные растворы пикрата тринилоктадециламмония 1·10^{−3} М, полученные из иодидной формы по методике [5]. Водная фаза экстракционных систем представляла собой растворы трихлорацетата натрия 3,05·10^{−2} М, полученные нейтрализацией трихлоруксусной кислоты с потенциометрической индикацией точки эквивалентности.

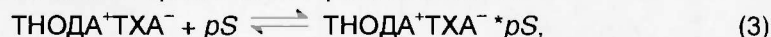
Сравнительная эффективность сольватирующих добавок оценивалась при их концентрации 1·10^{−2} М в органической фазе. Концентрации добавок при определении констант сольватации составляли от 1·10^{−5} до 1·10^{−1} М.

Эффективность сольватирующих добавок S оценивали по изменению условной концентрационной константы анионообменной экстракции:

$$K_{\text{Pic}^-}^{\text{TXA}^-} = \frac{[\text{Pic}^-]^2}{(C_{0,\text{R}_4\text{N}^+\text{Pic}^-} - [\text{Pic}^-]) \cdot (C_{0,\text{TXA}} - [\text{Pic}^-])}, \quad (2)$$

где $[\text{Pic}^-]$ – равновесная молярная концентрация пикрата в водной фазе, которую определяли спектрофотометрически; $C_{0,\text{R}_4\text{N}^+\text{Pic}^-}$ и $C_{0,\text{TXA}}$ – исходные молярные концентрации экстрагента и ТХА-аниона в органической и водной фазах соответственно.

Так как пикрат-анионы не сольватируются трифторацетильными производными [6], то возрастание констант обмена в присутствии S можно отнести за счет образования в органической фазе сольватов:



где S – молекула сольватирующей добавки, p – число сольватации.

Соответствующие константы сольватации K_S и числа сольватации рассчитывали итерационным методом по специальной программе на основе

анализа билогарифмических зависимостей $\lg\left(\frac{K_{\text{Pic}^-}^{\text{TXA}^-}}{K_{\text{Pic}^-}^{\text{TXA}^-}} - 1\right) - \lg[S]$, где $K_{\text{Pic}^-}^{\text{TXA}^-}$ –

концентрационная константа обмена в отсутствие S .

Согласно механизму сольватации, приведенному в [3], эффективность сольватирующей добавки тем выше, чем более электрофильным является карбонильный атом углерода. Из данных, представленных в таблице, видно, что сольватирующим эффектом обладают главным образом добавки, содержащие трифторацетильную группу, связанную с бензольным кольцом (соединения 1–14). Во-первых, за счет наличия F_3C -группы карбонильный атом углерода характеризуется сравнительно высоким частичным положительным зарядом. Во-вторых, наличие бензольного кольца с дефицитом электронной плотности также способствует повышению электрофильности карбонильного атома углерода трифторацетильной группы. Так, соединения 18 и 19, в структуре которых нет бензольного кольца, несмотря на наличие трифторацетильной группы, не проявляют сольватирующего эффекта, а соединение 17 характеризуется слабым сольватирующим эффектом лишь за счет наличия не одного, а двух электрофильных центров в молекуле.

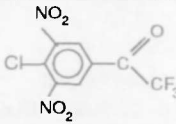
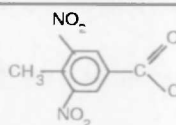
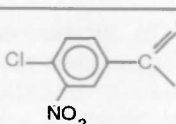
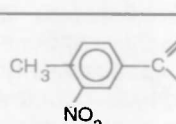
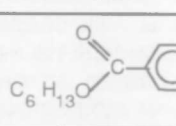
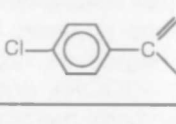
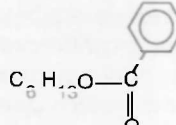
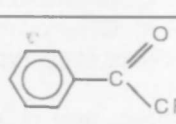
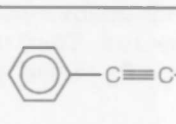
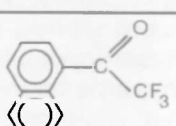
На электрофильность сольватирующего центра сильное влияние оказывает природа заместителей в бензольном кольце. Как видно из таблицы, наличие электроноакцепторных заместителей ($-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{COOR}$), особенно в *орто*- и *пара*-положениях, приводит к повышению электрофильности карбонильного атома углерода и соответственно к возрастанию эффективности добавки по сравнению с незамещенным трифторацетилбензолом 8. Среди исследованных структур наиболее сильными сольватирующими свойствами характеризуется соединение 1, в структуре которого две электроноакцепторные NO_2 -группы и акцепторный Cl . Эффективность аналогичного соединения 2, в котором Cl заменен на слабодонорную CH_3 -группу, несколько ниже. С уменьшением числа нитрогрупп у подобных структур 3 и 4 соответственно снижается и их сольватирующий эффект.

Так как акцепторные свойства $\text{COOC}_6\text{H}_{13}$ -группы слабее, чем NO_2 -группы, то и эффективность гексиловых эфиров *п*- и *м*-трифторацетилбензойных кислот (5 и 7) ниже по сравнению с нитропроизводными. Трифторацетилбензол, замещенный в *п*-положение хлором (структура 6), также является более эффективным, чем незамещенный.

При введении в бензольное кольцо электронодонорных заместителей, например CH_3 -группы, электрофильность сольватирующего центра снижается и соответственно уменьшается эффективность сольватирующих добавок. Так как электронодонорные группы повышают электронную плотность в меньшей степени в *м*-положении, то из трех изученных изомеров более эффективным является *м*-изомер 11, а сольватирующие свойства *п*-изо-

мера 13 и его гомолога 12 слабее. В случае малоэффективного *o*-изомера 14 электронодонорная группа расположена ближе к сольватирующему центру, что приводит к более сильному снижению электрофильности и к возможным стерическим препятствиям процессу сольватации аниона.

Сравнительная эффективность сольватирующих добавок

№	Сольватирующая добавка	$K_{\text{Pic}}^{\text{TMA}^-} \pm \delta$	$K_s \pm \delta$	$\rho \pm \delta$
1	2	3	4	5
0	Без добавки	$-4,67 \pm 0,01$	—	—
1		$-1,71 \pm 0,04$	$4,99 \pm 0,47$	$0,929 \pm 0,117$
2		$-1,85 \pm 0,03$	$4,79 \pm 0,38$	$0,925 \pm 0,096$
3		$-2,27 \pm 0,04$	$4,61 \pm 0,38$	$1,07 \pm 0,12$
4		$-2,91 \pm 0,11$	$3,46 \pm 0,28$	$0,920 \pm 0,101$
5		$-3,32 \pm 0,02$	$3,99 \pm 0,37$	$1,32 \pm 0,14$
6		$-3,67 \pm 0,02$	$2,73 \pm 0,55$	$0,988 \pm 0,253$
7		$-3,76 \pm 0,02$	$3,06 \pm 0,60$	$1,11 \pm 0,27$
8		$-4,15 \pm 0,01$	$2,35 \pm 0,06$	$0,988 \pm 0,036$
9		$-4,02 \pm 0,01$	$2,31 \pm 0,07$	$0,877 \pm 0,040$
10		$-4,57 \pm 0,02$	$2,33 \pm 0,58$	$1,41 \pm 0,37$

1	2	3	4	5
11		$-4,38 \pm 0,02$	$2,04 \pm 0,35$	$1,01 \pm 0,23$
12		$-4,40 \pm 0,03$	$1,83 \pm 0,11$	$0,958 \pm 0,069$
13		$-4,41 \pm 0,01$	$1,61 \pm 0,54$	$0,810 \pm 0,346$
14		$-4,59 \pm 0,02$	$1,54 \pm 0,72$	$1,07 \pm 0,46$
15		$-4,49 \pm 0,01$	—	—
16		$-4,69 \pm 0,02$	—	—
17		$-4,48 \pm 0,02$	$0,918 \pm 0,584$	$0,627 \pm 0,270$
18		$-4,71 \pm 0,01^*$	—	—
19		$-4,59 \pm 0,01^*$	—	—

* Концентрация добавки в органической фазе составляла $1 \cdot 10^{-1}$ М.

При введении еще нескольких CH_3 -групп сольватирующий эффект практически не проявляется (соединение 15). Это можно объяснить, во-первых, снижением электрофильности реакционного центра, во-вторых, стерическими препятствиями для сольватации и, в-третьих, невозможностью участия в процессе сольватации атомов водорода в *орто*-положениях к трифторацетильной группе. Участие именно *орто*-атомов водорода в сольватации подтверждается отсутствием сольватирующего эффекта у соединения 16, у которого также замещены оба *орто*-положения, несмотря на наличие двух сильноакцепторных нитрогрупп. Это позволяет уточнить гипотезу, выдвинутую в работе [4].

Средние сольватные числа для изученных соединений, проявивших сольватирующий эффект, близки к 1, что позволяет говорить об образовании сольватных комплексов состава 1:1 – одна молекула добавки сольватирует один ионный ассоциат. В случае добавки 17 сольватное число вдвое меньше, и можно предположить образование сольвата 1:2 за счет наличия в молекуле двух сольватирующих центров.

До настоящего времени самой эффективной сольватирующей карбоксилатные анионы добавкой считался гексиловый эфир *п*-трифторацетилбензойной кислоты (структура 5). Проведенные нами исследования позволили выявить более эффективные структуры, что может быть использовано в мембранах соответствующих ионоселективных электродов, а также при разработке экстракционно-фотометрических методик определения карбоксилатных анионов.

1. Барт Т.Я., Караван В.С., Грекович А.Л. и др. // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45. Вып. 7. С. 1364.

2. Рахманько Е.М., Гулевич А.Л., Подтероб А.П. и др. // Вестн АН Беларуси Сер. хим. наук. 1997. № 4. С. 9.

3. Ампилогова Н.А., Караван В.С., Белошапко М.И. // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. Вып. 5. С. 895.

4. Рахманько Е.М., Гулевич А.Л., Подтероб А.П., Сенин П.В. // Там же. 1998. Т. 53. Вып. 6. С. 585.

5. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Сорока Ж.С. // Журн. неорг. химии. 1978. Т. 23. Вып. 6. С. 1628.

Поступила в редакцию 31.01.2001

Гулевич Александр Львович – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии БГУ.

Рахманько Евгений Михайлович – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии БГУ.

Кийко Татьяна Николаевна – аспирант кафедры аналитической химии БГУ. Научные руководители А.Л. Гулевич, Е.М. Рахманько.

УДК 541.133:537.312.6

В.Н. ТИХОНОВИЧ, О.М. ЖАРКОВСКАЯ, Е.Н. НАУМОВИЧ, В.В. ХАРТОН, А.А. ВЕЧЕР

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДНОЙ НЕСТЕХИОМЕТРИИ ОКСИДОВ В ДВУХЭЛЕКТРОДНОЙ ТВЕРДОЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ЯЧЕЙКЕ

The possibility to measure oxygen nonstoichiometry in oxides by two-electrode coulometric titration technique with a solid-electrolyte cell has been demonstrated.

The $p(\text{O}_2)$ - T - δ diagrams of praseodymium oxide and $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$ solid solution, determined by the two-electrode technique, are in a good agreement with the literature data, obtained by thermogravimetry and coulometric titration in four electrode cell. The two-electrode titration technique makes possible to study relative nonstoichiometry of oxide materials in the temperature range 770–1220 K at oxygen activities from 10^{-10} to 1.

Все более расширяющаяся сфера применения сложных оксидов переходных металлов, включающая такие направления, как литиевые батареи, конденсаторные и магнитные, в том числе и магнеторезистивные, материалы, катализаторы и электродные слои для различного рода электрохимических устройств, требует всесторонней аттестации образцов для обеспечения воспроизводимости их характеристик в условиях серийного производства. Кислородная нестехиометрия является одним из ключевых свойств для оксидной керамики. Если катионный состав оксидной керамики задается при синтезе и, как правило, сохраняется неизменным, то кислородная нестехиометрия изменяется в процессе термической обработки (отжига, спекания, припекания электродных слоев). Поэтому для определения оптимальных условий получения и использования таких материалов необходимо детальное исследование кислородной нестехиометрии (концентрации кислородных вакансий) как функции температуры и парциального давления кислорода ($p(\text{O}_2)$ - T - δ -диаграммы).

Наиболее распространенными методами построения $p(\text{O}_2)$ - T - δ -диаграммы являются термогравиметрия [1] и кулонометрическое титрование в ячейке из твердого электролита [2].

В настоящее время при проведении кулонометрического титрования используют герметичные ячейки из твердого электролита, состоящие из кислородных насоса и датчика. При такой конструкции ячейка имеет значительную поверхность обмена кислородом, что обеспечивает относительно большой электролитический поток кислорода за счет проводимости диоксида циркония и вносит существенную погрешность в определение содержания кислорода в образце. Кроме того, натекание кислорода в ячейку может являться следствием недостаточной герметичности швов. Целью настоящего исследования была разработка методики кулонометрического титрования с использованием двухэлектродной ячейки, обеспечивающей измерение содержания кислорода в образце оксидной керамики в диапазоне температур 700–1250 К и парциальных давлений кислорода 10^{-1} –1 атм.

Методика получения образцов

Для проведения кулонометрического титрования были отобраны следующие материалы: оксид никеля "х.ч.", оксид празеодима "х.ч." и твердый раствор $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{CoO}_{3-\delta}$. Кобальтит был синтезирован по стандартной керамической технологии. Для его получения использовались следующие исходные компоненты La_2O_3 "х.ч.", SrCO_3 "х.ч.", $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ "х.ч." Перед взвешиванием оксид лантана отжигался при 1273 К для удаления адсорбированной воды и карбонатов. Для предотвращения образования сульфата стронция сульфат кобальта предварительно отжигался при 1273 К до образования оксида кобальта. Смесь оксидов лантана, кобальта и карбоната стронция подвергалась отжигу при 1473 К с многократным промежуточным перетиранием. В результате был получен однофазный кобальтит со структурой кубического перовскита. Нестехиометрия всех указанных оксидов исследовалась ранее и отражена в литературе [3–6].

Исследование кислородной нестехиометрии и p - T -диаграммы оксидов

Термогравиметрия. Для исследования температурной зависимости нестехиометрии оксидов на воздухе и для определения содержания кислорода в оксидах использовалась ТГ установка на основе весов ВЛА-200 г-М. Перед каждой загрузкой образца производилась градуировка зависимости веса пустой чашки от температуры, т. е. определялись отклонения в показаниях весов, связанные с изменением силы Архимеда и конвективной составляющей. Для измерения базовой нестехиометрии использовалось восстановление оксида сухим водородом, осушенным над безводным хлоридом кальция. Под термином «базовая нестехиометрия» в дальнейшем будет пониматься кислородная нестехиометрия образца в условиях, когда он может быть взвешен и кислородный обмен между образцом и газовой фазой отсутствует (комнатная температура, воздух).

Расчет содержания кислорода в оксиде производился по формуле

$$[\text{O}] = \frac{m_0 - m_{\text{red}}}{\frac{15,9994}{M_{\text{red}}}} + [\text{O}]_{\text{red}},$$

где $[\text{O}]$ – содержание кислорода в оксиде; m_0 – начальная масса образца, г; m_{red} – масса образца после восстановления, г; M_{red} – молярная масса восстановленной формы оксида, г/моль; $[\text{O}]_{\text{red}}$ – содержание кислорода в восстановленной форме оксида.

Кулонометрическое титрование. Для кулонометрического определения кислорода в оксиде применялась двухэлектродная ячейка (рис. 1), изготовленная из твердого электролита $\text{Zr}_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{1,95}$. В качестве электродов и токоподводов использовалась платина в виде черни и проволоки соответ-

венно. Свободный объем кулонометрической ячейки составлял 0,15–0,25 мл. При расчете нестехиометрии учитывалось содержание кислорода в газовой фазе и в образце при изменении температуры согласно формуле

$$n(T) = n(T_0) - \frac{V}{R} \left(\frac{p}{T} - \frac{p_0}{T_0} \right),$$

где $n(T)$ – количество молей кислорода в газовой фазе при температуре T ; $n(T_0)$ – количество молей кислорода в газовой фазе при температуре T_0 ; V – объем ячейки, м³; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж·моль⁻¹·К⁻¹; p и p_0 – давление кислорода в ячейке при температуре T и T_0 соответственно, Па.

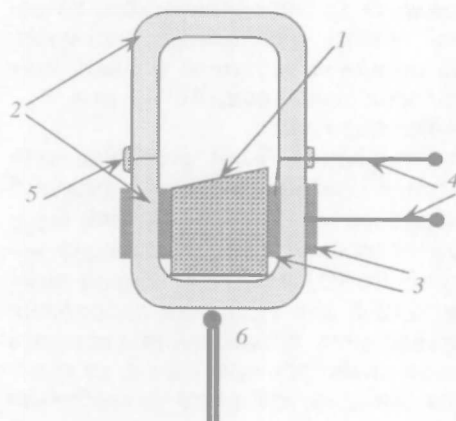


Рис. 1. Схема ячейки для кулонометрического титрования:

1 – образец, 2 – твердый электролит, 3 – электроды, 4 – токоподводы, 5 – герметизирующее стекло, 6 – термопара

Близкое к единице число переноса по кислороду в стабилизированном иттрием диоксиде циркония $Zr_{0,90}Y_{0,10}O_{1,95}$ [7] позволяет производить расчет давления кислорода в ячейке по уравнению Нернста

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}}{p_{O_2}},$$

где E – ЭДС между электродами внутри и снаружи ячейки, В; F – постоянная Фарадея, 96 485 Кл/моль; p_{O_2} – парциальное давление кислорода внутри ячейки, атм; p_{O_2} – парциальное давление кислорода снаружи ячейки, атм ($p_{O_2} = 0,208$ атм).

Изучение p - T -диаграмм оксидов производилось по следующей схеме:

- Определялся свободный объем ячейки. Для этого ячейка с образцом известной массы заполнялась водой и взвешивалась. Масса воды пересчитывалась в ее объем, который принимался за свободный объем ячейки.
- После взвешивания и удаления воды части ячейки склеивались органическим клеем. Поверх стыка наносилась суспензия высокотемпературного клея (стекпа). При нагревании до 1473–1513 К стекпо оплавлялось и герметизировало ячейку.
- После герметизации ячейка изотермически выдерживалась в течение 24–48 ч до прекращения изменения ЭДС на электродах при максимальной температуре (как правило, 1073–1173 К).
- По достижении равновесного состояния проводилось измерение температурной зависимости ЭДС (построение изодельты) в диапазоне 773–1223 К. Время выдержки образца после изменения температуры составляло 25–30 мин.
- Для изменения нестехиометрии оксида через электроды фиксированное время пропускался постоянный ток. Подача или откачка кислорода рассчитывались по закону Фарадея

$$\gamma_{O_2} = It/4F,$$

где γ_{O_2} – количество кислорода, моль; I – сила тока, А; t – время пропускания тока, с.

- После пропускания тока образец изотермически выдерживался до установления постоянного потенциала (как правило, 1–1,5 ч) и снова снималась температурная зависимость.

Для оценки неконтролируемого натекания кислорода в ячейки были проведены опыты с пустыми ячейками, в ходе которых фиксировалось изменение потенциала сенсора в течение длительного времени при постоянной температуре и различных давлениях внутри ячейки. Оценочные величины токов натекания составляют менее 5 нА при давлении ниже атмосферного (10^{-4} – 10^{-2} атм).

Результаты и их обсуждение

Равновесие в системе Ni–NiO. Система никель–оксид никеля является одним из наиболее распространенных геттерных электродов сравнения для исследования твердофазных реакций по методу ЭДС с применением кислородпроводящих твердых электролитов. Согласно [3, 4] зависимость активности кислорода от температуры в системе никель–оксид никеля описывается следующим уравнением:

$$\lg a_{O_2} = \frac{A}{T} + B,$$

где a_{O_2} – активность кислорода (стандартному состоянию соответствует давление кислорода 1 атм); A и B – эмпирические коэффициенты.

Коэффициенты уравнения (5)
для интервала температур 1000–1726 К

Коэффициенты	Справочная величина [4]	Расчетная величина
A, K	–24 449	–24 370±113,4
B	8,754	8,696±0,110

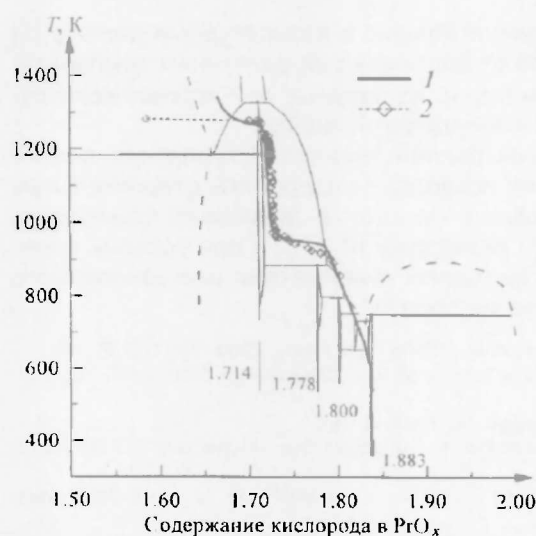


Рис. 2. Зависимость содержания кислорода от температуры на воздухе для оксида празеодима PrO_x : 1 – термогравиметрические данные, опубликованные в [8], 2 – экспериментальные данные, полученные кулонометрическим титрованием. Диаграмма состояния $Pr-O$ приведена согласно [8]

Зависимость нестехиометрии оксида празеодима от температуры на воздухе и при низких давлениях кислорода. Из рис. 2 видно, что данные, полученные в настоящей работе методом кулонометрического титрования (кривая 2), хорошо совпадают с имеющимися в литературе данными (кривая 1).

$p(O_2)$ - T - δ -диаграмма кобальтита лантана-стронция. Кобальтит лантана-стронция является смешанным ионным и электронным проводником со структурой перовскита. Материалы этого класса обладают широким диапазоном изменения кислородной нестехиометрии в зависимости от темпера-

туры. В работе исследовалась температурная зависимость активности кислорода над гетерогенной смесью Ni–NiO. В таблице представлены экспериментальные и справочные данные по равновесию в системе Ni–NiO, которые хорошо согласуются.

$p(O_2)$ - T - δ -диаграмма PrO_x . Оксид празеодима PrO_x является ярко выраженным представителем соединений переменного состава. При нагреве выше 700 К он интенсивно обменивается кислородом с окружающей средой, что приводит к образованию кислородных вакансий и последующим фазовым переходам ввиду потери стабильности кристаллической решетки.

Базовая нестехиометрия оксида празеодима определялась путем восстановления в водород. Предполагалось, что празеодим восстанавливается до трехвалентного состояния. На рис. 2 и 3 приведена зависи-

туры и парциального давления кислорода [8]. Базовая величина нестехиометрии определялась гравиметрически путем восстановления образца в водороде, при этом считалось, что процесс восстановления протекает по следующему механизму:

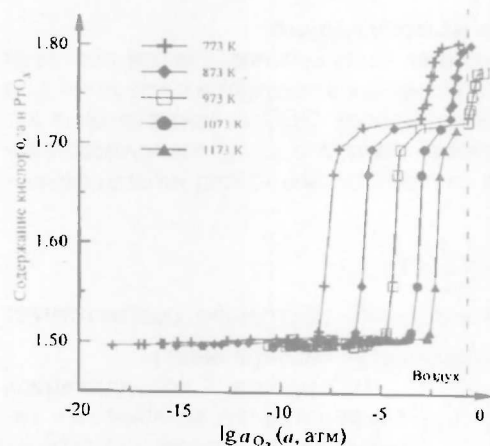
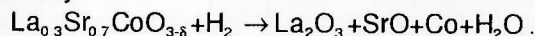


Рис. 3. Зависимость содержания кислорода в оксиде PrO_x от температуры и активности кислорода ($p_0=1$ атм)

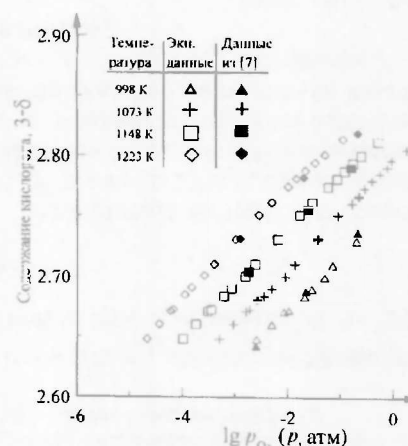


Рис. 4. Зависимость содержания кислорода в оксиде $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$ от его парциального давления

На рис. 4 представлены экспериментальные и литературные данные [5] зависимости содержания кислорода от давления при различных температурах для оксида $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$. Как видно из рисунка, они хорошо согласуются с результатами титрования в 4-электродной ячейке.

В работе показано, что двухэлектродная твердоэлектродная ячейка для кулонометрического титрования позволяет определять относительную кислородную нестехиометрию сложных оксидов в диапазоне температур 770–1220 К в интервале активности кислорода 10^{-20} –1, а при условии определения базовой нестехиометрии методами гравиметрии или химического анализа – и абсолютное содержание кислорода.

1. Mizusaki J., Mori N., Takai H. et al. // Solid State Ionics. 2000. Vol. 129. P. 163.
2. Lankhorst M.H.R., Bouwmeester H.J.M. // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 144 № 4. P. 1261.
3. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. М., 1986. С. 188.
4. Saito Y., Nishimura K., Sakamoto I. // J. Japan Soc. Powder and Powder Metallurgy. 1972. Vol. 18. P. 229.
5. Lankhorst M.H.R., Bouwmeester H.J.M., Verweij H. // J. of Solid State Chemistry. 1997. Vol. 133. P. 555.
6. Turcotte R.P., Jenkins M.S., Eyring L. // J. of Solid State Chemistry. 1973. Vol. 7. P. 454.
7. Гильдерман В.К., Нейумин А.Д., Пальгуев С.Ф. // Труды Уральского института электрохимии АН СССР. 1974. Т. 21. С. 118.
8. Lankhorst M.H.R., Bouwmeester H.J.M. // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 144 № 4. P. 1268.

Поступила в редакцию 31.01.2001.

Тихонович Валерий Николаевич – аспирант кафедры физической химии БГУ. Научный руководитель А.А. Вечер.

Жарковская Оксана Михайловна – студентка 5-го курса химического факультета БГУ.

Хартон Владислав Вадимович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник НИИ ФХП БГУ.

Наумович Евгений Николаевич – кандидат химических наук, и. о. заведующего лабораторией НИИ ФХП БГУ.

Вечер Алим Александрович – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии БГУ.



УДК 582.281.24:581.17+322

В.П. КУРЧЕНКО, Д.А. НОВИКОВ

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕЛАНИНОВ ИЗ ВИНОГРАДА (*Vitis vinifera*) И ЧЕРНОГО ЧАЯ (*Thea sinensis*)

With the purpose of identification of the high polymeric pigment complexes from grape, black tea and explanation of a possible reasons of their biological activity it was executed the comparative observation of physical and chemical properties of these biopolymers. The data of chemical composition, functional groups, spectral and paramagnetic properties, peculiarities of the thermolysis have revealed some structural differences and similarities. The current study provides evidence that above – mentioned polymers belong to class of melanins.

Меланины – это нерегулярные биополимеры полиароматической природы, образующиеся у организмов всех филогенетических уровней. По химическому строению меланины классифицируются на эумеланины, феомеланины и алломеланины [1]. Эумеланины – черные пигменты животного и растительного происхождения – являются продуктами полимеризации тирозина, или ДОФА, структурный элемент которых представлен индол(5,6)бензохиноном. Феомеланины – желтые, красные или коричневые пигменты животных – продукты сополимеризации тирозина и цистеина. Алломеланины – биополимеры нафталинового или катехольного типов – представляют собой черно-коричневые пигменты высших растений и грибов. Биосинтез меланинов включает сочетание ферментативных процессов и реакции неферментативной свободнорадикальной полимеризации. Меланины обладают свойствами стабильных свободных радикалов, легко вступают в окислительно-восстановительные реакции, эффективно поглощают в УФ-, видимой и ИК-области спектра. Они выступают в качестве фотозащиты и радиопротектора, демонстрируют свойства антиоксиданта, генопротектора, бактериостатика, гепатопротектора, иммуномодулятора и обладают рядом других биологических активностей [2–4].

Во время созревания плодов темных сортов винограда, а также в процессе технологической обработки листьев чая при производстве черных сортов увеличивается интенсивность и глубина окислительных процессов, идущих в этих объектах. В результате катехины, галловая кислота, аминокислоты, альдегиды, спирты окисляются до хинонов, полимеризация которых приводит к образованию высокомолекулярных окрашенных биополимеров, легко экстрагируемых щелочными растворами [1, 5]. Однако физико-химические свойства и структурная организация данных пигментов до конца не выяснена.

Целью нашей работы являлись идентификация и сравнительное изучение физико-химических свойств высокополимерных пигментов из винограда (*Vitis vinifera*) сорта Альфа и черного чая (*Thea sinensis*).

Материал и методика

Для исследования пигментных комплексов использован комплексный подход, включающий химический анализ элементного состава и функциональных групп, регистрацию электронных, ИК- и ЭПР-спектров поглощения, а также дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрию высокого разрешения (ТГВР).

В настоящей работе были исследованы меланины, выделенные из винограда, выращенного в Республике Беларусь (сорт Альфа), и черного чая.

Для экстракции пигментов кожуру зрелых плодов винограда и сухие листья чая заливали 1М раствором NaOH (2/1) и оставляли на 48 ч при комнатной температуре. После фильтрации экстракта добавляли концентрированный HCl до pH 2. Выпавший осадок хромогенного комплекса отделяли центрифугированием в течение 15 мин при 5000 g и растворяли в 0,01 н NaOH. Процедуру переосаждения повторяли трижды, после чего пигменты очищали методом гель-хроматографии на сорбенте Toyoperl HW-65 (Япония, 1,5x72 см) в 0,01 н NaOH [6]. Очищенные пигментные комплексы диализовали и лиофильно высушивали.

С целью идентификации полученных пигментов проводили качественные реакции с H_2O_2 , $KMnO_4$, $FeCl_3$, желатином [7, 8].

Определение молекулярных масс вели методом гель-хроматографии на сорбенте Toyoperl HW-65 (1,5x72 см) в 0,01 н NaOH. В качестве стандартов молекулярных масс использовали белки: БСА, цитохром с, пероксидазу хрена [9].

Анализ элементного состава осуществляли традиционным методом, который включал определение N, C, H [10].

Определение содержания карбоксильных групп в меланине из чая проводили титрометрическим методом Заниса с некоторыми изменениями [11]. Содержание карбонильных групп в образцах меланинов определяли методом Иордана и Витча [12].

Изучение природы азота в меланине из чая проводили с использованием кислотного гидролиза 6 н HCl в течение 24 ч при 108 °C [13].

Спектральные измерения проводили на «Specord M-40» и СФ-26. ИК-спектры регистрировали на спектрометре «Spectrum 1000 FI-IR» (США). Исследование электронного парамагнетизма осуществляли на спектрометре «Varian E-112» (США) с использованием в качестве эталона Mn^{2+} в порошке MgO [14].

Термическое разложение меланинов проводили методами термогравиметрии высокого разрешения (ТГВР) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). ТГВР- и ДСК-измерения проводили при скорости нагрева 10 °/мин с применением термоанализатора DuPont 2100 (США) с модулями ТГА 2950 и ДСК в алюминиевых тиглях [11].

Результаты и их обсуждение

В процессе созревания ягод темных сортов винограда и в ходе ферментации листьев чая происходит окисление эндогенных ароматических соединений до хинонов, конденсация которых приводит к образованию высокомолекулярных коричневых биополимеров [15]. После выделения пигментов из винограда и черного чая их подвергали очистке методом гель-фильтрации на колонке, в ходе которой происходило разделение компонентов, содержащихся в выделенной фракции растительных пигментов по молекулярной массе, что позволяет получить высокоочищенный биополимер.

На рис. 1 (кривая 1) представлен профиль элюции коричневого пигментного комплекса, выделенного из плодов винограда *Vitis vinifera*. Из рисунка видно, что полимер элюируется одним пиком и имеет молекулярную массу около 50 кДа (табл. 1).

Для установления меланиновой природы темноокрашенных пигментов существует схема идентификации, включающая ряд качественных реакций с H_2O_2 , $KMnO_4$, $FeCl_3$, $Na_2S_2O_4$ и желатином [7, 16].

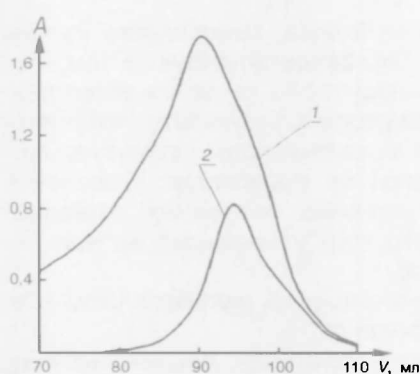


Рис. 1. Профили элюции меланина из винограда (*Vitis vinifera*) (Тоуорpearl HW-65, 1,5x72 см), $\lambda=280$ нм:
1 – до гидролиза; 2 – после гидролиза

Водные 0,1 %-е растворы меланинов из винограда и чая в присутствии 10 % H_2O_2 в течение суток окисляются и обесцвечиваются. При добавлении к растворам меланинов $KMnO_4$ окраска их щелочных растворов изменялась с коричневой на зеленую, а затем происходило обесцвечивание растворов и выпадение осадка. Расход $KMnO_4$ при этом составил 9,5 и 13 мм/г меланина соответственно.

При добавлении 5 mM $FeCl_3$ из 0,01 %-х растворов меланинов в 0,01 н NaOH выпадал хлопьевидный осадок, который растворялся при добавлении избытка $FeCl_3$. Полученные результаты свиде-

тельствуют о присутствии в молекулах обоих исследуемых пигментов хиноидных и фенольных структур, что указывает на меланиновую природу этих полимеров [7].

Наиболее распространенной качественной реакцией для дифференциального определения танинов и меланинов является реакция осаждения или помутнения раствора танина в присутствии 1 %-го раствора желатины в 10 % NaCl. Полученные нами пигментные комплексы не дают осадка или помутнения в присутствии 1 %-го раствора желатины, что свидетельствует о нетаниновой природе данных полимеров [16].

Таблица 1

Физико-химические свойства меланинов из *Vitis vinifera* и *Thea sinensis*

Источник меланина	Элементный состав, %			COOH-групп, %	CO-групп, %	$E^{0,001\%}$ $\lambda(465 \text{ нм})$	tg угла (400–600 нм)	ПЦ, спин/г $\times 10^{19}$	ММ, кДа
	N	C	H						
Из чая (<i>Thea sinensis</i>)	4,805	50	5,89	3,145	1,58	0,043	0,023	6,3	50
Из чая (<i>Thea sinensis</i>) после кислотного гидролиза	4,41	53,1	5,22	3,52	1,73	0,047	0,024	9,7	48
Из винограда (<i>Vitis vinifera</i>)	7,095	47,9	6,22	2,39	1,34	0,028	0,02	1,4	50
Из винограда (<i>Vitis vinifera</i>) после кислотного гидролиза	2,12	55,9	5,94	2,51	1,62	0,031	0,02	4,08	46

Примечание. В таблице представлены средние значения трех независимых измерений.

Результаты качественного анализа полученных нами пигментов из винограда и чая свидетельствовали об их меланиновой природе [1, 11].

Важно отметить, что одной из особенностей, отличающей меланины растительного происхождения от пигментов, получаемых из других источников (грибного и животного происхождения), является отсутствие или незначительное содержание в молекулярной структуре азота [7]. Проведенный нами элементный анализ показал, что меланины из черного чая и винограда содержат достаточно высокое количество азота (см. табл. 1). Однако обнаружилось, что меланин из винограда имеет некоторые отличия. Так, содержание азота в нем составило 7,095 %, что превышает аналогичный показатель у меланина из чая почти в 2 раза. По мнению некоторых авторов [7], такое высокое содержание азота в меланинах обуславливается включением в их структуру аминокислот, и данные пигментные комплексы представлены в растениях в виде меланопротеинов. Исходя из этого, был проведен кислотный гидролиз исследуемых пигментов, в результате которого молекулярная масса меланина из винограда уменьшилась на 4 кДа, а содержание азота упало в 3 раза (см. рис. 1, кривая 2, табл. 1). Качественный анализ гидролизата с нингидрином выявил наличие в нем аминокислот. Ин-

интересно отметить, что количество азота у меланина, выделенного из чая, осталось практически тем же (см. табл. 1). Это свидетельствует о том, что, в отличие от меланина из винограда, образующегося в растении естественным образом, меланин из черного чая образуется в результате технологических процессов, при которых включения в молекулярную структуру пигмента аминокислотных последовательностей не происходит. Сравнение содержания углерода и водорода в исследуемых меланинах позволяет предположить, что доля ароматических структур у меланина из чая несколько выше, чем у меланина из винограда.

Подтверждением правильности сделанного вывода являются результаты исследований спектральных свойств меланинов.

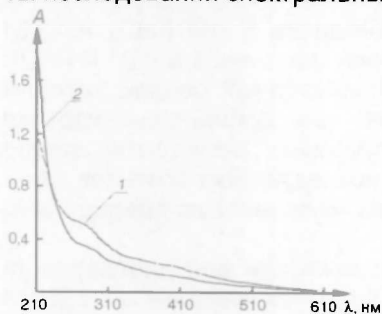


Рис. 2. Электронные спектры поглощения 0,1 %-х водных растворов меланина из: 1 – винограда (*Vitis vinifera*) сорта Альфа и 2 – черного чая (*Thea sinensis*)

Одним из показателей, свидетельствующих о сложности полимерной структуры меланиновых пигментов, является генерализованное поглощение света в ультрафиолете и видимом диапазоне длин волн (рис. 2). Спектры поглощения щелочных растворов меланинов в диапазоне 400–600 нм имеют форму наклонной кривой, характерной для меланинов [7, 17]. Значение тангенса угла наклона является величиной, характерной для конкретного меланина. Но наклон кривых может варьировать при изменении степени окисления пигмента [7]. Существует мнение [7], что высокая интенсивность светопоглощения меланинов обусловлена на-

личием кислородсодержащих групп, а появление двойной С=О-связи за счет окисления ОН-групп увеличивает ее значение.

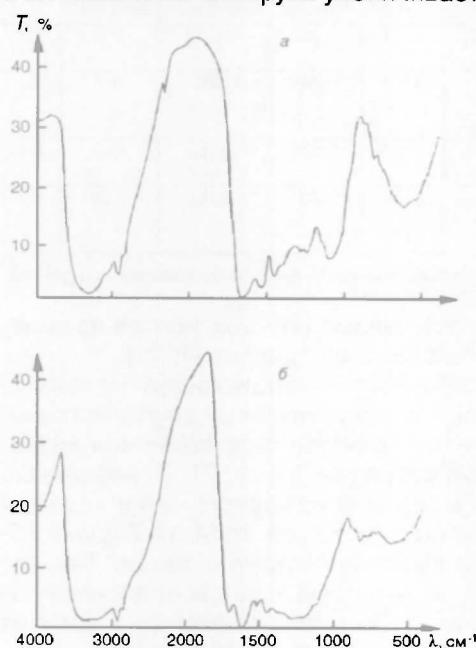


Рис. 3. ИК-спектры меланина из винограда (*Vitis vinifera*) сорта Альфа: а – до кислотного гидролиза, б – после кислотного гидролиза

ИК-спектры поглощения меланинов выявляют присутствие характерных функциональных групп и наличие определенных связей в молекуле [14]. Так, в ИК-спектре исследуемых пигментов (рис. 3, а, б, табл. 2) имеется ряд полос, характерных для меланиновых пигментов [7, 14]. Широкая полоса в области 3290–3400 см⁻¹ и ее сложный характер свидетельствует о наличии ароматических NH₂-групп. Наличие в спектре широких полос в области 1628–1651 см⁻¹ свидетельствует о наличии кетонных, альдегидных карбониллов, а также карбониллов карбоксильных групп. Сложный характер этих линий позволяет предположить наличие большого числа водородных связей. Полоса в области 2926 см⁻¹ у меланина из чая и 2925 см⁻¹ у меланина из винограда принадлежит колебаниям ароматических систем. Наличие полос с ν=821 и 819 см⁻¹ свидетельствует о при-

сутствии алифатических перекисей и эпокси групп. Сравнение данных ИК-спектроскопии препаратов меланинов и пигментов, полученных после

кислотного гидролиза, дает информацию о структурных перестройках, происходящих в результате гидролиза меланинов. Так, в ИК-спектрах поглощения меланина из чая (1615 и 1706 см^{-1}) и меланина из винограда (1615 и 1701 см^{-1}) после кислотного гидролиза наблюдались более выраженные полосы валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$, что может быть вызвано гидролизом $\text{C}-\text{C}$ -связей хиноидных структур. Кроме того, в результате кислотного гидролиза меланинов в ИК-спектрах лучше разрешаются полосы валентных колебаний $\text{C}-\text{H}$ (ароматического кольца) в области 2924 см^{-1} . Эти изменения связаны с разрывами $\text{C}=\text{NH}$ - и $\text{C}=\text{O}$ -связей при гидролизе гетероциклических структур с образованием $-\text{NH}_2$ - и $-\text{OH}$ -групп (см. табл. 2).

Таблица 2

Основные характеристические колебания в ИК-спектрах меланинов из *Vitis vinifera* и *Thea sinensis*

Источник меланина	Аминогруппы		Гидроксильные группы		Карбонильные группы		Ароматические системы	Неотнесенные полосы
	ν	δ	ν	δ	ν	δ		
<i>Vitis vinifera</i>	3291	1531 1450	2363	1100	1651	1244	2925	819 601
<i>Vitis vinifera</i> после гидролиза	3377	1514	—	—	1701 1615	1286	2924	823 616
<i>Thea sinensis</i>	3377	1517 1450	2365	1628	1628	1226 1144	2926	821 601
<i>Thea sinensis</i> после гидролиза	3389	1447	—	—	1706 1615	1199	—	536

Особенностью меланинов как природных полимеров, содержащих развитые системы сопряженных связей, является наличие неспаренных электронов, оказывающих существенное влияние на многие важные свойства — растворимость, электропроводность, высокую электронно-абсорбционную емкость. Благодаря большому количеству неспаренных электронов меланиновые пигменты способны исполнять роль фото- и радиопротекторов, дезактивировать природные радикалы, образующиеся в ряде химических и физических процессов [17–19]. При исследовании электронного парамагнетизма был зарегистрирован характерный для меланинов немного асимметричный сигнал с g -фактором 2,0044 (для меланина из винограда) и 2,0036 (для меланина из чая). Для меланина *Vitis vinifera* ΔH составила 4,0 Гс, концентрация парамагнитных центров (ПЦ) была равна $1,4 \times 10^{19}$ спин/г сухого вещества, а для *Thea sinensis* эти показатели составили 6,1 Гс и $6,3 \times 10^{19}$ спин/г соответственно, что согласуется с порядком величин, приводимых другими авторами для меланинов из различных источников [20]. Линия спектра имела слегка асимметричную форму, среднюю между лоренцевой и гауссовой. Регистрация такого сигнала ЭПР может расцениваться как идентификационная характеристика черных и коричневых меланинов [18, 20].

Помимо исследования спектральных свойств меланинов, была проведена термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия, в которой определялось количество тепла, поглощенного или выделенного в результате химических и физических изменений в полимере. Термостойкость и природа реакций, протекающих при разложении полимера, определяется соответствующими свойствами мономеров, имеющих аналогичный химический состав [11]. В связи с этим применение термической деструкции дает информацию о строении полимера. В результате проведенного термолиза меланинов (рис. 4, а, б) было установлено, что оба препарата разлагаются в одну стадию. Разложение меланина из винограда проходит при температуре 275–439 °С (табл. 3). Распад же меланина из чая происходит в более широком диапазоне температур — 205–600 °С. При этом необходимо отметить, что, в отличие от пигмента, выделенного из винограда, для которого потеря веса при термолизе до 600 °С составила 97 % (см. рис. 4, а,

кривая 1), меланин из чая полностью теряет вес (100 % (см. рис. 4, б, кривая 1)). Полученные результаты соответствуют данным о зольности этих препаратов (2,6 и 0 % соответственно). Анализ кривых ДСК показал, что при термоллизе обоих образцов происходили экзотермические процессы, тепловые эффекты которых обладали близкими значениями (см. табл. 3). Исходя из этого, можно заключить, что по составу и химической природе мономеров, образующие молекулы исследуемых меланинов, очень близки, что объясняется, возможно, присутствием в данных растениях одних и тех же предшественников пигментов (катехинов, галловой кислоты, аминокислот, альдегидов, спиртов и др.).

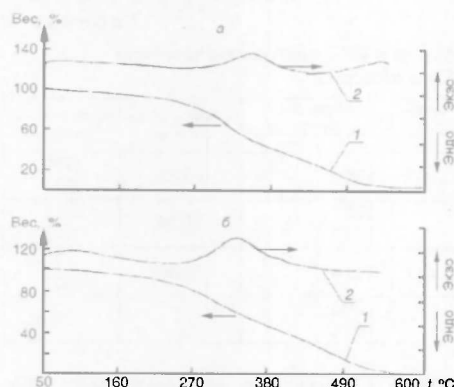


Рис. 4. Кривые термогравиметрии высокого разрешения (1) и дифференциальной сканирующей калориметрии (2):
а – для меланина из винограда (*Vitis vinifera*) сорта Альфа;
б – для черного чая (*Thea sinensis*)

Таким образом, нами выделены и очищены пигментные комплексы из винограда (*Vitis vinifera*) и черного чая (*Thea sinensis*), относящиеся к классу меланинов. Установлено, что исследуемые меланины эффективно поглощают свет в УФ-, видимой и ИК-области спектра. В результате проведения кислотного гидролиза происходит увеличение содержания карбоксильных и карбонильных групп, возрастает количество парамагнитных центров, снижается содержание азота и уменьшается молекулярная масса меланинов. Выявлены сходства и различия в физико-химических свойствах меланинов из

винограда и черного чая. Так, в ИК-спектрах обоих пигментов присутствует ряд полос, характерных карбоксильным, гидроксильным, аминогруппам и ароматическим структурам. Изучаемые меланины разлагаются при термоллизе в одну стадию с близким максимумом тепловыделения и тепловым эффектом, но различной зольностью и весом, теряемым при термоллизе. Данные биополимеры имеют схожие спектры ЭПР, но различное количество парамагнитных центров. Меланины из винограда и черного чая имеют одинаковую массу, но значительно различаются по элементному составу. Исходя из всего изложенного, можно заключить, что, несмотря на всю схожесть данных полимеров по элементному составу и физическим характеристикам, они имеют и ряд существенных различий, которые, возможно, и будут определять индивидуальные особенности их биологических активностей.

Таблица 3

Тепловые эффекты при термоллизе меланина из *Vitis vinifera* и *Thea sinensis*

Источник меланина	Температурный интервал разложения °С	Потеря веса, %	Максимум тепловыделения °С	Тепловой эффект, Дж/г	Зольность, %
<i>Vitis vinifera</i>	275–439	65	354	2286	2,6
<i>Thea sinensis</i>	205–600	100	336	2334	0

Авторы выражают благодарность И.И. Азарко, А.И. Балабанович, Т.Я. Хилькевич за техническую помощь при выполнении эксперимента.

1. Муравьева Д.А. Фармакогнозия. М., 1981. С. 388.
2. Avramidis N., Kourounakis A., Hadjipetrou L., Stnchuk V. // *Arzneimittelforschung*. 1998. 48(7). P. 764.
3. Кукулянская Т.А., Курченко В.П. // *Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2*. 1997. № 1. С. 49.
4. Гавриленко Н.В., Кукулянская Т.А., Новиков Д.А., Курченко В.П. // *Сборник трудов научной конференции, посвященной 75-летию биофака БГУ. Мн.*, 1997. С. 234.
5. Бриттон Г. Биохимия природных пигментов. М., 1986. С. 259.

6. Жеребин Ю.Л., Мокан Ю.С. Способ получения водорастворимых меланинов. Киев, 1982. С. 240.
7. Лях С.П. Микробный меланогенез и его функции. М., 1981. С. 76.
8. Щерба В.В., Сенчук В.В., Курченко В.В. и др. // Вести НАН Беларуси. 1999. № 2. С. 49.
9. Остерман Л.А. Хроматография белков и нуклеиновых кислот. М., 1985. С. 535.
10. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., 1967. С. 207.
11. Занис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига, 1987. С. 87.
12. Сиггия С. Инструментальные методы анализа функциональных групп органических соединений. М., 1974. С. 80.
13. Дарбре А. Практическая биохимия белка. М., 1989. С. 250.
14. Белиньска Б., Симонович Б., Вильчок Т., Вучелич Д. // Биологические науки. 1991. № 5. С. 30.
15. Бокучаева М.А., Скобелева Н.И. Техническая биохимия. М., 1981. С. 241.
16. Ермаков А.И. Методы биологического исследования растений. Л., 1987. С. 343.
17. Чеботарев А.Н., Земляухин А.А. // Микробиология. 1973. Т. XLII. Вып. 5. С. 845.
18. Жданова Н.Н., Василевская А.И. Меланинодержущие микромицеты в экстремальных условиях. Киев, 1988. С. 195.
19. Agodi S., Stefani S., Corsaro C., Campanile F. // Res. Microbiol. 1996. 147. №3. P. 167.
20. Панина Л.К., Бадалян А.Г. // Микология и фитопатология. 1997. Т. 31. Вып. 1. С. 46.

Поступила в редакцию 25.09.2000.

Курченко Владимир Петрович – кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник НИЛ биохимии и обмена веществ БГУ.

Новиков Дмитрий Алексеевич – младший научный сотрудник НИЛ биохимии и обмена веществ БГУ.

УДК 579.841.11

Е.А. ХРАМЦОВА, Н.П. МАКСИМОВА

РЕГУЛЯЦИЯ АКТИВНОСТИ ФЕРМЕНТОВ БИОСИНТЕЗА ТРИПТОФАНА У БАКТЕРИЙ *PSEUDOMONAS MENDOCINA* VKMB1299 И *PSEUDOMONAS MARGINATA* VKMB1298

The regulation of tryptophan biosynthesis enzymes was studied in *Pseudomonas mendocina* and *Pseudomonas marginata*. Allosteric regulation of 3-deoxy-D-arabinoheptulosonate-7-phosphate-synthase (DAHPS) and anthranilate-synthase (AS) was demonstrated. AS of both bacteria is inhibited by tryptophan. DAHPS in *P. mendocina* is inhibited by tryptophan and tyrosine, whereas in *P. marginata* – by tyrosine and phenylalanine.

Общий участок ароматического пути у бактерий включает семь этапов, начинающихся реакцией конденсации фосфоенолпирувата и эритрозо-4-фосфата (рис. 1). Последующие шесть ферментативных реакций приводят к образованию хоризмата, который в свою очередь является общим предшественником для триптофана, фенилаланина, тирозина, убихинонов и других ароматических соединений. Непосредственно триптофановый путь включает шесть этапов последовательного превращения хоризмата в триптофан. Регуляция ферментов этого пути у бактерий осуществляется, как правило, на транскрипционном уровне путем репрессии, а также с помощью аллостерического ингибирования [1]. При изучении генетической регуляции биосинтеза триптофана у бактерий *P. mendocina* VKMB1299 и *P. marginata* VKMB1298 ранее нами было показано, что синтез ферментов шикиматного пути у них протекает конститутивно [2], а триптофановый путь регулируется репрессией синтеза трех ферментов – АС, ФРТ и ИнГФС [3]. Активности указанных ферментов в условиях избытка триптофана были низкими, что свидетельствовало о блокировании транскрипции генов *trpE*, *trpD* и *trpC*. Активности остальных ферментов триптофанового пути оставались практически неизменными независимо от концентрации триптофана в среде, что указывает на конститутивный характер их синтеза.

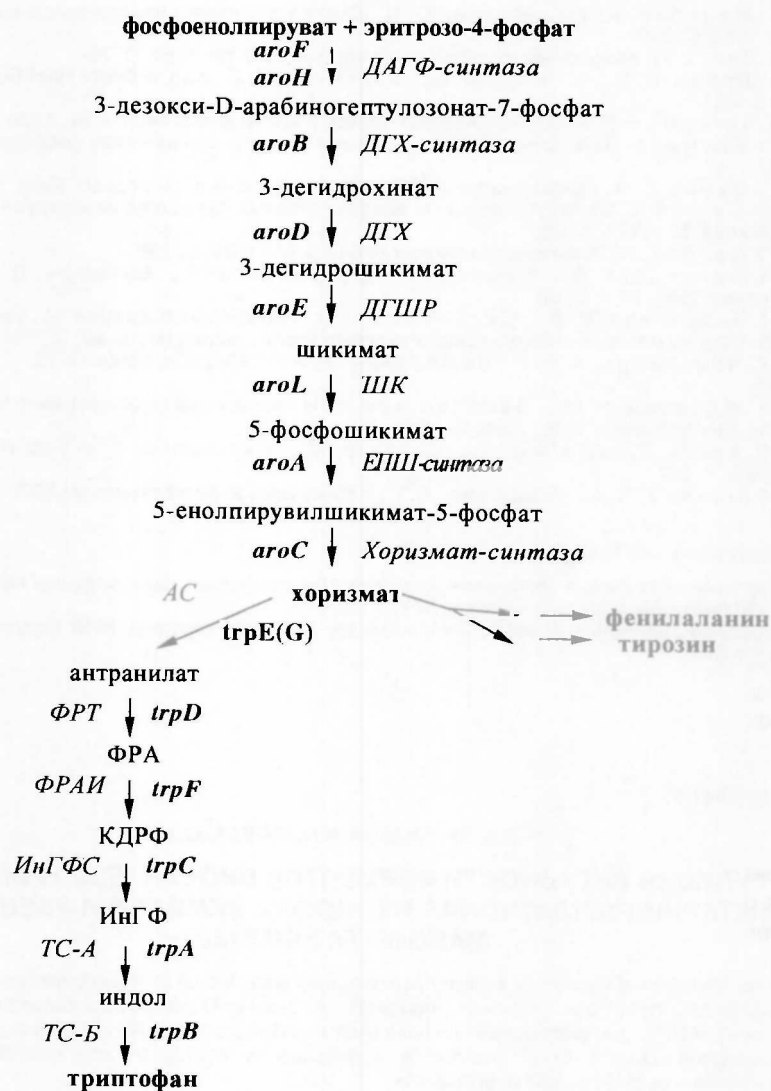


Рис. 1. Путь биосинтеза триптофана у бактерий *P. mendocina* ВКМВ1299:
 ДАГФ-синтаза – 3-дезоксид-Д-арабиногептулозонат-7-фосфат-синтаза; ДГХ-синтаза – дегидрохинат-синтаза; ДГХ – дегидрохинат; ДГШР – дегидрошикимат-редуктаза; ШК – шикимат-киназа; ЕПШ-синтаза – 3-енолпирувилшикимат-5-фосфат-синтаза; ФРА – N-5-фосфорибозилантринилат; КДРФ – 1-(о-карбоксибензиламино)-1-дезоксидрибулозо-5-фосфат; ИнГФ – индол-3-глицерофосфат; АС – антринилат-синтаза; ФРТ – фосфорибозилтрансфераза; ФРАИ – фосфорибозилантринилатизомераза; ИнГФС – индол-3-глицерофосфат-синтаза; ТС-А – триптофан-синтаза-А; ТС-Б – триптофан-синтаза-Б

Целью данной работы было изучение регуляции активности ферментов биосинтеза триптофана у бактерий *P. mendocina* ВКМВ1299 и *P. marginata* ВКМВ1298.

Материал и методика

В работе использовали бактериальные штаммы *Pseudomonas mendocina* ВКМВ1299 и *Pseudomonas marginata* ВКМВ1298 из коллекции НИЛ молекулярной генетики бактерий. Культивирование бактерий осуществляли в жидкой минимальной среде М9 либо на агаризованных средах, содержащих 1,5 % агара [4]. Приготовление экстрактов клеток проводили как описано ранее [5]. Очистку клеточных экстрактов осуществляли на колонке с сефадексом G-25 (1x10 см). Активность 3-дезоксид-Д-арабиногептулозонат-7-фосфат-синтазы и триптофан-синтазы (Б-субъединицы) определяли стандартными методами [6, 7].

Результаты и их обсуждение

Известно, что у большинства бактерий *Pseudomonas* синтез первого фермента ароматического пути – ДАГФ-синтазы – регулируется путем ретроингибирования [8]. Изучение аллостерической регуляции этого фермента у бактерий *P. mendocina* и показало, что его активность ингибируется двумя аминокислотами – триптофаном и тирозином (таблица). При этом наиболее сильным ингибитором фермента оказался тирозин.

Ингибирование активностей ДАГФ-синтазы

Ароматические аминокислоты	Ингибирование %		
	2,5 мМ	1,0 мМ	0,5 мМ
<i>P. mendocina</i>			
Тирозин	75	69,9	63,7
Триптофан	51	45,6	42,5
Фенилаланин	0	0	0
<i>P. marginata</i>			
Тирозин	73	66,7	62
Триптофан	0	0	0
Фенилаланин	58	53	48

Примечание. * Концентрация ингибитора в реакционной смеси.

При изучении ретроингибирования ДАГФ-синтазы у *P. marginata* было показано, что в этом случае ингибиторами являются тирозин и фенилаланин, причем, как и в случае с *P. mendocina*, тирозин в наибольшей степени ингибировал активность фермента (см. таблицу). Выявление двух ингибиторов ДАГФ-синтазы у каждого из изучаемых штаммов, во-первых, указывает на относительное сходство их метаболических систем, а во-вторых, согласуется с известными данными о наличии у этих бактерий двух изоферментных форм ДАГФ-синтазы: ДАГФС-Tyr и ДАГФС-Phe для *P. mendocina*, что характерно для представителей 1а группы *Pseudomonas*, и ДАГФС-Tyr и ДАГФС-Trp для *P. marginata* – характерно для 2 группы *Pseudomonas* [8].

Ингибирование активности ферментов триптофанового пути, как уже указывалось, является универсальным механизмом регуляции синтеза триптофана у бактерий. Подобный тип регуляции свойствен большинству представителей *Pseudomonas* [5, 9, 10]. Как правило, ингибированию подвергается один фермент – анранилат-синтаза и в редких случаях дополнительно триптофан-синтаза (например, у бактерий *P. putida* M) [5].

При выполнении данной работы была изучена регуляция активности ферментов анранилат-синтазы и триптофан-синтазы у бактерий *P. mendocina* и *P. marginata*. Установлено, что, в отличие от *P. putida* M, у клеток изучаемых штаммов ингибируется триптофаном только анранилат-синтаза (рис. 2). Триптофан в концентрации 10 мМ вызывал почти полное ингибирование активности анранилат-синтазы у бактерий обоих штаммов, а 50 % ингибирование достигалось при концентрации триптофана 0,01 и 0,6 мМ соответственно.



Рис. 2. Ретроингибирование анранилат-синтазы (1) и триптофан-синтазы (2) у бактерий *P. mendocina* ВКМВ1299 (а) и *P. marginata* ВКМВ1298 (б)

Таким образом, анранилат-синтаза бактерий *P. mendocina* и *P. marginata*, так же как и у других *Pseudomonas*, ингибируется триптофаном, причем концентрация аминокислоты, вызывающая 50 % ингибирование у *P. mendocina*, почти такая же, как и для *P. putida* [5], а у бактерий *P. marginata* не-

сколько ниже. Как видно из рис. 2, в клетках *P. mendocina* и *P. marginata* фермент триптофан-синтаза не ингибируется триптофаном.

Таким образом, учитывая приведенные результаты, а также данные, полученные ранее при изучении генетической регуляции синтеза триптофана [2, 3], можно сделать вывод, что регуляция биосинтеза триптофана у изучаемых бактерий осуществляется двумя путями: посредством генетической регуляции генов *trpE*, *trpD* и *trpC*, а также с помощью ретроингибирования ферментов ДАГФ-синтазы и антранилат-синтазы. Подобный тип регуляции характерен для большинства представителей *Pseudomonas*.

1. Yanofsky C. // Mol. Biol. Evol. 1984. Vol. 1. P. 143.
2. Олехнович И.Н., Котик Е.А., Фомичев Ю.К. // Генетика. 1994. Т. 30. № 2. С. 285.
3. Котик Е.А., Олехнович И.Н., Фомичев Ю.К. // Там же. 1996. Т. 32. № 8. С. 1051.
4. Миллер Дж. Эксперименты в молекулярной генетике. М., 1976.
5. Олехнович И.Н., Максимова Н.П., Фомичев Ю.К. // Генетика. 1985. Т. 21. № 10. С. 1627.
6. Jensen R., Nester E.W. // J. Biol. Chem. 1966. Vol. 241. P. 3365.
7. Smith O., Yanofsky C. // Meth. Enzym. Ed. W. A. Wood. New York, 1962. Vol. 5. P. 794.
8. Byng G.S., Berry A., Jensen R.A. // J. Bacteriol. 1983. Vol. 156. P. 429.
9. Buvinger W.E., Stone L.C., Heath H. // J. Bacteriol. 1981. Vol. 147. P. 62.
10. Calhoun D.H., Pierson D.L., Jensen R.A. // Mol. Gen. Genet. 1973. Vol. 121. P. 117.

Поступила в редакцию 30.06.2000.

Храмцова Елена Аркадьевна – ассистент кафедры генетики и биотехнологии БГУ.

Максимова Наталья Павловна – кандидат биологических наук, доцент кафедры генетики и биотехнологии БГУ.

УДК 591.43

Л.Д. БУРКО, В.Б. ПЕТУХОВ

ФАУНА ПОЗВОНОЧНЫХ ЖИВОТНЫХ ГОСУДАРСТВЕННОГО ГИДРОЛОГИЧЕСКОГО (ОЗЕРНОГО) ЗАКАЗНИКА "БЕЛОЕ"

The assessment of vertebrates fauna present state in the state hydrological (laky) zakaznik "Beloe" was given. The list of vertebrates fauna includes 10 fish species and 102 species of terrestrial vertebrates including 8 amphibian species, 5 reptile species, 60 bird species and 29 mammalian species. Among the vertebrates both commercial and endangered species with international or national conservation status including 2 bird species (goosander *Mergus merganser* and common goldeneye *Bucephala clangula*) from "The Red Data Book of the Republic of Belarus" were recorded.

Одной из форм сохранения ландшафтного и биологического разнообразия является создание системы особо охраняемых природных территорий (ООПТ), среди которых важное место отводится заказникам – территориям с ограниченным режимом природопользования, целью создания которых является сохранение и восстановление природных комплексов и генофонда биоты [1].

Государственный гидрологический (озерный) заказник "Белое" был организован по предложению ученых и специалистов Белгосуниверситета на основании Постановления Совета Министров БССР от 16 августа 1979 г. № 252 "О создании государственных заказников на торфяных месторождениях и озерах республики".

Основанием для проведения настоящего исследования послужило отсутствие сведений о фауне позвоночных животных в обосновании по организации заказника и длительный срок его существования, за который могли произойти необратимые изменения природных и фаунистических комплексов. Инвентаризация фауны ООПТ необходима для осуществления государственного контроля за состоянием и режимом функционирования заказ-

ников. В данной связи целью настоящей работы было изучение современного состава фауны позвоночных животных заказника "Белое".

Изучение состава фауны позвоночных животных заказника "Белое" проводилось в ходе комплексного натурного обследования территории в течение полевого сезона 1999 г. учеными и специалистами Белгосуниверситета и Института зоологии НАН Беларуси. Состав ихтиофауны оценивался на основе контрольных обловов оз. Белое с использованием мелко- и крупноячеистых неводов, состав фауны наземных позвоночных животных был проведен методом маршрутных учетов. Для анализа полученных данных использовались фондовые материалы Института зоологии НАН Беларуси и Зоологического музея Белгосуниверситета, опубликованные в литературе данные, опросы охотников и рыболовов-любителей.

Государственный гидрологический (озерный) заказник "Белое" является примером наиболее крупных ООПТ, созданных на базе озерных групп [2]. Он расположен на территории Глубокского и Ушачского районов Витебской области в пределах краевой зоны Свенцяно-Витебской стадии Поозерского оледенения и имеет площадь 9,5 км².

Оз. Белое находится в бассейне р. Шоша в 36 км на восток от г. Глубокое и в 2 км на юго-восток от оз. Шо и относится к системе рек Шоша–Мнюта (правые притоки р. Дисна) в бассейне р. Зап. Двина. Вытекающий из озера на северо-западе ручей впадает в оз. Ивесь, имеющее связь с оз. Шо, из которого и начинается р. Шоша, что позволяет отнести оз. Белое к слабопроточным водоемам. Оз. Белое – глубоководный водоем площадью 0,59 км², его средняя глубина составляет 9,7 м, а максимальная достигает 24,7 м. Глубины 0–2 м занимают 15 % площади озера, 2–6 м – 34 % и 6–10 м – 46 %. Гидрохимические и морфометрические показатели, а также состав донных отложений позволяют отнести оз. Белое к мезотрофным озерам со средней минерализацией воды.

Озеро окружают ландшафты пологоволнистой водно-ледниковой равнины с камнями и моренными холмами, дюнами, котловинами, ложбинами. Пойма шириной до 30 м отдельными участками прослеживается вдоль восточного берега, на северо-западе и юге расширяется до 150 м, повсеместно сложена торфяниками и закустарена. Почвы прилегающих к озеру территорий дерново-подзолистые, супесчаные, торфяно-болотные. В растительном покрове преобладают хвойные, березовые, черноольховые леса, верховые и переходные болота, участки пахотных земель.

Ихтиофауна оз. Белое (табл. 1) представлена 10 видами рыб, относящимися к 4 семействам, в том числе 9 аборигенными (местными) видами и 1 видом-интродуцентом (угорь речной, или европейский). Следует отметить, что указанные виды, вероятно, не отражают в целом видовой состав рыб оз. Белое – в озеро впадают три ручья, а из озера имеется сток в р. Шоша, что не исключает возможности пополнения фауны рыб водоема за счет сезонных (нерестовых, нагульных, кормовых) миграций озерно-речных рыб. Кроме указанных видов, по нашему мнению, нельзя исключать присутствие и других видов рыб, которые могут являться объектами промысла или спортивного и любительского рыболовства, а их наличие в водоеме без специальных исследований определить не представилось возможным. Среди выявленных видов рыб отсутствуют редкие и находящиеся под угрозой исчезновения и внесенные в Красную книгу Республики Беларусь [3], а также имеющие международный (глобальный или европейский) охранный статус в рамках международных конвенций – Бернской [4] и Боннской [5].

В ихтиофауне оз. Белое выявленные виды представляют пять фаунистических комплексов (см. табл. 1) [6]. Большая часть видов (8) относится к двум коренным фаунистическим комплексам – бореальному равнинному и понтокаспийскому пресноводному (по 4 вида). Меньшим числом видов (по 1) в водоеме представлены другие фаунистические комплексы – древ-

ний верхнетретичный и бореальный атлантический, являющиеся также коренными фаунистическими комплексами рыб водоемов Беларуси. Различия в экологическом статусе отдельных видов рыб (по отношению к нерестовому субстрату, по типу питания) в составе ихтиофауны оз. Белое указывают на то, что биологические особенности обитающих в водоеме рыб есть результат их адаптации к определенным элементарным аквально-ландшафтам.

Таблица 1

Эколого-фаунистическая характеристика рыб оз. Белое

Семейство, вид	Фаунистический комплекс	Экологический статус
Щуковые <i>Esocidae</i> Обыкновенная щука <i>Esox lucius</i>	Бореальный равнинный	Типичный хищник, фитофил
Угревые <i>Anguillidae</i> Угорь речной <i>Anguilla anguilla</i>	Бореальный атлантический	Факультативный хищник, пелагофил
Карповые <i>Cyprinidae</i> Лещ <i>Abramis brama</i>	Понтокаспийский пресноводный	Бентофаг, фитофил
Уклейка <i>Alburnus alburnus</i>	Понтокаспийский пресноводный	Планктофаг, фитофил
Густера <i>Blicca bjoerkna</i>	Понтокаспийский пресноводный	Бентофаг, фитофил
Плотва <i>Rutilus rutilus</i>	Бореальный равнинный	Бентофаг, фитофил
Красноперка <i>Scardinius erythrophthalmus</i>	Понтокаспийский пресноводный	Фитофаг, фитофил
Линь <i>Tinca tinca</i>	Бореальный равнинный	Бентофаг, фитофил
Окуновые <i>Percidae</i> Речной окунь <i>Perca fluviatilis</i>	Бореальный равнинный	Факультативный хищник, фитофил
Судак <i>Stizostedion lucioperca</i>	Древний верхнетретичный	Типичный хищник, фитофил

Таблица 2

Состав фауны земноводных и пресмыкающихся заказника "Белое" и их статус

Отряд, семейство, вид	Статус и распространение в Беларуси
Земноводные	
Бесхвостые <i>Salientia</i> или <i>Anura</i> Чесночницы <i>Pelobatidae</i> Обыкновенная чесночница <i>Pelobates fuscus</i>	О, П
Настоящие жабы <i>Bufo</i> или <i>Bufo</i> Обыкновенная, или серая жаба <i>Bufo bufo</i> Зеленая жаба <i>Bufo viridis</i>	О, П О, П
Настоящие лягушки <i>Rana</i> или <i>Rana</i> Озерная лягушка <i>Rana ridibunda</i> Остромордая лягушка <i>Rana arvalis</i> Прудовая лягушка <i>Rana lessonae</i> Травяная лягушка <i>Rana temporaria</i>	О, П М, П О, П О, П
Хвостатые <i>Urodela</i> или <i>Caudata</i> Обыкновенные саламандры <i>Salamandridae</i> Обыкновенный тритон <i>Triturus vulgaris</i>	О, П
Пресмыкающиеся	
Чешуйчатые <i>Squamata</i> Веретеницевые <i>Anguillidae</i> Веретеница ломкая <i>Anguis fragilis</i>	О, П
Настоящие ящерицы <i>Lacertidae</i> Прыткая ящерица <i>Lacerta agilis</i> Живородящая ящерица <i>Lacerta vivipara</i>	М, П М, П
Ужовые <i>Colubridae</i> Обыкновенный уж <i>Natrix natrix</i>	О, П
Гадюки <i>Viperidae</i> Обыкновенная гадюка <i>Vipera berus</i>	Р, О, П

Примечание. М – многочисленный вид; О – обычный вид; Р – ресурсный вид; П – распространен по всей территории.

На основании видового состава рыб оз. Белое в соответствии с рыбохозяйственной классификацией можно отнести к озерам лещево-щучье-плотвичного типа. Наряду с лимнологической классификацией рыбохозяй-

ственная классификация констатирует стадию сукцессии водных биоценозов и типичных для рыб биотопов, обусловленной скоростью и типом круговорота вещества.

Фауна наземных позвоночных заказника "Белое" включает 102 вида, или около 25 % от общего количества, наземных позвоночных фауны Беларуси.

Отмеченные на территории заказника земноводные (8 видов) и пресмыкающиеся (5 видов) (табл. 2) составляют соответственно более 60 и 70 % от числа зарегистрированных на территории Беларуси [7, 8].

Таблица 3

Состав фауны птиц заказника "Белое" и их статус

Отряд, семейство, вид	в Беларуси	Статус	
		в рамках конвенций	
1	2	Бернской	Боннской
3	4		
Гусеобразные <i>Anseriformes</i>			
Утиные <i>Anatidae</i>			
Кряква <i>Anas platyrhynchos</i>	ОП	—	2
Хохлатая чернеть <i>Aythya fuligula</i>	ОП	—	2
Обыкновенный гоголь <i>Bucephala clangula</i>	КК	—	2
Большой крохаль <i>Mergus merganser</i>	КК	—	2
Ястребообразные <i>Accipitriformes</i>			
Ястребиные <i>Accipitridae</i>			
Тетеревиный <i>Accipiter gentilis</i>	—	—	2
Перепелятник <i>Accipiter nisus</i>	—	—	2
Обыкновенный канюк <i>Buteo buteo</i>	—	—	2
Курообразные <i>Galliformes</i>			
Тетеревиные <i>Tetraonidae</i>			
Рябчик <i>Bonasa bonasia</i>	ОП	—	—
Тетерев <i>Tetrao tetrix</i>	ОП	3	—
Ржанкообразные <i>Charadriiformes</i>			
Ржанковые <i>Charadriidae</i>			
Чибис <i>Vanellus vanellus</i>	—	—	2
Бекасовые <i>Scolopacidae</i>			
Бекас <i>Gallinago gallinago</i>	ОП	—	2
Вальдшнеп <i>Scolopax rusticola</i>	ОП	3	—
Черныш <i>Tringa ochropus</i>	—	—	2
Перевозчик <i>Actitis hypoleucos</i>	—	—	—
Чайковые <i>Laridae</i>			
Озерная чайка <i>Larus ridibundus</i>	—	—	—
Голубеобразные <i>Columbiformes</i>			
Голубиные <i>Columbidae</i>			
Вяхрь <i>Columba palumbus</i>	ОП	—	—
Обыкновенная горлица <i>Streptopelia turtur</i>	ОП	3	—
Кукушкообразные <i>Cuculiformes</i>			
Кукушковые <i>Cuculidae</i>			
Обыкновенная кукушка <i>Cuculus canorus</i>	—	—	—
Совообразные <i>Strigiformes</i>			
Совиные <i>Strigidae</i>			
Ушастая сова <i>Asio otus</i>	—	—	—
Дятлообразные <i>Piciformes</i>			
Дятловые <i>Picidae</i>			
Вертишейка <i>Jynx torquilla</i>	—	2	—
Желна <i>Dryocopus martius</i>	—	—	—
Пестрый дятел <i>Dendrocopos major</i>	—	—	—
Малый дятел <i>Dendrocopos minor</i>	—	—	—
Воробьинообразные <i>Passeriformes</i>			
Жаворонковые <i>Alaudidae</i>			
Полевой жаворонок <i>Alauda arvensis</i>	—	3	—
Ласточковые <i>Hirundinidae</i>			
Береговая ласточка <i>Riparia riparia</i>	—	2	—
Трясогузковые <i>Motacillidae</i>			
Лесной конек <i>Anthus trivialis</i>	—	—	—
Желтая трясогузка <i>Motacilla flava</i>	—	—	—
Белая трясогузка <i>Motacilla alba</i>	—	—	—
Крапивниковые <i>Troglodytidae</i>			
Крапивник <i>Troglodytes troglodytes</i>	—	—	—
Завирушковые <i>Prunellidae</i>			
Лесная завирушка <i>Prunella modularis</i>	—	2	—
Дроздовые <i>Turdidae</i>			
Зарянка <i>Erithacus rubecula</i>	—	2	2
Обыкновенный соловей <i>Luscinia luscinia</i>	—	2	2
Черный дрозд <i>Turdus merula</i>	—	3	2

Продолжение табл. 3

1	2	3	4
Рябинник <i>Turdus pilaris</i>	—	3	2
Певчий дрозд <i>Turdus philomelos</i>	—	3	2
Славковые <i>Sylviidae</i>	—	—	—
Речной сверчок <i>Locustella fluviatilis</i>	—	2	2
Камышевка-барсучок <i>Acrocephalus schoenobaenus</i>	—	2	2
Славка-завирушка <i>Sylvia curruca</i>	—	—	2
Серая славка <i>Sylvia communis</i>	—	2	2
Садовая славка <i>Sylvia borin</i>	—	2	2
Черноголовая славка <i>Sylvia atricapilla</i>	—	2	2
Пеночка-весничка <i>Phylloscopus trochilus</i>	—	—	2
Мухоловковые <i>Muscicapidae</i>	—	—	—
Серая мухоловка <i>Muscicapa striata</i>	—	2	2
Мухоловка-пеструшка <i>Ficedula hypoleuca</i>	—	2	2
Длиннохвостые синицы <i>Aegithalidae</i>	—	—	—
Длиннохвостая синица <i>Aegithalos caudatus</i>	—	—	—
Синицевые <i>Paridae</i>	—	—	—
Черноголовая гаичка <i>Parus palustris</i>	—	—	—
Буроголовая гаичка <i>Parus montanus</i>	—	—	—
Хохлатая синица <i>Parus cristatus</i>	—	2	—
Обыкновенная лазоревка <i>Parus caeruleus</i>	—	2	—
Большая синица <i>Parus major</i>	—	—	—
Поползневые <i>Sittidae</i>	—	—	—
Обыкновенный поползень <i>Sitta europaea</i>	—	—	—
Пищуховые <i>Certhiidae</i>	—	—	—
Обыкновенная пищуха <i>Certhia familiaris</i>	—	—	—
Иволговые <i>Oriolidae</i>	—	—	—
Обыкновенная иволга <i>Oriolus oriolus</i>	—	—	—
Сорокопудовые <i>Laniidae</i>	—	—	—
Обыкновенный жулан <i>Lanius collurio</i>	—	2	—
Врановые <i>Corvidae</i>	—	—	—
Сойка <i>Garrulus glandarius</i>	—	—	—
Кедровка <i>Nucifraga caryocatactes</i>	—	—	—
Ворон <i>Corvus corax</i>	—	—	—
Вьюрковые <i>Fringillidae</i>	—	—	—
Зяблик <i>Fringilla coelebs</i>	—	3	—
Обыкновенный снегирь <i>Pyrrhula pyrrhula</i>	—	—	—
Овсянковые <i>Emberizidae</i>	—	—	—
Обыкновенная овсянка <i>Emberiza citrinella</i>	—	2	—

Примечания. КК — виды, включенные в Красную книгу Республики Беларусь [3]; ОП — охотничье-промысловые виды; 2 — приложение 2 к Бернской конвенции [4], стороны которой обязуются предпринимать меры по сохранению местообитаний видов, и приложение 2 к Боннской конвенции [5], стороны которой обязуются никоим образом не использовать указанные виды дикой фауны; 3 — приложение 3 к Боннской конвенции [5] включает виды, состояние популяций которых может быть улучшено за счет международного сотрудничества в деле их охраны и управления.

Самой многочисленной группой наземных позвоночных, населяющих заказник, являются птицы — 60 видов из 305 зарегистрированных на территории Беларуси [9]. В число зарегистрированных нами видов не включены пролетные и зимующие (табл. 3). Систематический анализ состава орнитофауны показал, что в заказнике встречаются птицы 9 отрядов. По количеству видов доминируют мелкие птицы отряда воробьинообразных — 37 видов, или 61,6 %, неворобьиные (8 отрядов) представлены 23 видами, что составляет 38,4 %. Самым многочисленным по количеству видов неворобьиных птиц является отряд ржанкообразных — 6 видов, далее следуют птицы отрядов гусеобразных и дятлообразных — по 4 вида. Птицы отряда ястребообразных представлены 3 видами, а отрядов голубеобразных и курообразных — 2 видами, тогда как кукушкообразные и совообразные представлены единичными видами. Среди мелких воробьиных птиц самым многочисленным по количеству видов является семейство славковых (7 видов), птицы семейств дроздовых и синицевых представлены 5 видами, тогда как другие семейства — 1–3 видами каждое. Всего в заказнике гнездятся мелкие воробьиные птицы, относящиеся к 17 семействам.

Анализ биотопического распределения птиц заказника показал, что в заказнике доминируют (75 %) птицы лесных биотопов. Птицы водоемов и по-

бережий составляют 20 %, приуроченные к агрофитоценозам составляют 5 %, а синантропные виды птиц на территории заказника отсутствуют.

Таблица 4

Состав фауны млекопитающих заказника "Белое" и их статус

Отряд, семейство, вид	Статус в Беларуси
Насекомоядные <i>Insectivora</i>	
Ежи <i>Erinaceidae</i>	
Обыкновенный еж <i>Erinaceus europaeus</i>	–
Кроты <i>Talpidae</i>	
Обыкновенный крот <i>Talpa europaea</i>	ОП
Землеройки <i>Soricidae</i>	
Обыкновенная бурозубка <i>Sorex araneus</i>	–
Малая бурозубка <i>Sorex minutus</i>	–
Зайцеобразные <i>Lagomorpha</i>	
Зайцы <i>Leporidae</i>	
Заяц-русак <i>Lepus europaeus</i>	ОП
Заяц-беляк <i>Lepus timidus</i>	ОП
Грызуны <i>Rodentia</i>	
Беличьи <i>Sciuridae</i>	
Обыкновенная белка <i>Sciurus vulgaris</i>	ОП
Бобры <i>Castoridae</i>	
Речной бобр <i>Castor fiber</i>	ОП
Мыши <i>Muridae</i>	
Домовая мышь <i>Mus musculus</i>	–
Полевая мышь <i>Apodemus agrarius</i>	–
Обыкновенная лесная мышь <i>Apodemus sylvaticus</i>	–
Желтогорлая лесная мышь <i>Apodemus flavicollis</i>	–
Мышь-малютка <i>Micromys minutus</i>	–
Серая крыса (пасюк) <i>Rattus norvegicus</i>	–
Хомякообразные <i>Cricetidae</i>	
Европейская рыжая полевка <i>Clethrionomys glareolus</i>	–
Обыкновенная полевка <i>Microtus arvalis</i>	–
Ондатра (мускусная крыса) <i>Ondatra zibethica</i>	ОП
Водяная полевка <i>Arvicola terrestris</i>	ОП
Хищные <i>Carnivora</i>	
Собачьи <i>Canidae</i>	
Обыкновенная лисица <i>Vulpes vulpes</i>	ОП
Енотовидная собака <i>Nyctereutes procyonoides</i>	ОП
Куницы <i>Mustelidae</i>	
Ласка <i>Mustela nivalis</i>	ОП
Горностай <i>Mustela erminea</i>	ОП
Черный хорек <i>Mustela putorius</i>	ОП
Американская норка <i>Mustela vison</i>	ОП
Лесная куница <i>Martes martes</i>	ОП
Выдра <i>Lutra lutra</i>	ОП
Парнокопытные <i>Artiodactyla</i>	
Свиные <i>Suidae</i>	
Кабан <i>Sus scrofa</i>	ОП
Олени <i>Cervidae</i>	
Косуля <i>Capreolus capreolus</i>	ОП
Лось <i>Alces alces</i>	ОП

Примечание. ОП – охотничье-промысловые виды.

На территории заказника гнездятся редкие и находящиеся под угрозой исчезновения виды птиц, включенные в Красную книгу Республики Беларусь [3]. Так, на оз. Белое зарегистрирована одна пара большого крохала и одна пара гоголя с признаками территориального поведения. Следует также отметить, что в соответствии с положениями Бернской и Боннской конвенций охране подлежат по 24 вида птиц в рамках каждой из них, при этом охраненный статус в рамках обеих конвенций одновременно имеют 12 видов птиц.

На территории заказника встречаются 29 видов млекопитающих (табл. 4), что составляет около 40 % от общего количества видов млекопитающих Беларуси [10]. Самыми многочисленными отрядами среди млеко-

питающих являются грызуны (12 видов) и хищники (8 видов). В перечень охотничье-промысловых животных включены 18 видов (более 60 %) млекопитающих, отмеченных на территории заказника. Современное состояние популяции бобра в заказнике оценивается небольшим количеством особей (2 поселения). Значительное количество крупных лиственных деревьев (осина), заваленных бобрами ранее, а также наличие свежих погрызов березы свидетельствуют об истощении кормовой базы для этого вида.

Основной целью создания государственного гидрологического (озерного) заказника "Белое" явилось сохранение уникальной экосистемы оз. Белое и прилегающих ландшафтов. Проведенные нами исследования современного состава фауны позвоночных животных заказника "Белое" позволили выявить наряду с обычными широко распространенными видами ресурсные и охраняемые виды, имеющие национальный или международный охранный статус, а также дать эколого-фаунистическую характеристику состава сообщества рыб оз. Белое и сообществ наземных позвоночных животных окрестных территорий, включая 10 видов рыб и 102 вида наземных позвоночных, в том числе 8 видов земноводных, 5 – пресмыкающихся, 60 – птиц и 29 видов млекопитающих.

1. Национальная стратегия и план действий по сохранению и устойчивому использованию биологического разнообразия Республики Беларусь. Мн., 1997.
2. Якушко О.Ф., Власов Б.П., Рачевский А.Н. и др. // Природные ресурсы 1999. № 1. С. 59.
3. Красная книга Республики Беларусь. Мн., 1993.
4. Convention on the conservation of European wildlife and natural habitats. Council of Europe. Bern, 1979.
5. Convention on the conservation of migratory animals. Council of Europe. Bonn, 1979.
6. Никольский Г.В. Очерки по общим вопросам ихтиологии. М., 1953.
7. Пикулик М.М. Земноводные Беларуси. Мн., 1985.
8. Пикулик М.М., Бахарев В.А., Косов С.В. Пресмыкающиеся Беларуси. Мн., 1985.
9. Никифоров М.Е., Козулин А.В., Гричик В.В., Тишечкин А.К. Птицы Беларуси на рубеже XXI века. Мн., 1997.
10. Сержанин И.Н. Млекопитающие Белоруссии. Мн., 1961.

Поступила в редакцию 15.03.2001.

Бурко Леонид Дмитриевич – кандидат биологических наук, доцент кафедры зоологии БГУ

Петухов Владимир Борисович – кандидат биологических наук, доцент, заведующий лабораторией ихтиологии Института зоологии НАН Беларуси.

УДК 595.61

В.Н. ВЕРЕМЕЕВ, Б.П. САВИЦКИЙ

МЕСТО ДВУПАРНОНОГИХ МНОГОНОЖЕК (*Myriapoda*, *Diplopoda*) В КОМПЛЕКСАХ ПОЧВЕННОЙ МЕЗОФАУНЫ СОСНЯКОВ ПОЛЕСЬЯ

5 types of (*Diplopoda*, *Myriapoda*) have been found in the soils of various pine stands of Polesse. Their distribution, number and biomass by the types of pine-stands, as well as their possible role in leaf-litter processing.

Многоножки в комплексах почвенной мезофауны представлены двумя группами – двупарноногими (*Diplopoda*) и губоногими (*Chilopoda*), роль которых в экосистемах существенно отличается. Двупарноногие – сапрофаги – активно разрушают лиственный опад, чем ускоряют процессы минерализации и образования гумуса. Губоногие – хищники – в экосистемах находятся на 3–4-м трофическом уровне, питаются различными группами напочвенных беспозвоночных.

Как активные участники почвообразовательного процесса двупарноногие многоножки Беларуси изучались многими исследователями, начиная с В.С. Муралевича [1]. Впоследствии диплоподы стали предметом детального изучения для целого ряда авторов [2–10], что дает основание считать их

одной из хорошо изученных групп беспозвоночных Беларуси. Однако как виды, питающиеся в основном листовым опадом, они, как правило, изучались в качестве сочленов экосистем широколиственных и елово-широколиственных лесов на богатых гумусом, хорошо увлажненных почвах, с чем связан выбор мест их изучения [8–10]. Некоторые сведения по распределению и численности диплопод в активно эксплуатируемых сосновых лесах, в том числе сосновых молодняках, имеются лишь в работах [11–13], чем определяется необходимость настоящей публикации, являющейся результатом обработки материалов, собранных экспедициями учебно-научно-производственного объединения “Фауна Полесья” при Гомельском государственном университете им. Ф. Скорины в 1974–1993 гг.

Сбор материала проводился в разных типах разновозрастных сосняков и сосновых культурах на трех стационарах Гомельской области. В Национальном парке “Припятский” обследовались средневозрастные сосняки (лишайниковый, брусничный, мшистый, вейниково-черничный и молиниевочерничный); на стационаре “Белое” Института экспериментальной ботаники НАН Беларуси в Житковичском районе – приспевающие и спелые (60–80 лет) сосняки – мшисто-лишайниковый, мшистый, черничный и сфагново-осоковый, молодняки (культуры) – овсянцего-лишайниковый, мшистый, черничный, долгомошный и вымочка сосны; на стационаре Гомельского государственного университета “Чёнки” Гомельского района – средневозрастные сосняки – лишайниковый, мшистый, орляковый и черничный. Почвенно-зоологические пробы брались методом раскопок с ручной разборкой и просеивания подстилки через сито. Размер проб 50х50 и 25х25 см, глубина – 40 см. В каждом биотопе взято не менее 32 проб.

Проведенные исследования подтвердили бедность видового разнообразия двупарноногих многоножек сосняков Полесья. Если в целом по региону они представлены более чем 20 видами, то в сосняках найдено всего 5 представителей этих важнейших почвообразователей: *Polydesmus complanatus* L., *Leptoiulus proximus* (Net.), *Polysonium germanicum* (Brdt.), *Schizophilum sabulosum* L., *Julidae* Gen. Sp. В молодых сосняках они вообще не найдены, отсутствуют и в большинстве обследованных средневозрастных, даже приспевающих и спелых насаждений, встречаясь только в сосняках черничном, сфагново-осоковом, орляковом и молиниевочерничном, причем составляют незначительную как по плотности, так и по биомассе часть почвенной мезофауны. Лишь в средневозрастном сосняке молиниевочерничном самый распространенный в сосняках восточноевропейский вид *P. complanatus* встречается в количестве 6,9 экз./м² и 66 мг/м², что составляет 12 % общего количества особей и 1,5 % биомассы в целом бедной почвенной мезофауны (таблица). По данным [5], *P. complanatus* обычный в различных лесах вид, не достигающий, как правило, значительной плотности. Обитая в поверхностных слоях почвы, он участвует не столько в гумификации опада, как в гумификации древесины на заключительных этапах ее разложения, хотя, по экспериментальным данным [8], охотно поедает опад тополя, ольхи черной и даже ели. Именно в отсутствии узкой пищевой специализации, по нашему мнению, состоит причина относительно широкого распространения *P. complanatus* в неблагоприятных для обитания двупарноногих многоножек сосняках.

Найденный в увлажненных сосняках сфагново-черничном и молиниевочерничном восточноевропейский вид *L. proximus* характерен для тайги и смешанных лесов. Являясь сравнительно влаголюбивым, он явно тяготеет к разлагающимся пням, вообще, к разлагающейся древесине. Отношение его к древесному опад требует экспериментального изучения.

К влаголюбивым видам, распространение которых лимитируется в основном влажностью, относится *S. sabulosum*, единичными особями найденный в переувлажненном сосняке черничном на территории Житковичского

района (стационар "Белое"). По-видимому, это самая восточная находка в Беларуси, где до этого данный вид был обнаружен в Беловежской пуще, окрестностях Минска и оз. Нарочь [5], хотя, по данным того же автора, в Украине он известен из окрестностей Киева и Чернигова.

Встречаемость двупарноногих многоножек в сосняках Полесья

Возрастные группы сосняков	Типы сосняков	Найденные виды	Плотность		Биомасса	
			экз./м ²	% от всей мезофауны	мг/м ²	% от всей мезофауны
Спелые и приспевающие	Черничный	<i>P. complanatus</i>	0,3	0,4	10	0,6
		<i>S. sabulosum</i>	Единично	—	Единично	—
	Сфагново-осоковый	<i>P. complanatus</i>	0,5	1,6	12	1,5
		<i>L. proximus</i>	Единично	—	Единично	—
Средневозрастные	Черничный	<i>P. germanicum</i>	Единично	—	Единично	—
		<i>P. complanatus</i>	0,3	0,2	23	0,6
	Орляковый	<i>P. complanatus</i>	2,7	2,5	34	1,1
		<i>L. proximus</i>	0,3	0,3	4	0,1
		<i>Julidae Gen. Sp.</i>	0,4	0,4	313	9,8
		<i>P. complanatus</i>	6,9	12,0	66	1,5
	Молиниевочерничный	<i>L. proximus</i>	0,2	0,3	3	0,1
		<i>P. germanicum</i>	0,2	0,3	4	0,1

К группе влаголюбивых видов относится найденный в сосняках сфагново-осоковом и молиниевочерничном *P. germanicum*. Обладая рудиментарным ротовым аппаратом, этот вид питается полужидкой пищей, практически не зависит от состава древостоя, встречаясь в почвах различных типов еловых, сосновых, смешанных и лиственных лесов Центральной и Западной Европы [5]. Для Беларуси Национальный парк "Припятский", очевидно, так же как для *S. sabulosum*, является самой восточной точкой обнаружения.

Таким образом, в сосняках Полесья практически отсутствуют виды двупарноногих многоножек, специализирующиеся на питании опадом, в том числе хвойным. В наиболее влажных типах сосняков в относительно небольшом количестве встречаются виды без выраженной пищевой специализации либо питающиеся полужидкими разлагающимися растительными остатками, что сдерживает процесс гумификации даже в случае достаточного количества листового опада за счет нижних ярусов леса.

Сказанное еще раз подчеркивает тот факт, что главным фактором снижения биоразнообразия двупарноногих многоножек Беларуси является изменение породного состава лесов, сокращение доли лиственных пород, замена мелколиственных, широколиственных, елово-широколиственных древостоев естественного происхождения монокультурными сосняками и ельниками. Сказанное относится не только к многоножкам, но и к другим сапрофагам-почвообразователям, что ставит вопрос о необходимости учитывать необходимость сохранения биоразнообразия всех трофических уровней при работах по уходу за лесом, лесовосстановлению, послепожарной трансформации лесов, сохраняя и формируя на подверженных антропогенным воздействиям территориях смешанные насаждения с участием лиственных пород, а не монокультуры сосны или ели, как это делается в настоящее время, и сохраняя лиственные деревья при рубках ухода в хвойных и смешанных насаждениях.

Авторы выражают глубокую признательность за помощь в определении материала Н.Г. Залесской и С.И. Головачу (Институт проблем экологии и эволюции имени А.Н. Северцова Российской Академии наук, Москва).

1. Муралевич В.С. // Тр. студ. кружка для исслед. рус. природы при Моск. ун-те. 1907. Кн. 3. С. 94.

2. Локшина И.Е. // Вторая зоологическая конференция Белорусской ССР: Тез. докл. Мн., 1962. С. 156.

3. Она же // Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 1963.

4. Она же // Pedobiologia. 1964. Bd. 4. Heft 4. P. 299.

5. Она же // Определитель двупарноногих многоножек *Diplopoda* равнинной части Европейской территории СССР. М., 1969.
6. Rubcova Z. I. // *Pedobiologia*. 1967. Bd. 7. Heft 1. P. 42.
7. Тарасевич Ю. Л. // Проблемы почвенной зоологии: Тез. докл. VIII Всесоюз. совещ. Ашхабад, 1984. Кн. 2. С. 120.
8. Тарасевич Ю. Л. // Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 1988.
9. Хотько Э. И. Почвенная фауна Беларуси. Мн., 1993.
10. Козулько Г. А. // Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Мн., 1996.
11. Савицкий Б. П., Веремеев В. Н. // *Вестн. зоологии*. 1980. № 5. С. 50.
12. Веремеев В. Н. // Деп. в ВИНТИ, № 2731-80. М., 1980.
13. Он же // Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Мн., 1984.
14. Римский-Корсаков М. // Труды Императорского С.-Петербургского общества естествоиспытателей. 1895. Т. 25. Вып. 2. С. 21.

Поступила в редакцию 12.06.2000.

Веремеев Василий Николаевич — кандидат биологических наук, доцент кафедры зоологии и охраны природы ГГУ им. Ф. Скорины.

Савицкий Борис Парфенович — доктор биологических наук, профессор, заместитель директора Центра проблем национальных парков и заповедников БГУ.

УДК 595.768.1:591.495

О. Л. НЕСТЕРОВА

СРАВНИТЕЛЬНО-МОРФОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТЕНДОСТЕРНИТА ЖУКОВ-ЛИСТОЕДОВ ПОДСЕМЕЙСТВА *CHRYSOMELINAE* (Coleoptera, Chrysomelidae)

The morphology of the metendosternite is described for the 23 genera of *Chrysomelinae*. Some conclusions about phylogenetic relationships among the genera are given.

Для выяснения родственных отношений между таксонами большое значение имеет изучение структур эндоскелета. С этой точки зрения нами исследовался метендостернит, или фурка. Данное образование имеет большое функциональное значение и незначительную изменчивость, благодаря чему метендостернит обладает высокой ценностью для решения таксономических вопросов [1]. Некоторые авторы [6] считают метендостернит усовершенствованной и склеротизированной межсегментарной складкой, которая является местом прикрепления многих мышц.

Материал и методика

Метендостернит изучался нами специально у подсемейства *Chrysomelinae*. В крупных родах его структура рассматривалась на примере нескольких видов.

У жуков отчленилось брюшко, затем хитинизированные части помещались в 10 %-й раствор КОН на 3–12 ч в зависимости от величины. После этого промывались в 5 %-м растворе уксусной кислоты, а затем в дистиллированной воде. Метендостернит отделялся скальпелем и помещался в глицерин для изучения. Постоянный препарат изготавливался в растворе глицерин-желатина.

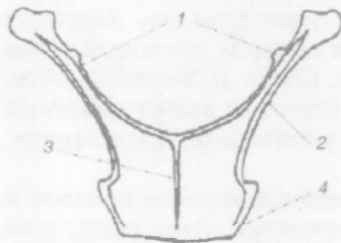


Рис. 1. *Chrysolina graminis* L., метендостернит вентрально:

1 — сухожилия метафуркально-мезофуркальных мышц, 2 — ветви, 3 — вентральный выступ, 4 — стебель

Последующее описание и сравнение метендостернита проводилось по следующим характеристикам: *стебель*: форма, размеры вентрального выступа, степень развития желоба, дополнительные выросты, лопасти, выемки стебля; *ветви*: размеры, форма, угол, образуемый ветвями, следы сухожилий метафуркально-мезофуркальных мышц, форма концов ветвей, ламин, дополнительные лопасти.

В последующем это дало возможность производить стандартное сравнение метендостернитов разных триб, подтриб и родов.

Номенклатура частей метендостернита принята по Кроусону [2] (рис. 1).

Список исследованных родов подсемейства *Chrysomelinae*:

- | | |
|--|---|
| Триба <i>Timarchini</i> Reitter, 1912 | 12) род <i>Hydrothassa</i> Thomson, 1866 |
| 1) род <i>Timarcha</i> Latreille, 1829 | 13) род <i>Prasocuris</i> Latreille, 1802 |
| 1a) <i>Metallothymarcha corynthia</i> Frm. | 14) род <i>Plagioderia</i> Chevrolat, 1837 |
| Триба <i>Chrysomelini</i> Reitter, 1912 | 15) род <i>Chrysomela</i> Linnaeus, 1758 |
| Подтриба <i>Doryphorina</i> Yasa, 1936 | 16) род <i>Linaeidea</i> Motschulsky, 1860 |
| 2) род <i>Leptinotarsa</i> Stal, 1858 | Подтриба <i>Paropsina</i> Weise, 1915 |
| Подтриба <i>Chrysolinina</i> Chen, 1936 | 17) род <i>Paropsides</i> Motschulsky, 1860 |
| 3) род <i>Ambrostoma</i> Motschulsky, 1860 | Подтриба <i>Gonioctenina</i> Wilcox, 1972 |
| 4) род <i>Crosita</i> Motschulsky, 1860 | 18) род <i>Gonioctena</i> Chevrolat, 1837 |
| 5) род <i>Gnathomela</i> Jacobson, 1895 | Подтриба <i>Phratorina</i> Lopatin, 1977 |
| 6) род <i>Chrysolina</i> Motschulsky, 1860 | 19) род <i>Phratora</i> Chevrolat, 1837 |
| 7) род <i>Oreina</i> Chevrolat, 1837 | Подтриба <i>Entomoscelina</i> Reitter, 1912 |
| Подтриба <i>Chrysomelina</i> Chen, 1935 | 20) род <i>Xenomela</i> Weise, 1884 |
| 8) род <i>Colaphus</i> Redtenbacher, 1845 | 21) род <i>Oreomela</i> Jacobson, 1895 |
| 9) род <i>Gastrophysa</i> Chevrolat, 1837 | 22) род <i>Potania</i> Weise, 1889 |
| 10) род <i>Phaedon</i> Latreille, 1829 | 23) род <i>Entomoscelis</i> Chevrolat, 1837 |
| 11) род <i>Cyrtinus</i> Latreille, 1829 | |

Результаты и их обсуждение

Трибы *Timarchini* и *Chrysomelini* существенно отличаются между собой по строению метендостернита. Метендостернит у *Timarchini* (рис. 2, 12) плезиоморфный по сравнению с метендостернитом *Chrysomelini*. Фурка снабжена вентральным отростком и широким вентральным выступом, ее стебель расширен у основания и сужен к вершине. Желоб на дорсальной стороне стебля глубокий. Эти признаки отсутствуют у изученных представителей трибы *Chrysomelini*, однако имеются у примитивных представителей подсемейства *Donaciini*, а также у большинства остальных подсемейств *Chrysomelidae*. Кроме того, *Timarchini* обладают примитивным типом эдегуса и примитивным строением центральной нервной системы [7]. Таким образом, согласно этим признакам *Timarchini*, очевидно, следует считать отдельной трибой.

Триба *Chrysomelini* отличается полной редукцией вентрального отростка, стебель сужен у основания и расширен к вершине. Подтриба *Doryphorina* (см. рис. 2, 3) по строению метендостернита занимает особое положение. Она отличается формой стебля (сужен в области нижней трети) и особой формой ламин (с округлой лопастью на конце). Вентральный вырост уменьшен и прерывается в районе нижней трети стебля.

Остальные подтрибы *Chrysomelini* характеризуются широким и коротким стеблем, который чаще не имеет желоба и почти плоский. Вентральный выступ узкий, слабо развит, нередко частично редуцируется. Данные подтрибы мы разделили на две группы.

Первая группа разнородна. Особняком стоит подтриба *Entomoscelina* (см. рис. 2, 27–30). Ее представителей отличают дополнительные лопасти на стебле и образуемый ветвями почти прямой угол. Стебель *Xenomela* Wse. и *Oreomela semenovi* Jcbs. имеет небольшие лопасти, расположенные в верхней трети стебля. У *Entomoscelis adonidis* Chevr. и *Xenomela* Wse. ветви имеют длинные ламины. Ветви *E. adonidis* Chevr. не имеют заметных следов сухожилий, а стебель несколько уже, чем у остальных представителей этой подтрибы.

Chrysolinina (см. рис. 2, 4–12) отличается тонкими и длинными ветвями и очень коротким и широким стеблем. Ветви заканчиваются двумя лопастями округлой формы (*Chr. nikolskii* Jcbs. и *Chr. graminis* L.) или острыми (*Chr. coerulans uzbekorum* Bech., *Chr. nigrovittata* Ball.). У *Chr. coerulans uzbekorum* Bech. на концах ветвей имеются овальные отверстия – эта особенность не встречается больше ни у одного изученного нами вида. Следы сухожилий метафуркально-мезофуркальных мышц отсутствуют у *Chr. porphyrea* Fald., *Chr. coerulans uzbekorum* Bech. и *Chr. nigrovittata* Ball.

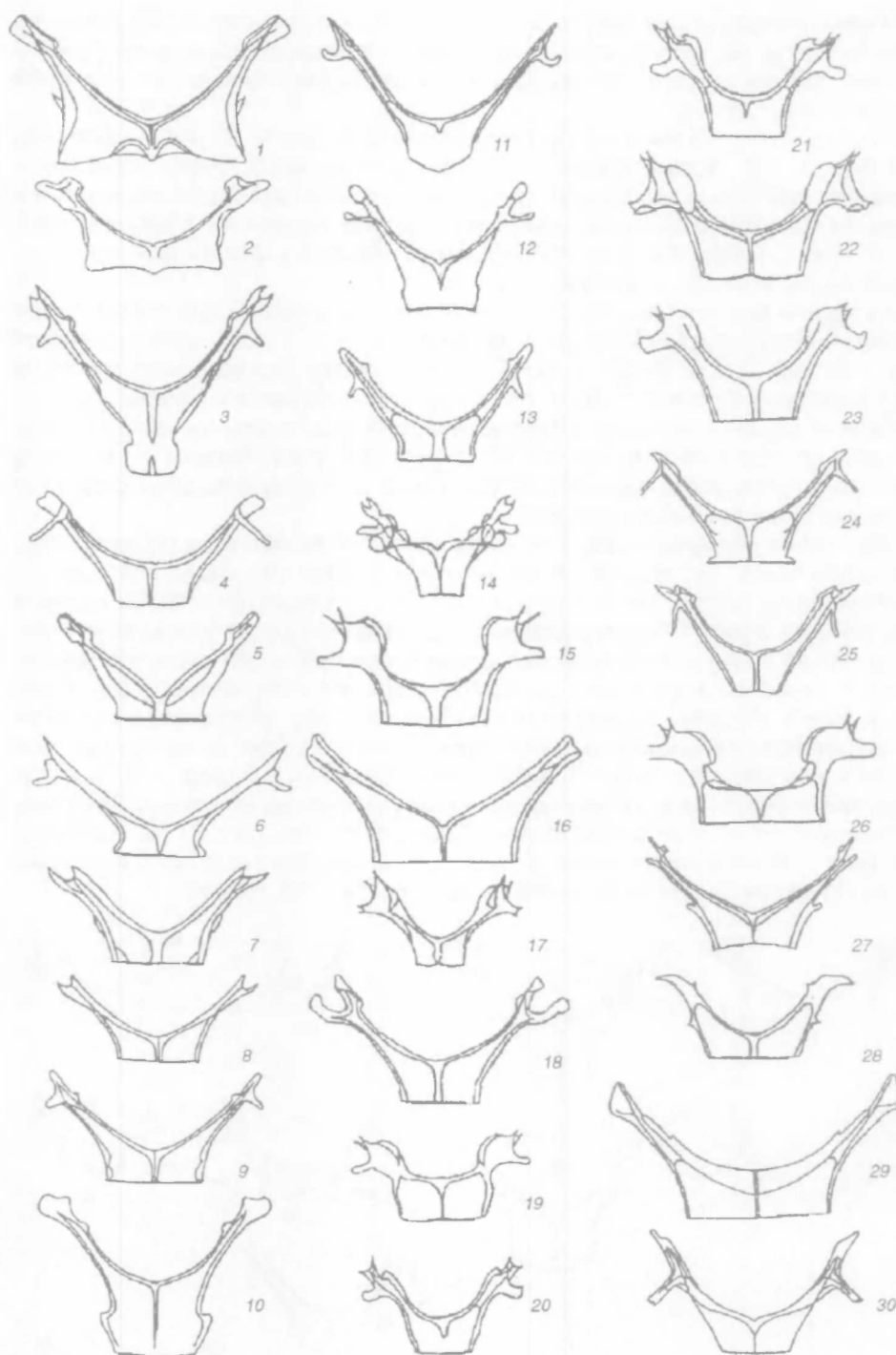


Рис. 2. Метендостернит *Chrysomelinae* вентрально:

1 – *Timarcha tenebriosa moravica* Bech.; 2 – *Metallotimarcha corynthia* Fm.; 3 – *Leptinotarsa decemlineata* Say.; 4 – *Ambrostoma 4-impressum* Motsch.; 5 – *Crosita altaica* Gebl.; 6 – *Gnathomela* sp.; 7 – *Chrysolina nigrovittata* Ball.; 8 – *Chrysolina porphyrea* Fald.; 9 – *Chrysolina nikolskii* Jcbs.; 10 – *Chrysolina graminis* L.; 11 – *Chrysolina coerulans uzbekorum* Bech.; 12 – *Oreina* sp.; 13 – *Colaphus hoelti* Men.; 14 – *Gastrophysa viridula* Deg.; 15 – *Phaedon armoraciae* L.; 16 – *Cyrtonus dufouri* Duf.; 17 – *Hydrothassa marginella* L.; 18 – *Prasocuris phellandrii* L.; 19 – *Plagioderia versicolore* Laich.; 20 – *Chrysomela lapponica* L.; 21 – *Chrysomela vigintipunctata* Scop.; 22 – *Chrysomela populi* L.; 23 – *Linnaeidea aenea* L.; 24 – *Paropsides soriculata* Swartz.; 25 – *Gonioctena viminalis* L.; 26 – *Phratora vitellinae* L.; 27 – *Xenomela* sp.; 28 – *Oreomela* (s. str.) *semenovi* Jcbs.; 29 – *Potaninia assamensis* Baly.; 30 – *Entomoscelis adonidis* Chev.

Фурки *Paropsina* (см. рис. 2, 24) и *Gonioctenina* (см. рис. 2, 25) почти не отличаются между собой; этот факт убеждает в близости данных подтриб. В целом форма фурок *Paropsina* и *Gonioctenina* близка к подтрибе *Chrysolinina*.

Ко второй группе мы отнесли *Chrysomelina* (см. рис. 2, 13–23) и *Phratorina* (см. рис. 2, 26). Форма фурки *Chrysomelina* отличается очень коротким и широким стеблем и короткими, суженными у основания и расширенными к вершине ветвями с многочисленными лопастями на концах. Строение фурки *Phratorina* совершенно не отличается от таковой у *Chrysomelina*, что говорит о близости этих подтриб.

Чрезвычайно отличаются от общего для подтрибы *Chrysomelina* плана строения ветви фурок *Colaphus hoefti* Men. (см. рис. 2, 13) и *Cyrtonus dufouri* Duf. (см. рис. 2, 16). Ветви *C. hoefti* Men. по своей форме ближе к ветвям *Gonioctenina* и *Paropsina*: узкие и длинные, сужающиеся к концам, хорошо заметные следы сухожилий метафуркально-мезофуркальных мышц удалены друг от друга. Форма ветвей *C. dufouri* Duf. очень близка к таковой у представителей подтрибы *Chrysolinina*: узкие, длинные, без следов сухожилий и дополнительных выростов.

На основании сравнительного анализа строения метендостернита *Chrysomelinae* была составлена схема вероятных путей его эволюции (рис. 3). Примитивную фурку *Timarchini* (см. рис. 3, 1) можно считать предковой формой для фурок *Chrysomelina*. Наблюдается тенденция упрощения строения стебля метендостернита: редуцируется вентральный отросток, уменьшается желоб на дорсальной стороне стебля, в результате чего он становится почти плоским. Расширение ветвей к вершине, усложнение строения их концов при сохранении широких ламин привело к появлению фурки типа *Chrysomelini* (см. рис. 3, 9–11). Фурки типа *Chrysolilini* (см. рис. 3, 3, 4) образовались в результате утончения ветвей и увеличения их длины. Длинные, сужающиеся к концам ветви фурок *Gonioctenina* (см. рис. 3, 7), *Paropsina* (см. рис. 3, 8) и *Entomoscelina* (см. рис. 3, 5, 6) свидетельствуют в пользу их происхождения от фурки, похожей на таковую типа *Chrysolilini*.

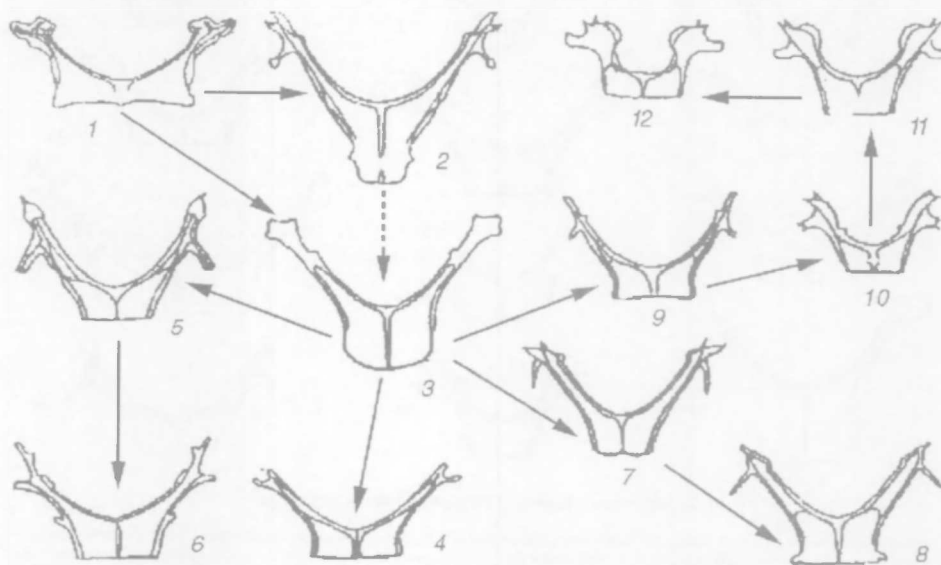


Рис. 3. Вероятные пути эволюции метендостернита рассмотренных родов *Chrysomelinae* (пунктиром отмечена менее вероятная связь):

1 – *Timarcha tenebricosa moravica* Bech.; 2 – *Leptinotarsa decemlineata* Say.; 3 – *Chrysolina graminis* L., 4 – *Chrysolina porphyrea* Fald.; 5 – *Entomoscelis adonidis* Chev.; 6 – *Xenomela* sp.; 7 – *Gonioctena viminalis* L.; 8 – *Paropsides soriculata* Swartz.; 9 – *Colaphus hoefti* Men.; 10 – *Hydrothassa marginella* L.; 11 – *Chrysomela vigintipunctata* Scop.; 12 – *Phratora vitellinae* L.

Схема, составленная нами на основе сравнительного анализа фурук *Chrysomelinae*, заметно отличается от дендрограммы *Daccordi* [3], созданной на основе биогеографического анализа *Chrysomelinae*. Однако наша схема совпадает с системой, разработанной авторами работы [5] на основе хромосомных чисел, и схемой, основанной на анализе хромосомных формул и типов личинок [4]. Таким образом, с большой долей вероятности можно говорить о близости триб *Chrysomelina* и *Phratorina*, так как, кроме похожих метендостернитов, они имеют одинаковое количество хромосом – $n=17$ [5].

О близости *Gonioctenina* и *Paropsina*, помимо наших исследований, свидетельствуют их идентичные хромосомные формулы: $11+X_{yp}$ [4]. Родство *Chrysolinina* и *Entomoscelina* подтверждают близкие хромосомные формулы ($11+X_{yp}$ и $12+X_{yp}$ соответственно), но автор работы [3] не считает эти группы близкородственными. Большинство авторов считают необходимым выделить тимарх в отдельную трибу, что подтверждают и наши исследования метендостернитов. *Doryphorina*, хотя и имеют сходную с *Chrysolinina* хромосомную формулу, все же стоят особняком от остальных подтриб *Chrysolinini*, в этом убеждают их генетические особенности – высокие значения гетерозиготности, генетический полиморфизм [4].

Следовательно, наше предположение относительно филогенетического родства *Chrysomelinae* подтверждается генетически.

Таким образом, можно предположить, что составленная нами схема филогенетического родства близка к действительности, так как большая ее часть подтверждается исследованиями других авторов, использующих иные подходы и методы.

1. Константинов А.С., Лопатин И.К. // Энтомол. обозр. 1987. Т. LXVI. Сер. 2. С. 247.
2. Crowson R. A. // Trans. R. Ent. Soc. London, 1938. 87. P. 397.
3. Daccordi M. // Proceedings of the Third International Symposium on the Chrysomelidae. Beijing, 1992. P. 60.
4. Petitpierre E. // Biology of Chrysomelidae. 1988. P. 131.
5. Petitpierre E., Segarra C. // First International Symposium on the Chrysomelidae. Held in conjunction with the XVII International Congress of Entomology, August 20–25, 1985. Hamburg, 1985. Vol. 3. P. 403.
6. Snodgrass R. E. // Smithsonian Miscellaneous collections. Washington, 1927. Vol. 80. № 1. P. 9.
7. Verma K. K. // Chrysomelidae Biology. Vol. 1. The Classification, Phylogeny and Genetics. Amsterdam, 1996. P. 317.

Поступила в редакцию 26.12.2000.

Нестерова Оксана Львовна – аспирант кафедры зоологии БГУ. Научный руководитель доктор биологических наук, профессор И.К. Лопатин.

УДК 591.9 + 598.2 (476)

В.В. ГРИЧИК

Зоны контакта и интерградации подвидов птиц на территории Беларуси.

2. ОБЩИЕ ХОРОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ОТНОШЕНИЯ СЕВЕРНЫХ И ЮЖНЫХ ФОРМ

Analysis of contact and intergradation zones of bird subspecies in the territory of Belarus reveals 3 major types of their orientation: 1) western – eastern (3–4 species); 2) northern – southern (at least 12 species); 3) south-western–north-eastern (2 species). The paper presents characteristics of phenotype patterns and landscape connections in species of the first group.

Целью работы является анализ хорологических характеристик зон контакта и интерградации подвидов птиц в пределах территории Беларуси с позиций современных представлений о ландшафтогенезе и фауногенезе Европы. Материал и методика исследований охарактеризованы в первой части публикации [1].

Современные представления об истории фауны Средней и Восточной Европы в общих чертах сформировались уже к середине XX ст. [2–6 и др.]. Нет недостатка и в реконструкциях процессов возникновения и становления внутривидовых форм; особенно обширный материал по этим вопросам содержат таксономические ревизии изменчивости политипических видов (напр., [7–10] и др.). Однако в региональном аспекте эти процессы пока не обобщены, поэтому представляет интерес комплексная оценка роли фауногенеза в представлении локальной картины современных ареалов внутривидовых форм.

Резюмируя сказанное ранее [1], можно констатировать, что на территории Беларуси установлено присутствие таксономически дифференцированных популяций не менее чем у 23 политипических видов только из числа гнездящихся (т. е. не считая пролетных и зимующих). Это даже несколько больше, чем на территории смежной Польши [11], площадь которой в 1,5 раза превышает площадь Беларуси. Систематизируя этот материал, мы не сочли возможным использовать информацию лишь по двум видам – серой куропатке, ареалы форм которой трактуются слишком противоречиво, и кулику-сороке, данные по которому пока не документированы необходимым коллекционным материалом. В итоге были выявлены следующие закономерности.

I. Ориентация проходящих по территории Беларуси зон контакта или интерградации ряда подвидов в определенной мере совпадает. Это утверждение с уверенностью можно подтвердить на примере не менее 15 видов, причем с хорологической точки зрения их можно разделить на три группы:

1. Виды, у которых таксономически разграничиваются популяции северной и южной частей территории Беларуси (желтая трясогузка, варакушка, тростниковая овсянка, возможно, серый сорокопут).

2. Виды, у которых границы зон интерградации либо контакта подвидов ориентированы в направлении с севера на юг (отчасти с отклонением к юго-западу или юго-востоку), отделяя популяции западной части Беларуси от более восточных (канюк, глухарь, зимородок, трехпалый дятел, поползень, обыкновенная овсянка, менее явно – зеленый дятел, галка, сорока, возможно, тетеревиный). В большинстве случаев граница подвидов проходит приблизительно по долготе западных границ Минской области, у некоторых (зимородок, обыкновенная овсянка) смещена на 150 – 200 км к востоку либо (трехпалый дятел, поползень) отклоняется к востоку в южной части Беларуси.

3. Виды, у которых граница зон контакта подвидов ориентирована в направлении юг – северо-восток и отделяет лишь популяции, не выходящие за пределы Гомельской и Могилевской областей (хохлатый жаворонок, серый сорокопут, возможно, также варакушка).

II. Некоторые виды, хотя и представлены на территории Беларуси одним подвидом, в части популяций проявляют некоторые признаки других подвидов, ареалы которых лежат за пределами республики. При этом реальная картина изменчивости может выражаться в двух вариантах.

1. В популяции, в целом относящейся к одному подвиду, отмечается присутствие отдельных особей, фенотипически соответствующих диагнозу другого подвида (возможно, мигрирующих из его границ в рамках дисперсии). В этой ситуации можно говорить лишь о намечающихся в таких популяциях признаках интерградации подвидов вследствие некоторого потока генов (большой пестрый дятел, малый пестрый дятел, хохлатая синица).

2. По мере приближения к ареалу соседнего подвида у большей части популяции начинают проявляться отдельные «переходные» признаки, ка-

сающиеся размеров или тональности окраски; картина изменчивости в этих случаях приобретает характер клины (рябчик, белоспинный дятел, весничка).

Объяснение этим закономерностям следует искать, очевидно, исходя из двух групп факторов: во-первых, экологических связей тех или иных форм в первую очередь с определенными типами ландшафтов и, во-вторых, истории регионального фауногенеза, событий последних геологических эпох – голоцена и верхнего плейстоцена, начиная от времени Рисс-Вюрмского межледниковья и последовавшего за ним последнего, Вюрмского, оледенения, после которого вслед за отступающей к северу границей ледника на территории средней полосы Восточной Европы происходило изменение климатических условий, определявшее смену зональных и интразональных ландшафтных комплексов. Именно в голоцене происходило формирование современных ареалов практически всех контактирующих на территории Беларуси подвидов.

Учитывая очевидную связь фауногенетических процессов с глобальными изменениями ландшафтов в антропогене, можно отметить следующее.

1. Три вида, разные подвиды которых населяют северную и южную половины Беларуси (желтая трясогузка, варакушка, тростниковая овсянка), приурочены к интразональным ландшафтам (болота, поймы, берега водоемов).

2. Типичные лесные и экотонально-лесные виды в перечне составляют 14 видов, причем у всех их границы контакта подвидов в той или иной мере ориентированы в меридиональном направлении.

3. Для обоих подвидов, ограниченных юго-востоком Беларуси (*Galerida cristata tenuirostris*, *Lanius excubitor homeyeri*), характерна приуроченность к открытым или пересеченным сухим ландшафтам остепненного облика.

Особенно интересным представляется выявление специфики ландшафтно-биотопической приуроченности подвидов одного вида в зонах их контакта. Однако и каждый установленный факт отсутствия такой специфики представляет определенный интерес и требует интерпретации. Кроме того, сама картина распределения фенотипов, наблюдаемая в зонах контакта подвидов, может, на наш взгляд, дать ценную информацию для понимания причин ее формирования.

В свете сказанного представляется необходимым более подробно рассмотреть ряд конкретных ситуаций каждого из названных в данной работе хронологических типов.

Зоны контакта северных и южных форм

Для двух случаев этой группы объективная картина в региональном масштабе нами выяснена достаточно объективно.

Желтая трясогузка (*Motacilla flava* L.). Два подвида этого вида, гнездящиеся в Беларуси, распространены симпатрично. Типовая средневропейская форма *M. f. flava* L., 1758 гнездится по всей территории; ее ареал на север простирается до Балтийского моря и Ленинградской области. Североевропейский подвид *M. f. thunbergi* Billb., 1828 распространен на юг до широты г. Минска [12].

Специфика биотопических отношений в обширной зоне перекрытия гнездовых ареалов этих двух форм создает своеобразную ситуацию, не позволяющую трактовать эту зону в качестве переходной в общепринятом смысле. Дело в том, что в ряде регионов совместного обитания этих подвидов отмечены факты их биотопического викариата – полного либо частичного [12–14]. Особенно явственно викариат проявляется в ландшафтах верховых болот, на которых гнездятся большей частью особи фенотипа *M. f. thunbergi*. При этом речные поймы и луга в тех же районах бывают заселены *M. f. flava*. Подобная ситуация могла бы свидетельствовать в пользу

видовой обособленности этих форм, если бы нашлись доказательства отсутствия либо крайней ограниченности их гибридизации. Решение этого вопроса прямым наблюдением невозможно из-за отсутствия отличий между самками двух названных подвидов, так как их диагностика основана на особенностях окраски оперения взрослых самцов.

Для оценки уровня гибридизации *M. f. flava* и *M. f. thunbergi* нами принят сравнительный анализ дискретного полиморфизма выборок *M. f. thunbergi* из двух частей ареала – из зоны, населенной «чистыми» популяциями этой формы, и из зоны симпатричного обитания с *M. f. flava*. Часть результатов представлена в табл. 1. Перечисленные признаки в разной степени характерны для двух подвидов: три первых характеризуют *M. f. flava*, два последних свойственны *M. f. thunbergi*. Обращает внимание явно большая частота встречаемости трех первых признаков в симпатричных с *M. f. flava* популяциях *M. f. thunbergi*. Поскольку в общей картине феноекографии полиморфизма желтых трясогузок не прослеживаются какие-либо закономерности изменения частоты перечисленных фенотипов в меридиональном направлении, их высокую частоту в симпатричных популяциях *M. f. thunbergi* можно объяснить только устойчивой гибридизацией с *M. f. flava*. Этот вывод свидетельствует о конспецифичности *M. f. flava* и *M. f. thunbergi* и подтверждает трактовку этих форм в качестве подвидов.

Таблица 1

Фенотипический состав популяций *Motacilla flava thunbergi* в разных частях ареала

Признак фенотипа	Частота в выборке, $p \pm Sp$	
	Аллопатричные <i>M. f. flava</i> популяции (Мурманская, Архангельская, Вологодская обл., Карелия), $n = 60$	Симпатричные <i>M. f. flava</i> популяции (Ленинградская, Калужская, Смоленская обл., север Беларуси), $n = 77$
Белая надглазничная полоса		
полная	0,30±0,059	0,53±0,057
частичная	0,17±0,048	0,20±0,046
Белый подбородок	0,36±0,062	0,50±0,057
«Ожерелье» из бурых перьев вокруг зоба	0,54±0,064	0,45±0,057
Вариант В2 в рисунке 5-й пары рулевых перьев (См. [15])	0,60±0,063	0,31±0,053

Тростниковая овсянка (*Emberiza schoeniclus* L.). Для таксономического обозначения тростниковых овсянок, обитающих в Беларуси, разными авторами ([16–21] и др.) использовано не менее пяти подвидовых имен – *E. sch. schoeniclus* L., 1758, *E. sch. tschusii* Reiser, 1898, *E. sch. ukraineae* Zar., 1895, *E. sch. goplanae* Dom., 1918, *E. sch. wotiaorum* Port., 1960. Этот факт, хотя и связан отчасти с разницей концептуальных подходов разных исследователей, все же свидетельствует о достаточно высоком уровне изменчивости данного вида на территории Беларуси.

С целью выяснения локальных особенностей изменчивости вида проведен специальный сбор материалов в ряде районов республики (25 экземпляров), а также исследованы фондовые коллекции Зоологического музея БГУ (60 экземпляров) и Зоологического музея МГУ (12 экземпляров) по этому виду. Для статистической обработки отобранная часть этого материала – взрослые самцы, добытые в гнездовое время, сгруппирована в четыре совокупности выборок. При морфометрическом исследовании измерялись: длина крыла (A), длина хвоста (C), длина клюва от края рамфотеки (R), высота клюва (HR). Рассчитывался хвост-крыловой индекс (C/A). В сравнительном плане оценивались особенности окраски следующих партий оперения (у птиц, собранных в мае – июне): основной окраски спины; рисунка спины; основной окраски надхвостья; окраски и испещренности груди и боков. Морфометрические характеристики исследованных выборок по наиболее значимым признакам представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Морфометрические характеристики популяций тростниковых овсянок
(*Emberiza schoeniclus*) Беларуси (взрослые самцы)**

Область	n	C/A $\bar{x} \pm Sx$	R: $\bar{x} \pm Sx$	HR: $\bar{x} \pm Sx$
Витебская	10	80,25±1,032	7,00±0,141	5,02±0,144
Минская	13	81,00±1,032	7,24±0,165	5,50±0,182
Брестская	18	79,08±0,992	7,55±0,120	5,43±0,141
Гомельская	33	80,82±0,623	7,45±0,135	5,78±0,069

Особенно значимы для диагностики подвидов тростниковой овсянки размер и пропорции клюва. Как видно из табл. 2, именно этот признак дает статистически значимые различия у исследованных популяций. Приведенные цифры в общем укладываются в схему изменчивости вида, представленную Л.А. Портенко [17]. Все популяции, населяющие территорию Беларуси, относятся к так называемой северной группе подвидов, однако на юге и юго-востоке республики у них наблюдается закономерное клинальное увеличение мощности клюва. Отчасти согласуются с этой схемой и закономерности изменения окраски оперения, в частности, отмечается географически аналогичная картина изменения окраски надхвостья (на фоне широкой амплитуды индивидуальных колебаний).

Исходя из сказанного, таксономическая принадлежность популяций юга и юго-востока Беларуси (к югу от линии Пинск – Солигорск – Жлобин) не вызывает сомнений. Эти популяции должны относиться к подвиду *E. sch. ukraineae* Zar., что согласуется с мнением практически всех специалистов, ревидировавших эту группу. Гораздо сложнее ситуация с более северными популяциями. После опубликования сводки «Птицы Советского Союза» [19] в литературе ([20–23] и др.) широко укоренилось представление о принадлежности тростниковых овсянок средней и северной Беларуси к типовому подвиду *E. sch. schoeniclus* L., в такой интерпретации распространенному вплоть до севера Скандинавии. Однако овсянки северной (лесотундровой) части ареала крайне своеобразны – мелкие, чрезвычайно тонкокклювы, темноокрашены, с интенсивно заштрихованными боками и надхвостьем. Эти признаки несвойственны птицам, гнездящимся в Беларуси, хотя экземпляры такого фенотипа встречаются у нас во время пролетов и изредка задерживаются на время гнездования, но не размножаются. Свидетельством этому служит, в частности, экземпляр (самец), добытый нами 17.05.2000 в Березовском районе Брестской области, обладающий всеми названными признаками северных популяций (*A* – 75 мм; *C* – 59; *R* – 9,5; *HR* – 4,8 мм), но явно не участвующий в размножении (размеры семенников 1,3 x 1,2 мм, обилие подкожного жира). (Местные тростниковые овсянки в это время уже насиживали кладки и кормили птенцов.) Еще три самца, добытых в этот же день, имели семенники размером 9,5–9,8x6,5–8,5 мм. Сходные экземпляры имеются и в коллекции Зоологического музея БГУ (из Брестской и Гомельской областей).

Видимо, наличие в коллекциях таких особей, в действительности не относящихся к местным гнездящимся популяциям, и стало отчасти причиной сформировавшегося у некоторых систематиков представления о чрезвычайно широком ареале подобных фенотипов. Поэтому нам представляется более адекватно отражающей ситуацию точка зрения Л.А. Портенко [17, 18], соотносившего имя *E. sch. schoeniclus* только с популяциями северной окраины ареала (в пределах Европы), а промежуточные звенья клины между этой формой и *E. sch. ukraineae* обозначившего самостоятельными именами *E. sch. goplanae* Dom. (западные популяции) и *E. sch. wotiaorum* Port. (восточные популяции). В общем сходная интерпретация, также адекватная реальной картине распределения фенотипов, но с иным номенклатурным решением была предложена Г.П. Дементьевым [24], обозначившим окраин-

ные североευропейские популяции именем *E. sch. septentrionalis* Brehm, 1931, а более южные (переходные к *E. sch. ukraineae*) отнесшим к типовому подвиду.

Можно согласиться с мнением Л.А. Портенко [17], что подвиды тростниковых овсянок, населяющие среднюю полосу и север Европы, являются формами автохтонного формирования, а их морфологические отличия (в первую очередь в размерах и пропорциях клюва) обусловлены различиями в экологии, в частности, особенностями пищи и приемов ее добывания [25]. В пользу этого свидетельствует и клинальный характер изменчивости с широкими переходными зонами между подвидами. Биотопическое разграничение фенотипов в зонах интерградации, подобное таковому у желтых трясогузок, здесь, видимо, отсутствует. Спектр гнездовых биотопов тростниковой овсянки на территории Беларуси чрезвычайно широк – от зарослей тростника по берегам водоемов до мезотрофных участков верховых болот [20, 26].

Фрагментарность опубликованных данных и недостаток коллекционного материала не позволяют сколько-нибудь детально исследовать изменчивость еще двух видов – серого сорокопуга (*Lanius excubitor* L.) и варакушки (*Luscinia svecica* L.) [1], в отношении которых можно говорить о сходной картине распределения внутривидовых форм. Кроме того, к числу таксономически дифференцированных видов, связанных с открытыми и полукрытыми болотными ландшафтами и имеющих сходным образом ориентированные ареалы подвидов, относятся два вида неворобьиных птиц – белая куропатка (*Lagopus lagopus* L.) и золотистая ржанка (*Pluvialis apricaria* L.). Правда, зоны контакта их подвидов отстоят на 200–400 км к северу от границ Беларуси.

Белая куропатка на нашей территории (Витебская область, север Минской и Могилевской областей) представлена подвидом *L. l. rossicus* Sebebr., 1926. Эта форма ограничена средней полосой Восточной Европы, живет на верховых болотах, а в регионе от северной Прибалтики до бассейна нижней Камы замещается типовым подвидом *L. l. lagopus* L., 1758. Гнездящаяся же на верховых болотах севера Беларуси, Прибалтики и северной Германии южная форма золотистой ржанки *P. a. altifrons* Brehm, 1831 к северу от Финского залива сменяется типовой *P. a. apricaria* L., 1758. Правда, реальность подвида *altifrons* в свое время отрицалась на том основании, что его отличия в окраске оперения пластичны и обусловлены гнездованием до завершения предбрачной линьки (хотя реальность самих отличий не ставилась под сомнение) [27]. В настоящее время подвидовой статус *P. a. altifrons* Brehm, 1831 (= *P. a. oreophilus* Meinerzh., 1921) признан многими европейскими систематиками [28, 29]. На восток ареал этой формы простирается, видимо, не далее Ленинградской области.

Таким образом, выделяется группа подвидов (*Lagopus lagopus rossicus*, *Pluvialis apricaria altifrons*, *Motacilla flava thunbergi*, *Emberiza schoeniclus schoeniclus sensu Portenko*, 1928, 1960 = *E. sch. septentrionalis sensu Dementjev*, 1937), обладающих определенным сходством ареалов (север Европы в пределах лесной зоны), схожестью гнездовых биотопов (верховые болота либо болота и заболоченные участки разных типов), но различающихся широтной приуроченностью ареалов и характером контактов с географически викарирующими формами того же вида. В первых двух случаях имеются зоны контакта с более северными формами, населяющими тундру и лесотундру (*L. l. lagopus* и *P. a. apricaria*), в двух других – с более южными, живущими в интразональных ландшафтах (*M. f. flava* и переходными к *E. sch. ukraineae*).

Естественно предположить, что сходства ареалов и ландшафтно-биотопической приуроченности названных форм могут указывать на общ-

ность их происхождения в рамках фауногенеза Средней и Восточной Европы. До сих пор в орнитологической и зоогеографической литературе попыток исследования истории этой группы форм в комплексе, насколько известно, не предпринималось. Авторы же частных таксономических ревизий и филогенетических реконструкций порою приходили к прямо противоположным выводам. Особого анализа, на наш взгляд, заслуживают утверждения о некоторых формах этой группы как мигрировавших из других регионов.

Так, в свое время [30] было высказано предположение о формировании североευропейской формы желтой трясогузки *M. f. thunbergi* в Восточной Азии с ее последующей экспансией на запад. Косвенно эту версию позже поддержал Л.С. Степанян [22, 23], объединив *M. f. thunbergi* с северосибирской *M. f. plexa* Th.-Bangs, 1914 в один подвид. Однако, как уже было показано нами [31], форма *thunbergi* филогенетически далека от комплекса восточно- и северо-сибирских подвидов. Кратко аргументировать это можно:

1) принадлежностью *thunbergi* к европейской группе форм с резко выраженным половым диморфизмом, тогда как сибирские подвиды (в том числе и *plexa*) характеризуются вторичным половым мономорфизмом при некоторых отличиях и в ювенильных нарядах. Это позволяет говорить о независимой эволюции обсуждаемых форм в разных направлениях [9];

2) различными регионами зимовок *thunbergi* и сибирских форм: первой – в Африке, вторых – в Юго-Восточной Азии [32, 33].

Правда, сам характер отношений *thunbergi* и типового подвида в зоне контакта явно свидетельствует в пользу вторичности этого контакта, притом что обе формы относятся к европейской группе подвидов (не только в географическом, но и в филогенетическом смысле). Это дает основание говорить о принадлежности *M. f. flava* и *M. f. thunbergi* к разным волнам экспансии (расселения); интерпретация этого явления будет дана в конце настоящей работы.

Что касается обитающего в Беларуси подвида белой куропатки *L. l. rossicus*, то специалистами-систематиками версий о миграционном происхождении его современного ареала, насколько известно, никогда не высказывалось. Тем более неожиданным прозвучало такое утверждение (без какой-либо аргументации) в контексте попытки реконструкции общей истории авифауны Беларуси. Во избежание недоразумений процитируем его полностью: «...белая куропатка, которая до сих пор обитает на верховых болотах в северной половине Беларуси, пришла сюда не с севера, а с юга. Раньше ее ареал простирался на Украине до побережья Черного моря, где она с наступлением потепления постепенно вымерла. А на севере Европы обитает другой подвид, распространившийся из азиатской тундры. Поэтому подвид белой куропатки в Беларуси (подчеркнуто нами. – В. Г.) является реликтом ледникового периода» [34]. Из цитаты явствует, что речь идет не о виде как таковом, а именно о живущем у нас подвиде белой куропатки.

С данным утверждением никак нельзя согласиться по ряду причин:

1. Поскольку, согласно палеонтологическим данным, дифференциация видов рода *Lagopus* завершилась лишь к среднему плейстоцену [8, 35], а в период последнего оледенения виды этого рода были распространены в числе прочего и в перигляциальных ландшафтах и начиная с раннего голоцена наблюдалось резкое сокращение их ареалов [35], послеледниковое расселение каких-то популяций с территории Сибири на территорию, уже заселенную этим видом, представляется крайне маловероятным. По крайней мере на юге современной территории Беларуси белые куропатки жили и в период максимума Валдайского оледенения.

2. Та куропатка, ареал которой «простирался на Украине до побережья Черного моря» [34], никак не была подвидом *L. l. rossicus*. Во-первых, пото-

му, что, по палеонтологическим данным [36 и др.], она была заметно крупнее современных европейских белых куропаток и, во-вторых, смещения ареалов любых популяций вследствие глобальных изменений климата и ландшафтов, как правило, сопровождаются изменением адаптивных свойств, а следовательно, генетических и фенотипических особенностей этих популяций. В этих условиях сохранение неизменными подвидовых признаков крайне маловероятно.

Гораздо логичнее, на наш взгляд, предположить, что дифференциация *L. l. rossicus* и *L. l. lagopus* происходила в голоцене на основе местных европейских популяций этого вида, широко расселявшихся в Европе сразу после отступления ледника [35]. В пользу этого факта говорит и сравнительно слабый современный уровень дифференцированности этих форм, и отсутствие, по существу, четкой географической границы между ними.

Таким образом, анализ биогеографических, экологических и фенотипических явлений в зонах контакта внутривидовых форм позволяет получить комплекс дополнительных фактов для реконструкции как эволюции тех или иных систематических групп, так и фауногенеза в конкретных регионах.

1. Гричик В. В. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2000. № 2. С. 49.
2. Серебровский П. В. // Животный мир СССР. М.; Л., 1937. Т. 1. С. 124.
3. Он же // Изв. АН СССР. Сер. мат. и ест. наук. 1937. № 4. С. 1185.
4. Станчинский В. В. // Изв. Геогр. ин-та. 1922. Вып. 3. С. 3.
5. Штерман Б. К. // Фауна СССР. Птицы. М.; Л., 1938. Т. 1. Вып. 2.
6. Blondel J. // The EBCC Atlas of European Breeding Birds. London, 1997. P. CXXII–CXXVI.
7. Sachtleben H. // Anz. Orn. Ges. Bayern. 1920. Bd. 1. S. 20.
8. Потапов Р. Л. // Фауна СССР. Птицы. Л., 1985. Т. 3. Вып. 1. С. 1.
9. Ильяшенко Ю. В. // Тез. докл. XVIII Междунар. орнитол. конгресса. М., 1982. С. 166.
10. Kelm H., Eck S. // Zool. Abhandl. Staatl. Mus. Tierk. Dresden, 1986. Bd. 42. № 1. S. 1.
11. Tomialojc L. Ptaki Polski. Warszawa, 1990.
12. Гричик В. В. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1990. № 2. С. 26.
13. Бианки В. Л. // Ежегодник Зоол. музея Импер. Академии наук. 1910. Т. 15. № 1. С. 75.
14. Кумари Э. В. // Орнитология. 1965. Вып. 7. С. 36.
15. Гричик В. В. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1992. № 2. С. 36.
16. Zedlitz O. // J. Ornithol. 1917. Jg. 65. Bd. 2. S. 278.
17. Портенко Л. А. // Ежегодник Зоол. музея АН СССР. 1928. Т. 29. С. 37.
18. Портенко Л. А. Птицы СССР (Определитель по фауне СССР). М.; Л., 1960. Ч. 4.
19. Спангенберг Е. П., Судилковская А. М. Птицы Советского Союза. М., 1954.
- Т. 5.
20. Федюшин А. В., Долбик М. С. Птицы Белоруссии. Мн., 1967.
21. Alex U. // Zool. Abhandl. Staatl. Mus. Tierk. Dresden, 1994. Bd. 48. № 1. S. 139.
22. Степанян Л. С. Состав и распределение птиц фауны СССР. Воробьинообразные. М., 1978.
23. Степанян Л. С. Конспект орнитологической фауны СССР. М., 1990.
24. Деметьев Г. П. Полный определитель птиц СССР. М.; Л., 1937. Т. 4.
25. Штерман Б. К. // Зоол. журнал. 1948. Т. 27. Вып. 3. С. 241.
26. Ivanovsky W., Kuzmenko V. // Ornithol. Mitteil. Jg. 52. H. 6-7. 2000. S. 208.
27. Козлова Е. В. // Фауна СССР: Птицы. М.; Л., 1961. Т. 2. Вып. 1. Ч. 2. С. 98.
28. Wolters M. E. // Bonn. Zool. Beitr. 1974. Bd. 25. № 4. S. 42.
29. Howard R., More A. A complete Checklist of the Birds of the World. London, 1994.
30. Svensson S. // Fagelvarld. 1963. 22. P. 161.
31. Гричик В. В. // Материалы 10-й Всесоюз. орнитол. конф. Мн., 1991. Ч. 1. С. 64.
32. Лебедева М. И. // Орнитология. М., 1968. Вып. 9. С. 270.
33. McClure H. E. Migration and survival of the birds of Asia. Bangkok, 1974.
34. Никифоров М. Е. // Тез. докл. 8-й Зоол. науч. конф. Мн., 1999. С. 7.
35. Tyrberth T. // Cour. Forsch. Inst. Senckenberg. 1995. 181. P. 275.
36. Марисова И. В. // Орнитология. М., 1974. Вып. 11. С. 334.

Поступила в редакцию 27.12.2000.

Гричик Василий Витальевич – кандидат биологических наук, доцент кафедры общей экологии БГУ.



УДК 911.9:712.25

В.В. БАЖЕНОВ

ЗНАЧЕНИЕ И МЕСТО КУЛЬТУРНОГО НАСЛЕДИЯ В НАЦИОНАЛЬНОЙ СИСТЕМЕ ТУРИСТСКО-ЭКСКУРСИОННОГО ОБСЛУЖИВАНИЯ

The article is devoted to the problem of analyzing of signification and place of the cultural heritage in the system of tourist and excursion service. The author works out of definition of "cultural heritage". The author also characterized 7 main functions of heritage and their role in tourism in Belarus.

Понятие "культурное наследие" имеет много трактовок. В Конвенции ЮНЕСКО по охране культурного наследия под данным понятием понимаются, во-первых, памятники (произведения архитектуры, монументальной скульптуры и живописи, элементы или структуры археологического характера, надписи, пещерные жилища и др.), во-вторых, ансамбли (группы изолированных или объединенных строений, архитектура), в-третьих, достопримечательные места (дело рук человека или совместные творения человека и природы, а также зоны, включающие археологические достопримечательные места), представляющие выдающуюся универсальную ценность с точки зрения истории, искусства или науки [1].

Существует также определение, принятое Европейским парламентом: "Культурное наследие означает движимое и недвижимое наследие (музеи и коллекции, библиотеки и архивы, включая фотографические, кинематографические и звуковые архивы), археологическое и подводное наследие и культурный ландшафт (сочетание культурных и природных ландшафтов)" [2].

В.А. Квартальнов считает, что культурное наследие составляют "произведения художников, архитекторов, писателей, ученых, мастеров народного творчества – совокупность ценностей, дающих смысл существованию человека" [3].

Из приведенных определений следует, что ни одно из них, по нашему мнению, полностью не охватывает все то, что следует считать культурным наследием. Например, определение, данное ЮНЕСКО, затрагивает лишь материальные объекты. Лишь в определении, принятом Европейским парламентом, упоминается (косвенно) о важнейшем компоненте культурного наследия – территории (культурный ландшафт). Принимая это во внимание, мы в дальнейшем будем понимать под культурным наследием все множество материальных объектов исторического прошлого (архитектурные памятники, археологические предметы, литературные источники, предметы труда, быта и т. д.) в совокупности и взаимосвязи с нематериальными памятниками истории (традиционные народные праздники, язык различных этнографических групп, литературные и музыкальные произведения, исторические события и т. д.), расположенные на культурно-исторической территории, включающей культурный ландшафт.

Наследие позволяет идентифицировать тот или иной народ, народность, этнографическую группу. Иначе говоря, о существовании народа можно вести речь лишь при наличии культурного наследия. Для каждого народа характерно свое, индивидуальное сочетание культурных особенностей: языка, традиций, умений, навыков. Совокупность всего этого в историческом ракурсе и образует неповторимый комплекс объектов культурного наследия. Одна из основных задач народа – сохранение национального богатства, заключенного в наследии. Если исчезнет наследие, народ, или нация, потеряет материальную и духовную связь со своим историческим прошлым, что приведет в первую очередь к потере самобытности, а затем к исчезновению народа как такового. В этом выражается *идентифицирующее значение* культурного наследия.

С развитием общества, накоплением знаний произошло расширение значений культурного наследия. К идентифицирующему значению можно добавить *воспитательное и образовательное*. Под *образовательным значением* наследия следует понимать накопление обществом знаний, созданных технологий, которые можно использовать в жизни данного народа.

Культурное наследие занимает ведущее место в патриотическом воспитании молодежи. Памятники истории, наследие знаменитых людей, традиции позволяют молодому поколению почувствовать самобытность своего народа. Таким образом, культурное наследие помогает государственным органам в развитии национальной идеи, патриотизма, т. е. имеет воспитательное значение. Нравственное воспитание молодежи – одна из важнейших задач государства. Культурное наследие оказывает огромное влияние на мировоззрение подрастающего поколения. Эффективность этого влияния во многом зависит от государственной политики в области культурного наследия. Уделяет ли государство должное внимание сохранению культурного наследия? Как происходит освоение культурного наследия страны? Как пропагандируется национальная идея, национальные традиции в государственных образовательных учреждениях? Ответы на эти вопросы показывают, должным ли образом осуществляется политика государства в этой области. Кроме патриотического воспитания, наследие играет важную роль в эстетическом воспитании молодежи. В результате культурное наследие в целом способствует воспитанию всесторонне развитой личности.

Одним из значений культурного наследия является *экономическое*. Конечно, это значение не главное, но тем не менее в условиях нестабильной экономической ситуации культурное наследие может приносить доход государству. Впрочем, эффективность экономического использования культурного наследия во многом зависит от государства. Экономическое значение культурного наследия проявляется в создании рабочих мест в секторе культурного наследия; создании условий для привлечения туристов и потенциальных инвесторов в регион; развитии индустрии туризма и отдыха; в использовании созданной туристской инфраструктуры и т. д.

Позитивным отличием культурного туризма от массового является то, что первый не оказывает негативного воздействия на окружающую среду, расширяет временные рамки туристского сезона, что приводит к увеличению дохода от туристско-экскурсионной деятельности.

“С точки зрения культурного наследия экономика может быть понята как ценность, порождаемая объектом культурного наследия или действиями, предпринимаемыми при сохранении, взятыми как часть процесса распределения” [4].

Экономически эффективным может стать туристское освоение потенциала культурного наследия. Однако такая деятельность в нашем государстве сдерживается неразвитостью туристской инфраструктуры, плохим состоянием культурно-исторических объектов, отсутствием законодательной базы для развития экскурсионного туризма, ухудшением экономического

положения населения. Перспективным ресурсом для усиления экономической эффективности использования культурного наследия может стать создание специальных территориальных образований с большим потенциалом культурного наследия. В зависимости от целей создания это могут быть уникальные исторические территории, либо туристские территории, либо национальные культурно-исторические парки. Основной задачей этих территориальных образований должно стать сохранение культурного наследия и использование его для экономического развития территории. Пути освоения наследия могут быть различными: использование в туристских целях (экскурсионный туризм, этнографический туризм, научный туризм и т. д.); освоение и активное внедрение древних экологически чистых производств, развитие кустарных ремесел.

С экономическим тесно связано *функциональное значение* культурного наследия, которое включает непрерывность (сохранение) первоначального использования или введение совместимого со старой функцией нового использования здания или достопримечательного места. Непрерывность традиционных функций усиливает значимость достопримечательного места так, как этого никогда не сделают пояснительные экспонаты. Правильное использование будет способствовать лучшему сохранению памятников, а неподходящее, адаптивное использование может вызвать ухудшение состояния объекта, нежелательные изменения в нем и даже его разрушение.

Культурное наследие может иметь и *экологическое значение*. Основной формой реализации экологической ценности культурного наследия может стать оптимизация среды обитания людей (природной и социокультурной сфер), воссоздание традиционного уклада жизни. На наш взгляд, периодическое обращение человека к такому образу жизни позволило бы ему стабилизировать свое психологическое состояние, обогатить внутренний мир. Окружающая среда является одновременно и основой подлинности культуры, и умственной и духовной опорой гармоничной жизни. С момента осознания всей важности взаимоотношений и взаимозависимости между средой, созданной руками человека и природной окружающей средой, вопрос о необходимости сохранения культурного наследия приобрел первостепенное значение во многих странах мира. Существует крайняя необходимость в должной охране не только отдельных объектов наследия, но и в выработке действенных механизмов гармоничного контроля над тем, что их окружает.

Объекты культурного наследия часто имеют *политическое значение*, которое связано с определенными событиями, происходившими в данном месте, или с историей памятников, имеющими отношения к району, где они расположены, или к стране. Эти события могут оказать влияние на современную значимость объектов настолько, насколько они соответствуют современному политическому курсу. Политическое значение объектов культурного наследия может способствовать их финансовой поддержке, а также привлечь внимание общественности к сохранению и охране памятника.

Названные особенности культурного наследия можно разделить по отношению к сохранению наследия: те, для которых это является приоритетным направлением, и на те, для которых его освоение, использование является ведущим. К первым следует отнести идентифицирующую, воспитательную, экологическую функции, ко вторым – образовательную, экономическую, политическую. По мнению автора, приоритетным направлением должно стать в первую очередь сохранение культурного наследия, а лишь затем его рациональное освоение с образовательной, воспитательной, экологической целями, можно стремиться и к получению дохода.

Хотелось бы отметить необходимость принятия комплексной государственной программы в этой сфере деятельности. Культурное наследие выступает как общее достояние всех людей, всего человечества. Однако таковым оно может быть лишь при условии сохранения.

Для того чтобы определить место культурного наследия в комплексе туристско-экскурсионного обслуживания, следует четко представлять все связи системы культурное наследие – туризм. Связи в данной системе могут быть как положительными, так и отрицательными.

Рассмотрим взаимосвязь между культурным наследием и туризмом. Следует отметить, что определить доминирующий элемент в данной системе трудно. Это объясняется следующими причинами. С одной стороны, культурное наследие существовало и будет существовать вне зависимости от степени взаимодействия с подсистемой туризм. В то же время такой вид туризма как экскурсионный невозможно представить без культурного наследия. Эти аргументы свидетельствуют в пользу того, что доминантой является наследие. С другой стороны, влияние туризма на культурное наследие тоже неоспоримо, причем воздействие как положительное, так и отрицательное. К первому следует отнести: создание новых рабочих мест в сфере культурного наследия; увеличение доходов; повышение уровня жизни населения; выделение части прибыли на охранные и реставрационные мероприятия; возрождение промыслов, традиций, фольклора; оживление местной культурной жизни; ко второму – загрязнение окружающей среды; нанесение ущерба объектам наследия; превращение искусства и традиций в предмет купли-продажи.

Представляется важным достичь определенного равновесия в системе для того, чтобы взаимодействие приносило пользу обеим подсистемам. Еще в 1981 г. в Манильской декларации по мировому туризму констатировалось: "Экономические доходы не являются единственной целью туризма. Туризм должен улучшать качество жизни местного населения, не вступая в противоречие с местной культурой" [5]. Необходимо установить баланс между развитием туризма с целью координирования этих усилий во взаимных интересах. А. Стирлинг, генеральный директор Национального английского треста, предложил следующие практические рекомендации для объектов культурного наследия:

1. Необходимо разработать всесторонние планы туризма в качестве предварительного условия для развития любого туристского потенциала.

2. Основной принцип любого плана развития туризма – сохранение культурного наследия.

3. Значительная часть доходов от туризма должна идти на цели сохранения населения как на государственном уровне, так и на местном.

4. При выборе направления развития туризма должны учитываться долгосрочные интересы местного населения.

5. Программы обучения должны привлекать туристов и способствовать развитию у них чувства уважения и понимания местного образа жизни, культуры, истории и религии.

6. Строительство новых зданий, мест отдыха, дорог – атрибутов туризма – должно быть сведено к минимуму.

Республика Беларусь располагает значительным экскурсионным потенциалом. По оценке БелНИИПградостроительства, "на территории Беларуси учтено свыше 13 тысяч памятников истории и культуры... По оценкам БелНИИПградостроительства, в экскурсионном туризме можно использовать около 1,8 тысяч объектов, однако в настоящее время в экскурсионный показ включены менее 1/3 всех объектов". Низкая эффективность использования объектов культурного наследия во время проводимых исследований объясняется такими причинами, как "некоторые из них нереставрированы, отсутствуют подъездные пути и благоустройство окружающей территории, ряд памятников используются в хозяйственных целях" [6].

В настоящее время к проблемам того периода, которые не исчезли, а даже усилились, добавились современные, связанные с экономической ситуацией в стране. Это, во-первых, снижение интереса к экскурсиям, так как

у людей на первый план выходят другие проблемы. Так, например, по данным анкетного исследования рабочих и служащих СНГ, туризм из группы первичных потребностей вытеснен на 6–7-е место в жизненных ориентациях потребителя. Во-вторых, с распадом СССР наблюдается упадок экскурсионного туризма, что выражается в уменьшении тематики экскурсий, количества экскурсантов, экскурсоводов. Эту проблему можно рассмотреть на примере региональных отделений “Беларустуриста” в Гродно, Слониме, Лиде. В гродненском отделении в 1987 г. предполагалось 59 экскурсий, в 1999 г. – 16, в Слонимском – 29 и 8, в Лидском – 30 и 7 соответственно. Многие экскурсионные маршруты исчезли из-за возникновения границы между Литвой и Беларусью (“Дорога Чюрлениса”, “Тракай – каменная симфония Литвы”), как потерявшие свою актуальность (“Продовольственная программа в действии”, “Колхоз “Прогресс” – передовое хозяйство области”). Не проводятся многие экскурсии на производство, в Гродно – все, в Слониме – две, в Лиде – одна. Однако были прекращены интереснейшие, по мнению автора, экскурсии (“Литературный Гродно”, “В гости к зеленому другу”, “Озеро Свитязь – уникальный памятник природы”). В целом в последнее время стали преобладать архитектурные экскурсии и уменьшилось число военно-исторических и производственных экскурсий. Данную проблему необходимо решать на нескольких уровнях. На правительственном уровне – проблему обмена туристами и восстановления всех прежних культурных связей (например, упрощение визовых формальностей для школьников). На уровне вузов необходимо решить проблему подготовки кадров. В-третьих, низкая эффективность использования объектов культурного наследия в туристско-экскурсионном обслуживании кроется в том, что используются лишь одиночные объекты (в частности, памятники истории и культуры). Наследие же представляет собой историко-культурную территорию, обладающую особой ценностью для мира, страны, региона, где культурно-исторические объекты в различных проявлениях составляют единый комплекс.

Одним из возможных способов повышения эффективности туристского использования культурного наследия может стать создание территориальных образований, представляющих собой целостную экономическую структуру. Деятельность этих территориальных структур должна быть направлена на сохранение, возрождение, туристское освоение памятников и их естественной среды, воссоздание традиционного природопользования, циклов обыденной жизни и всего бытового уклада с одновременным органическим сочетанием с современными хозяйственными и социальными процессами. Экономическая деятельность в данном случае является важной частью комплексного процесса, включающего сохранение и использование туристско-рекреационного потенциала культурного наследия.

Важным моментом, определяющим место культурного наследия в национальной системе туристско-экскурсионного обслуживания, является отношение государственных органов к исследуемому явлению. Как уже говорилось ранее, культурное наследие в туристской деятельности реализуется в виде экскурсионного туризма. Поэтому рассмотрим отношение государственных органов управления к этому виду туризма. На многих научно-практических конференциях, семинарах, посвященных развитию туризма в Республике Беларусь, государственные чиновники часто обращают внимание на экскурсионный потенциал нашего государства, декларируют необходимость его эффективного использования. Однако в Законе о туризме отсутствует статья об экскурсионном туризме, нет определения экскурсии. Поэтому необходимо создание законодательной базы для развития исследуемого вида туризма, в которой должна быть определена организация, ответственная за методическое обслуживание экскурсионной деятельности, введение стандартов. Закон должен включать механизм государственных

гарантий предприятиям, занимающимся развитием экскурсионного туризма на территории Республики Беларусь, а также понятийный аппарат этого вида туризма.

Экскурсионный туризм является специфическим средством духовного обогащения личности, эстетического наслаждения, экологического просвещения, патриотического воспитания молодежи. Поэтому необходимо принятие комплексной государственной программы по туристскому освоению культурного наследия, создание законодательной базы для использования в туристском секторе и сохранение всего богатства национального наследия.

1. Conventions and Recommendations of UNESCO concerning the protection of the cultural heritage. Paris, 1985. P. 52.
2. Council of the European Union. Texts concerning culture at European Union level. Supplement № 1 (1993–1997) to the first edition. Luxembourg, 1998. P. 195.
3. Квартальнов В. А. Туризм, экскурсии, обмены: современная практика. М., 1993. С. 76.
4. Сборник руководящих документов по управлению местами, являющимися всемирным культурным наследием. М., 1996. С. 28.
5. Материалы Всемирной конференции по туризму. Мадрид, 1981. С. 23.
6. Пирожник И. И. Основы географии туризма и экскурсионного обслуживания. Мн., 1985. С. 53, 55.

Поступила в редакцию 17.01.2001

Баженое Владимир Викторович – аспирант кафедры экономической географии зарубежных стран БГУ. Научный руководитель кандидат географических наук, доцент кафедры экономической географии зарубежных стран БГУ Т. А. Федоровцова.

УДК 910.2:911.3 (476.4)

Г. В. РИДЕВСКИЙ

ЭКОНОМИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА УСТОЙЧИВОСТИ РАЗВИТИЯ МОГИЛЕВСКОЙ ОБЛАСТИ

This article gives an account of methodology economic-geographical rating of sustainable regional development when the level of social welfare of population is taken as an indicator. The results of research can be used for a complex rating of sustainable development of other regions of the country and other states bordering on Belarus. The received information on problems of regional development can become a basis of organization of complex regional monitoring and regional policy.

Одной из важнейших задач географии в свете реализации концепции устойчивого развития является экономико-географическая оценка устойчивости развития географических систем [1–4 и др.], т. е. комплексная социально-эколого-экономическая оценка, основанная на методологии современной социально-экономической географии.

Поскольку природно-общественные геосистемы – это комплексные образования, состоящие из трех главных подсистем – природы, населения и хозяйства [5], оценка их устойчивости должна сводиться к оценке устойчивости их экономического, демографического и экологического развития. Названные показатели отражают качество среды обитания человека в самом широком ее значении как среды природной, социальной и экономической [6]. Качество окружающей среды, рассмотренное с позиций его воздействия на здоровье людей, отражает условия жизни населения. В силу этого представляется, что комплексным индикатором развития любой природно-общественной территориальной системы является уровень социального благополучия проживающего в ней населения. Этот показатель отражает условия жизни населения, в том числе качество, уровень и уклад жизни. Однако главными показателями социального благополучия являются показатели

Под экологическим развитием системы в данной работе понимается изменение природной среды в процессе природопользования и саморазвития.

качества и уровня жизни, которые и определяют уклад и образ жизни населения.

Качество жизни можно определить как возможность человека удовлетворять свои потребности. Уровень жизни отражает степень удовлетворения потребностей населения и может исчисляться в натуральном или стоимостном выражении.

Таблица 1

Схема агрегирования индекса социального благополучия

Индекс уровня социального благополучия				
Индекс качества жизни населения			Индекс уровня жизни населения	
Индекс устойчивости экономического развития	Индекс устойчивости демографического развития	Индекс устойчивости экологического развития		
1. Индекс устойчивости первичного сектора экономики	1. Индекс обеспеченности трудовыми ресурсами	1. Индекс ресурсопотребления	Индекс объема розничного товарооборота на душу населения	Индекс структуры розничного товарооборота
2. Индекс устойчивости вторичного сектора экономики	2. Индекс регрессивности (прогрессивности) возрастной структуры населения	2. Индекс антропогенной трансформации природных ландшафтов		
3. Индекс устойчивости третичного сектора экономики	3. Индекс снижения численности населения	3. Индекс загрязнения природной среды		

Примечания:

1. Индекс ресурсопотребления рассчитан как среднее арифметическое пяти показателей-индексов: безвозвратного ресурсопотребления, затрат воды на разбавление стоков, истощения подземных вод, потребления первичной биопродукции и обеспеченности возобновимыми ресурсами кислорода.

2. Индекс трансформации природных ландшафтов рассчитан как среднее арифметическое трех показателей-индексов: хозяйственной освоенности территории, мелиоративной трансформации ландшафтов, эродированности почв сельскохозяйственных земель.

3. Для расчета индекса загрязнения природной среды применялись пять показателей-индексов: загрязнения поверхностных вод, загрязнения подземных вод, загрязнения почвенного покрова, загрязнения атмосферного воздуха, радиоактивного загрязнения природной среды. Индекс загрязнения природной среды рассчитан как сумма пяти перечисленных показателей, деленная на четыре.

4. Агрегированные индексы устойчивости экономического, демографического, экологического развития и индекс уровня жизни населения рассчитаны как среднее арифметическое соответствующих показателей.

5. Частные индексы, использованные для расчета индексов устойчивости экономического и демографического развития, а также уровня жизни населения, рассчитаны относительно общепринятых критических показателей [7]. Частные индексы устойчивости экологического развития рассчитаны относительно показателей стран Европейского Союза [8].

Индекс уровня социального благополучия как комплексный индикатор регионального развития рассчитан по 21 частному показателю схемы, показанной в табл. 1. Выбор показателей определялся на основе двух принципов – “необходимо” и “достаточно” – и репрезентативности тех или иных показателей. Оценка качества жизни населения произведена с учетом совокупных коэффициентов корреляции индексов устойчивости экономического, демографического и экологического развития и с применением частных коэффициентов корреляции названных индексов с индексом здоровья населения по следующей формуле:

$$I_{\text{юк}} = K_1 \cdot I_{\text{уэкр}} + K_2 \cdot I_{\text{удр}} - K_3 \cdot I_{\text{узр}}, \quad (1)$$

где $I_{\text{юк}}$ – индекс качества жизни, $I_{\text{уэкр}}$ – устойчивость экономического развития, $I_{\text{удр}}$ – устойчивость демографического развития, $I_{\text{узр}}$ – устойчивость экологического развития, K_1 – эмпирический коэффициент, учитывающий влияние экономической обстановки на здоровье населения (0,278 – для Мо-

гилевской области), K_2 – эмпирический коэффициент, учитывающий влияние демографической обстановки на здоровье населения (0,697), K_3 – эмпирический коэффициент, учитывающий влияние экологической обстановки на здоровье населения (0,025). Индекс здоровья населения административных районов Могилевской области был рассчитан на основе общей смертности населения, так как смертность, согласно Ф.Ф. Эрисману [9], является наиболее достоверным показателем здоровья населения и имеет достоверную положительную ранговую корреляцию с устойчивостью экономического и демографического развития и отрицательную достоверную корреляцию с устойчивостью экологического развития.

Множественная корреляция индексов качества и уровня жизни населения районов Могилевской области с показателями здоровья населения позволила получить формулу для расчета уровня социального благополучия:

$$I_{cb} = K_1 \cdot I_{жжн} + K_2 \cdot I_{узн}, \quad (2)$$

где $I_{жжн}$ – индекс качества жизни населения, $I_{узн}$ – индекс уровня жизни населения, K_1 – эмпирический коэффициент влияния качества жизни на здоровье населения (0,706 – для Могилевской области), K_2 – эмпирический коэффициент влияния уровня жизни населения на здоровье населения (0,294).

В целом Могилевская область является устойчивым регионом экономического и экологического развития и проблемным регионом по устойчивости демографического развития, качеству и уровню жизни, уровню социального благополучия населения (табл. 2). Динамика качества и уровня жизни, уровня социального благополучия (устойчивости регионального развития) населения Могилевской области в 1990–1999 гг. отражена в табл. 3.

Таблица 2

**Основные показатели
развития административных районов Могилевской области в 1999 г.**

Районы	Индекс					
	устойчивости экономического развития	устойчивости демографического развития	устойчивости экологического развития	качества жизни населения	уровня жизни населения	социального благополучия
Белыничский	0,436	0,667	0,411	0,576	0,606	0,585
Бобрыйский	1,430	1,121	1,362	1,145	0,760	1,032
Быховский	0,529	0,663	0,491	0,597	0,644	0,611
Глусский	0,480	0,665	0,414	0,587	0,649	0,607
Горечский	0,510	0,948	0,768	0,784	0,686	0,755
Дрибинский	0,433	0,619	0,394	0,541	0,627	0,566
Кировский	0,502	0,743	0,423	0,647	0,642	0,646
Климовичский	0,913	0,832	0,463	0,822	0,707	0,788
Кличевский	0,358	0,720	0,286	0,595	0,576	0,589
Костюковичский	0,754	0,895	0,590	0,819	0,659	0,772
Краснопольский	0,421	0,798	0,556	0,659	0,650	0,656
Кричевский	1,032	0,855	0,735	0,865	0,855	0,862
Круглянский	0,452	0,838	0,510	0,697	0,625	0,676
Могилевский	1,526	1,187	1,726	1,208	0,964	1,136
Мстиславский	0,478	0,784	0,660	0,662	0,609	0,646
Осиповичский	0,878	0,880	0,495	0,845	0,655	0,789
Славгородский	0,501	0,841	0,583	0,710	0,653	0,693
Хотимский	0,434	0,820	0,468	0,681	0,648	0,671
Чавусский	0,472	0,635	0,484	0,562	0,632	0,583
Чериковский	0,521	0,860	0,556	0,730	0,688	0,718
Шкловский	0,549	0,727	0,503	0,647	0,597	0,632
Могилевская область	1,099	0,954	0,632	0,954	0,813	0,913

Примечание. Критический уровень индексов устойчивости экономического и демографического развития, качества и уровня жизни населения, уровня социального благополучия имеют значения менее 1,000. Критический уровень устойчивости экологического развития имеет значения более 1,000.

Высокая ранговая корреляция уровня социального благополучия населения Могилевской области с другими показателями позволяет считать уровень социального благополучия комплексным показателем устойчивости регионального развития (табл. 4).

Таблица 3

Индексы качества жизни, уровня жизни и уровня социального благополучия

Индексы	1990 г.	1991 г.	1992 г.	1993 г.	1994 г.	1995 г.	1996 г.	1997 г.	1998 г.	1999 г.
Качество жизни населения	1,187	1,116	1,049	0,979	0,915	0,856	0,867	0,888	0,934	0,954
Уровень жизни населения	1,272	1,155	0,928	0,811	0,710	0,625	0,716	0,808	0,845	0,813
Уровень социального благополучия	1,212	1,127	1,011	0,930	0,855	0,788	0,821	0,864	0,908	0,913

Таблица 4

Ранговая корреляция уровня социального благополучия населения административных районов Могилевской области с показателями регионального развития, здоровья населения и уровнем урбанизации

Индексы	Уровень социального благополучия	
	Коэффициент корреляции	Коэффициент детерминации
Устойчивость экономического развития	0,766	0,587
Устойчивость демографического развития	0,943	0,889
Устойчивость экологического развития	- 0,767	0,588
Уровень здоровья населения	0,855	0,731
Уровень урбанизации	0,890	0,792
Качество жизни населения	0,995	0,990
Уровень жизни населения	0,851	0,724

Примечание. Достоверное значение коэффициента ранговой корреляции Спирмена 0,56 при $P = 0,99$ для $v=19$ [10].

Предложенная методика экономико-географической оценки устойчивости развития региона, апробированная на примере Могилевской области, может рассматриваться как один из возможных вариантов решения этой важной научной задачи. Результаты исследования могут использоваться для комплексной оценки устойчивости развития других регионов страны и сопредельных государств. Полученная информация о проблемах регионального развития – основа организации комплексного регионального мониторинга и региональной политики.

1. Голубев Г. Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. 1998. № 4. С. 61.
2. Котляков В. М., Трофимов А. М., Селиверстов Ю. П. и др. // Изв. РАН. Сер. геогр. 1998. № 1. С. 36.
3. Швецов А. А. // Природные ресурсы. 1999. № 2. С. 59.
4. Atkinson G., Hamilton K. // Environment (USA). 1996. Vol. 38. № 7. P. 16.
5. Матрусов Н. Д. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. 1993. № 1. С. 30.
6. Райх Е. Л. // Окружающая среда и здоровье человека. М., 1979. С. 8.
7. Национальная стратегия устойчивого развития Республики Беларусь. Мн., 1997.
8. Романова Э. П., Куракова Л. И., Ермаков Ю. Г. Природные ресурсы мира М., 1993.
9. Жумагулова Г. Н. // Социально-экономическая география в Казахстане. Алма-Ата, 1990. С. 115.
10. Чертко Н. К. Математические методы в физической географии. Мн., 1987.

Поступила в редакцию 13.02.2001

Ридевский Геннадий Владимирович – старший преподаватель кафедры географии и охраны природы МГУ им. А. А. Кулешова.

УДК 622.35:622.85 + 504.06

М. Г. ЯСОВЕЕВ, Ю. А. ГЛЕДКО

ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ МИКАШЕВИЧСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНОГО КАМНЯ

In the article geoecological (environmental geology) problems of development Mikashevichy's occurrence of building materials are discussed. Is shown antropogenic influence on various components of natural enviroment.

Геоэкологические проблемы, возникшие в процессе эксплуатации крупнейшего в республике предприятия по добыче и переработке гранитного сырья, связаны преимущественно с техногенным изменением геологиче-

ской среды (ГС). Под ГС понимается часть геологического пространства в границах литосферы, характеризующаяся конкретными геологическими условиями, горными породами, подземными водами, тектонической обстановкой, геологическими процессами, рельефом и другими элементами. Увеличение техногенного воздействия на ГС сопровождается неизбежным истощением ее ресурсного потенциала, а также поступлением в ее пределы большого объема загрязняющих отходов, что приводит в конечном итоге к снижению устойчивости ГС. Устойчивость ГС – это способность сопротивляться внешним воздействиям без перехода в новое качество, т. е. без проявления нежелательных эколого-геологических процессов [1].

Месторождение строительного камня расположено в 2 км западнее г. п. Микашевичи. Размеры карьера составляют 1,5×1,3 км, глубина более 120 м, проектная мощность 7,5 млн м³ щебня в год. Дальнейшее развитие предприятия предусматривает увеличение площади отработки до 1,7×2,5 км и глубины до 210 м, расчетный срок функционирования составляет примерно 60 лет. Добываемое полезное ископаемое представлено диоритами, гранодиоритами, гранитами. Общая площадь в границах подсчета запасов месторождения составляет 382 га.

1. Характеристика геоэкологических проблем. В процессе работы предприятия возникают геоэкологические проблемы, которые, если не принимать соответствующих мер, могут привести к необратимым изменениям во всех компонентах природной среды как на примыкающей к месторождению территории, так и в регионе Полесья в целом. Проблемы связаны со строительством и разработкой карьера, вещественным составом добываемых в карьере пород, а также с поступлением в карьер подземных минерализованных вод хлоридного состава.

Геоэкологические ситуации, возникшие в районе месторождения, можно разделить на несколько групп: 1) изменения рельефа; 2) нарушения гидро-геологических и гидрологических условий; 3) преобразования состояния и свойств горных пород; 4) нарушения гидро- и геодинамического равновесия в зоне действия карьера.

1.1. Изменения земной поверхности. В результате многолетней добычи камня образовалась огромная выемка глубиной более 120 м. Породы вскрыши складировались в отвалы, высота которых уже достигает 20 м, общий объем 3,5 млн т, площадь около 315 га. Почвенно-растительный слой, используемый в дальнейшем для рекультивации обработанных участков, снимается и размещается на свободных непродуктивных площадях. Отвалы образовали крупные положительные формы рельефа с максимальной высотой 140 м, отрицательно воздействующие на общую экологическую обстановку.

Значительная техногенная нагрузка на ГС возникает под влиянием элементов строительной индустрии: создается новая сложная городская инфраструктура г. п. Микашевичи, увеличивается население, расширяются границы, осваиваются новые сельскохозяйственные земли, происходит вырубка лесов, строятся дороги, сооружены канал и речной порт. Выполнение работ технологического цикла создает сильное шумовое загрязнение.

1.2. Гидрогеологические и гидрологические проблемы. Разработка месторождения ведется с постоянным водоотливом, вызвавшим снижение уровня подземных вод (УПВ) и изменение водного режима на прилегающих территориях. Значительный по площади и глубине карьер создает понижение УПВ почти всех водоносных горизонтов, развитых в геологическом разрезе, что влечет за собой иссушение почвы и грунтов на прилегающей территории, высыхание лесов, ухудшение использования сельскохозяйственных земель. Понижение уровня грунтовых вод (УГВ) на 2–8 м привело к исчезновению (пересыханию) двух малых рек на территории месторождения.

Водопритоки в карьер из подземных вод составляют в среднем 43,4 тыс. м³/сут, в периоды ливневых осадков значительно больше – 426,8 тыс. м³/сут. Максимальный карьерный водоотлив, нередко превышающий 60 тыс. м³/сут, существенным образом изменил гидродинамические параметры всех водоносных горизонтов, повлек за собой преобразования химического состава подземных и карьерных вод и в целом дестабилизировал гидрогеологические условия района.

Грунтовые воды залегают на глубине от поверхности до 2,1 м в зависимости от рельефа местности. Водоотлив из карьера существенно изменил естественные условия водоносного горизонта, образовавшаяся воронка депрессии снизила уровни на расстоянии 1050 м от карьера на 3,5 м (1981 г.). В конце 1998 г. на расстоянии 2 км от карьера УГВ понизился на 11 м, а на расстоянии 3 км – на 2 м.

Основной водоприток в карьер происходит из рыхлых отложений вскрыши и кристаллических пород полезной толщи. В зоне разработки зафиксирован контакт двух водоносных горизонтов с различными водопроводимостями. Анализ материалов водоотлива из карьера показал, что водоприток увеличивается за счет ливневых осадков и талых вод (в 4–8 раз по сравнению с постоянным). Частичное временное подтопление дна карьера на 5–7 см влияет на соблюдение технологии отработки и транспортировки полезного ископаемого и может сказаться на проведении буровзрывных работ. Поскольку массовые взрывы в карьере следуют с интервалом 5–7 сут, за это время ливневые воды должны быть удалены за пределы карьера.

В 6 км восточнее площади отработки протекает р. Случь. Из других постоянных водотоков на режим ведения водоотлива из карьера могут оказать влияние р. Волхва и магистральные мелиоративные каналы Вальчувка и Ситницкий.

Большое влияние на гидрогеологическую и гидрологическую обстановку района и непосредственно месторождения в настоящее время оказывает хвостохранилище, служащее для отстаивания, осветления и накопления воды перед сбросом в гидросеть, а также при повторном использовании ее в системе оборотного водоснабжения. Песчаная обваловка хвостохранилища способствует фильтрации в водоносный комплекс четвертичных отложений. Количество сточных вод, сбрасываемых из хвостохранилища, зависит от объема карьерного водоотлива и максимально может достигать 62 тыс. м³/сут. Средняя величина сброса составляет 24 тыс. м³/сут.

Карьерные воды характеризуются следующим составом (средние концентрации, мг/л): взвешенные вещества – 26,6 (ПДК–15,0), хлориды – 2075,4 (ПДК–1800,0), сульфаты – 322,8 (ПДК–370,0), сухой остаток – 3801,0 (ПДК–3400,0), нефтепродукты – 0,97 (ПДК–0,3), железо – 0,86 (ПДК–0,5), цинк – 0,076 (ПДК–0,01), никель – 0,002 (ПДК–0,01), медь – 0,002 (ПДК–0,004). Стоки сбрасываются в хвостохранилище, откуда попадают в Ситницкий канал. Карьерный водоотлив составляет основной объем стоков, сбрасываемых в водотоки (остальные промстоки составляют менее 1 % по отношению к величине карьерного водоотлива), и поэтому загрязнение хвостохранилища и соответственно общее загрязнение поверхностных и подземных вод определяется составом природных вод карьера. Сбрасываемая в Ситницкий канал вода хвостохранилища по отдельным показателям качества имеет превышение установленных для спецводопользования ПДК (по сухому остатку – в 1,1 раза, по содержанию хлоридов – в 1,2 раза). В целом за период с 1981 г. изменение химического состава карьерных вод по отдельным элементам и соединениям составило (мг/л): хлоридов 1831,7–3308,6; сульфатов 299,5–401,0; сухого остатка 3070,0–5923,6; железа 0,12–3,0; цинка 0,06–0,168; никеля 0,02–0,04 (т. е. содержание химических элементов увеличилось в 1,5–2 раза).

Результатом сброса сточных вод в Ситницкий канал явилось загрязнение вод канала от места выпуска стоков до устья (4 км). По каналу сточные воды поступают в р. Припять, которая является водотоком рыбохозяйственного значения первой категории.

Таким образом, разработка карьера сопряжена не только с применением специальной технологии горных работ, но и с необходимостью проведения мероприятий по водопонижению с использованием дренажных траншей и скважин, а также применения открытого принудительного водоотлива.

1.3. *Эколого-геохимические проблемы.* Важной экологической проблемой является снижение негативного воздействия так называемой "нулевой" фракции (отсева) на природную среду. На конец 1998 г. объем отсева, скопившегося на площадях ГП "Гранит", составил 2,3 млн т. Химический состав преобладающих в разрезе гранитов, диоритов, гранодиоритов и других пород, добываемых в карьере, помимо основного породообразующего соединения SiO_2 (от 48 до 78 %) представлен и другими компонентами (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , TiO_2 , CaO и т. д.). Кроме макроэлементов, в горных породах содержится большое количество микроэлементов [2].

Образовавшиеся в присущих большим глубинам физико-химических и термобарических условиях устойчивые изоморфные соединения перемещаются в зону гипергенеза, становятся неустойчивыми и распадаются. В зоне гипергенеза горные породы подвергаются комплексному (физическому, химическому и биологическому) воздействию и образуют продукты выветривания, отличающиеся по составу от исходных пород. В первую очередь мигрируют одновалентные (Na^+ , K^+ , Li^+) и двухвалентные (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}) катионы, более затруднена миграция трех- и четырехвалентных. Наиболее крепкими связями в кристаллической решетке и соответственно механической прочностью обладают соединения высоковалентных катионов (Si^{4+} , W^{6+} и др.).

Учитывая преобладающую окислительную обстановку, присущую почвенным растворам описываемой территории, и миграционную способность породообразующих химических элементов, можно предположить накопление в поверхностных отложениях большого количества Ba, Sr, Zn, Cr, Pb, Zr, Fe, Mn, Ti, Al. Возможно также активное биогенное накопление Zr, Ba, Mn, Zn, Cu. Таким образом, в районе действия ГП "Гранит" в результате накопления соединений металлов в пойменных отложениях, которые являются геохимическими барьерами, возникают техногенные геохимические аномалии.

В районе исследований развиты преимущественно подзолистые почвы с характерной окислительной обстановкой среды, которые отличаются повышенной реакционной способностью к воздействию техногенных загрязнителей. В итоге степень растворения и поглощения многих химических элементов повышается и, следовательно, увеличивается их токсичность. В условиях миграции и накопления химических элементов значительную роль играет и геоморфологический фактор – в большинстве типов почв пониженных элементов рельефа содержание тяжелых металлов возрастает по сравнению с содержанием последних на приподнятых участках. Помимо горизонтальной миграции соединения металлов могут перемещаться в более глубокие горизонты в процессе вертикальной инфильтрации атмосферных осадков и поверхностных вод, что также влечет загрязнение водоемов и речных систем, питание которых на 40–50 % происходит за счет подземного стока.

1.4. *Гипотеза формирования повышенной минерализации карьерных вод.* В последние годы функционирование предприятия связано еще с одной важной геоэкологической проблемой – поступлением в карьер минерализованных хлоридных вод.

Особенности геолого-тектонического развития Припятского прогиба и Микашевичского горста предполагают возможность прилегания солесодержащих отложений верхнедевонского возраста к Микашевичско-Житковичскому разлому. Это прилегание может быть непосредственным, если горст сформировался позднее галогенных пород, или осуществляться через толщу прибрежных глинистых образований в случае формирования горста одновременно с образованием галогенных пород. Возможны и оба варианта. Независимо от характера прилегания галогенных пород к разлому в течение десятков миллионов лет происходила диффузия растворенных солей из галогенной толщи и слабоводоносных горизонтов, слагающих Припятский прогиб, в подземные воды трещиноватой зоны Микашевичского горста, в частности в зону Микашевичско-Житковичского горста. Естественная гидродинамическая активизация зоны распространения повышенной минерализации (зона замедленного водообмена) могла происходить в пермское и триасовое время, когда рассматриваемая территория находилась на высоких абсолютных отметках, а также в антропогене в период формирования палеоврезов речных долин, достигающих 100 м и более. В первом случае верхняя граница зоны минерализованных вод понижается, а во втором – повышается. В обоих случаях возникающие гидродинамические процессы способствуют площадному "выравниванию" минерализации подземных вод зоны замедленного водообмена по направлению от Припятского бассейна к Микашевичскому горсту. Следовательно, повышенная минерализация трещинных вод Микашевичского горста распространена повсеместно и зависимость ее изменения от глубины та же, что и зависимость минерализации подземных вод (поровых растворов) от глубины для осадочных пород Припятского бассейна.

Понижение уровня подземных вод как следствие производимых горных работ (в зоне карьера до 120 м) привело к существенному нарушению естественной гидродинамической обстановки и формированию обширной депрессионной воронки, которая затронула территорию Микашевичского горста и Припятского бассейна. В нарушенных гидродинамических условиях значительно активизировались процессы фильтрации подземных вод зон активного, замедленного и, возможно, квазизастойного водообмена. Для зоны замедленного водообмена является характерным усиление вертикальной (восходящей) фильтрации на территории, прилегающей к карьере (центральная часть депрессионной воронки), и горизонтальной фильтрации (по направлению к карьере) на периферии депрессионной воронки. В обоих случаях будет отмечаться увеличение притока минерализованных подземных вод в карьер. В нарушенных условиях произошла гидрогеологическая активизация ранее гидродинамически уравновешенных зон повышенной водопроницаемости: тектонических разломов, участков повышенной трещиноватости кристаллического фундамента, палеоврезов речных долин, гидрогеологических "окон" и т. п. Данное обстоятельство сделало возможным увеличение притока в карьер минерализованных вод девонских и верхнепротерозойских отложений по зонам повышенной проницаемости. С увеличением глубины карьера приток минерализованных вод будет возрастать. Учитывая достаточно большую глубину карьера, не исключена возможность прямого вскрытия верхней части зоны замедленного водообмена подземных вод.

Результирующая (конечная) минерализация карьерных вод формируется в процессе смешения минерализованных подземных вод зоны замедленного водообмена, поступающих в карьер по зонам тектонических нарушений и повышенной трещиноватости кристаллического фундамента и пресных подземных вод зоны активного водообмена, дренируемых карьером. Наибольшую минерализацию (6–8 г/л) и содержание хлора (3765–4665 мг/л) имеют воды из источника на дне карьера, что связано с крупным тектоническим разломом (таблица).

**Химический состав проб вод в районе карьера "Микашевичи"
(по материалам М.Г. Ясовеева, 1998)**

Место отбора пробы	Химический состав, мг/л								Минерализация, г/л	pH
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Fe ₂₊₃	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃		
Выпуск из хвостохранилища	280	9,3	28	98,6	1,25	434	112	244	1,207	7,12
Пруд хвостохранилища	290	10	26	104,2	1,10	477	119	231,8	1,259	7,1
Труба-выпуск в пруд от насосной станции	464	10,8	31,8	117	0,43	803	89	231,8	1,747	7,1
Болото за дамбой хвостохранилища	218	5,3	12,9	28,9	29	245	106	219	0,865	6,1
Зумпф насосной станции в карьере	500	11,5	20,6	107,2	—	828	205	98,8	1,770	7,3
Водосборник в северо-западном углу карьера	52	7,2	17,6	108,2	—	115,9	189	129,4	0,630	7,3
Ручей выше водосборника в северо-западном углу карьера	43,8	3,1	15,6	102,2	—	111,8	143,1	125,7	0,545	7,8
Источник из подошвы палеоген-неогеновых отложений	200	3,6	26,1	154,3	—	519,7	130,6	61	1,095	6,8
Источник на дне карьера из разломной зоны вблизи насосной станции	860	15	26,1	96,2	—	1343	326,6	58,6	2,726	6,4
	2300	24,6	49,2	189,4	—	3765	259,4	151,3	6,739	5,5
	2830	30	60,8	235,5	—	4665	309	129,6	8,259	5,5
	1050	15	31,6	137,3	—	1737	207,5	115,9	3,295	8,1

2. Предложения по минимизации геоэкологических последствий эксплуатации ГП "Гранит". Разработан комплекс мероприятий, направленных на уменьшение минерализации карьерных вод и снижение негативного влияния их сброса в хвостохранилище и Ситницкий канал на природные экосистемы (поверхностные, подземные и болотные воды, почвы и грунты, растительные сообщества и др.). Среди них наиболее важными являются: искусственная деминерализация карьерных вод; разбавление минерализованных карьерных вод пресными; magazинирование минерализованных карьерных вод в подземных водоносных горизонтах; сброс и magazинирование минерализованных карьерных вод в хвостохранилище; хозяйственное использование минерализованных вод; уменьшение притока минерализованных вод в карьер.

Кроме того, при разработке обводненных месторождений в условиях водопонижения необходимо применять технологии, обеспечивающие предупреждение загрязнения карьерных вод как при ведении горных работ, так и при сбросе этих вод в гидрографическую сеть района. При выборе варианта технологической схемы ведения горных работ и водоотлива должен учитываться прогноз возможных изменений водного режима в прилегающих районах в процессе ведения горных работ и после полной отработки месторождения. В качестве наиболее эффективных технических мероприятий, направленных на создание оптимального водного режима окружающих карьер территорий, рекомендовано устройство оградительных каналов, препятствующих распространению депрессионной воронки.

1. Рудько Г. И. Оценка техногенных изменений геологической среды и вопросы управления контролем техногенеза (на примере Карпатского региона Украины) // Геоэкология. 1999. № 1. С. 15

2. Демидович Л. А. // Бюл. Белорус. горн. академии. 1997. № 1. С. 22.

Поступила в редакцию 04.09.2000.

Ясовеев Марат Гумерович — доктор геолого-минералогических наук, заведующий НИЛ геоэкологических проблем.

Гледко Юлия Александровна — младший научный сотрудник НИЛ геоэкологических проблем БГУ.

**ИНТЕНСИВНОСТЬ РАЗВИТИЯ МЕЖДУНАРОДНОГО ТУРИЗМА В
СТРАНАХ ЦЕНТРАЛЬНОЙ И ВОСТОЧНОЙ ЕВРОПЫ В ПЕРИОД
ЭКОНОМИЧЕСКИХ РЕФОРМ (1990–1998 гг.)**

The aim of this work is the investigation of the market reform influence on the level of social-economic and tourist development of Central Eastern Europe (CEE). The author set himself the task to make a complex social and economic analysis of the market of tourist services at the transitional period in CEE countries. According to this analysis it is possible to single out the main tendencies in the international tourism development in CEE countries in the 90th.

Целью работы является исследование влияния рыночных реформ на уровень социально-экономического и туристского развития стран Центральной и Восточной Европы (ЦВЕ). При этом ставится задача провести комплексный социально-экономический анализ рынка туристских услуг ЦВЕ в переходный период. В результате анализа должны выявиться основные тенденции в развитии международного туризма (МТ) в странах ЦВЕ в 1990-е гг.

В период рыночных преобразований в странах ЦВЕ развитие туристского сектора будет определяться проводимыми правительствами экономическими реформами и приоритетами в социальной сфере. Однако изучение влияния рыночных реформ на уровень развития туристского сектора стран ЦВЕ – одна часть проблемы интенсивности развития МТ в современный период. Поскольку нельзя забывать, что объективной основой функционирования и развития туризма является рекреационный потенциал страны, изучение современного состояния которого в данном регионе выходит за рамки данной работы.

На сегодняшний день в странах ЦВЕ существуют значительные внутри-региональные различия в темпах реформирования экономики и в уровне социально-экономического развития в переходный период, что показывают различные типологии этих стран. Однако при этом они не отражают очевидные диспропорции в развитии МТ. С этой целью актуальна задача типизации стран ЦВЕ по уровню социально-экономического и туристского развития. Путем построения матрицы корреляционных зависимостей между основными социально-экономическими и туристскими показателями с последующей таксономической группировкой стран ЦВЕ, основанной на построении дендрограммы, получены типологии стран ЦВЕ на 1993 и 1996–1997 гг. Исходными статистическими показателями для матрицы являлись: интенсивность прибытий туристов в расчете на тысячу человек местного населения, среднедушевые доходы и расходы на МТ, уровень грамотности взрослого населения и продолжительность жизни, ВВП и его ежегодные темпы роста, среднегодовые темпы инфляции, структура занятости рабочей силы, доля экспорта в объеме импорта и др.

Матрица корреляционных зависимостей выявила ряд социально-экономических факторов, определяющих развитие туристского сектора в ЦВЕ, наиболее важными из которых являются:

- 1) уровень экономического развития и доходы населения, выражающиеся через ВВП на душу населения и его ежегодные темпы роста;
- 2) уровень развития непроизводственной сферы, выражающийся через занятость населения в сфере услуг и его квалификацию;
- 3) уровень человеческого развития, определяемый уровнем грамотности и средней продолжительностью жизни населения страны.

Особенностью современного переходного периода для стран ЦВЕ явилось усиление внутрирегиональных различий в социально-экономическом развитии, увеличение разрыва между лидерами и отстающими странами по основным социально-экономическим показателям. Такой вывод можно сде-

лать, если проанализировать темпы реформирования экономики двух ее основных этапов: 1990–1994 и 1996–1998 гг. Так, в 1993 г. среднедушевой показатель ВВП для групп стран-лидеров (Венгрия, Чешская Республика, Эстония) был в 3 раза выше, чем в отстающих странах (Албания, Молдова, Болгария, Румыния), и составлял 3077 долл. В 1996 г. этот показатель для лидеров (Словения, Хорватия, Венгрия, Чешская Республика) стал более чем в 4 раза выше, чем для слаборазвитых стран региона (Латвия, Литва, Беларусь), и составлял 5148 долл. [1, 2].

Еще более существенны внутрирегиональные диспропорции в туристском развитии. В 1993 г. основные показатели интенсивности развития туристского сектора для стран-лидеров были в 3–5 раз выше, чем в группе отстающих стран. В 1996 г. эти показатели были выше уже в 8–17 раз, а интенсивность прибытий туристов в страны-лидеры была в 70 раз выше, чем в слаборазвитых странах региона (табл. 1, 2).

Таблица 1

**Показатели интенсивности развития международного туризма
в странах ЦВЕ на 1993 г. [5]**

Страна	Прибытие интуристов, тыс. чел.	Интенсивность прибытий интуристов		Поступления от МТ, млн долл	Объем поступлений на 1 жителя, долл.	Расходы на МТ, млн долл.	Объем расходов на 1 жителя, долл.	Сальдо туристского баланса, млн долл
		чел./1000 местного населения	чел./км ²					
Первая группа								
Венгрия	22 804	2235,7	245,2	1181	116	741	73	+440
Чешская Республика	11 500	1116,5	145,9	1558	151	525	51	+1033
Эстония	470	293,8	10,4	50	31	25	16	+25
Всего	34 774	1573,5	160,3	2789	126	1291	58	+1499
Вторая группа								
Беларусь	47	4,6	0,2	31	3	102	10	−400
Украина	685	13,3	1,1	188	4	516	10	−328
Россия	5896	39,9	1,3	1474	10	3695	25	−1239
Всего	6628	31,6	2,6	1693	8	4313	21	−2620
Третья группа								
Литва	324	87,6	5,0	102	28	51	14	+51
Польша	17 000	443,9	54,4	4500	118	181	5	+5834
Словакия	653	123,2	13,3	390	74	262	49	+284
Латвия	75	28,9	1,2	15	6	29	11	−14
Всего	18 052	361,8	36,7	5007	100	523	11	+4484
Четвертая группа								
Албания	45	13,2	1,6	8	2	6	2	+2
Молдова	56	12,7	1,7	2	1	9	2	−7
Болгария	3827	430,0	34,5	307	35	257	29	+116
Румыния	2911	126,6	12,3	197	9	195	9	−35
Всего	6839	172,3	16,6	514	13	467	12	+45
Б. СФРЮ								
СРЮ	77	7,4	0,8	23	2	−	−	−
Словения	624	312,0	31,0	734	367	304	152	+430
Хорватия	1521	316,9	26,9	832	173	298	62	+534
Македония	208	104,0	8,1	13	7	−	−	−
Всего	2430	126,6	11,9	1602	83	602	89	+1388
ЦВЕ	68 723	201,8	17,9	11 605	34	7196	21	+4409
Европа	304 332	395,2	28,3	150 539	196	137 037	178	+13 502
Всего в мире	517 607	93,9	3,9	314 249	57	273 076	50	+41 173

Данная тенденция обусловлена рядом экономических факторов, основными из которых являются: темпы реформирования экономики, последовательность в проведении экономической политики, приоритетное развитие туристского сектора и финансовая поддержка стран Запада. При этом возросла роль экологического фактора в развитии МТ, о чем свидетельствует показатель интенсивности прибытий туристов на единицу площади терри-

тории страны, который увеличился почти во всех странах ЦВЕ. Если в 1993 г. этот показатель для ЦВЕ составлял в среднем 18 чел./км², то в 1996 г. – 22 чел./км². Увеличение экологической нагрузки на территорию особенно заметно в странах, являющихся основными центрами МТ в ЦВЕ: в Словении (в 1,3 раза), Хорватии (в 1,7 раза), Чешской Республике (в 1,5 раза) (см. табл. 1, 2).

Таблица 2

**Показатели интенсивности развития международного туризма
в странах ЦВЕ в 1996 г. [2, 6–14]**

Страна	Прибытие интуристов, тыс. чел.	Интенсивность прибытий туристов		Поступления от МТ, млн долл.	Объем поступлений на 1 жителя, долл.	Расходы на МТ, млн долл.	Объем расходов на 1 жителя, долл.	Сальдо туристского баланса млн долл.
		чел./1000 местного населения	чел./км²					
Первая группа								
Словения	832	416,0	41,0	1230	615	543	272	+687
Хорватия	2649	588,7	46,8	2014	448	515	114	+1499
Венгрия	20 674	2026,9	222,3	2146	220	958	94	+1288
Чешская Республика	17 000	1650,5	215,5	4075	396	2953	287	+1122
Всего	41 155	1524,3	165,0	9565	354	4969	184	+4596
Вторая группа								
Россия	14 587	98,8	8,5	6875	47	10 723	73	–3848
Эстония	600	428,6	13,3	470	339	101	72	+369
Словакия	951	176,1	19,4	673	125	483	89	+190
Польша	19 410	501,6	62,1	8400	217	6240	161	+2160
Всего	35 548	184,0	16,8	16 418	85	17 547	91	–1129
Третья группа								
Албания	56	18,1	1,9	11	4	7	2	+4
Македония	136	68,0	5,3	21	11	26	13	–5
Молдова	33	7,5	1,0	33	8	38	9	–5
Румыния	2834	126,0	11,9	529	24	666	30	–137
Болгария	2795	332,7	25,2	388	46	199	24	+189
Украина	814	15,9	1,4	202	4	250	5	–48
Латвия	97	38,8	1,5	182	108	270	108	–88
Литва	255	68,9	3,9	345	93	270	73	+75
Беларусь	234	22,5	1,1	48	5	97	9	–49
Всего	7254	67,1	5,3	1759	16	1823	17	–64
ЦВЕ	83 957	255,7	21,9	27 742	85	24 339	74	+3403
Европа	348 999	491,8	32,5	219 670	310	208 119	293	+11 551
Всего в мире	594 827	104,3	4,5	435 000	76	377 399	66	+58 201

На основе дендрограммы типологии стран ЦВЕ по уровню социально-экономического и туристского развития в 1996–1997 гг. можно выделить три группы и выявить основные особенности географической структуры МТ.

В первую группу в 1996–1997 гг. вошли наиболее развитые страны ЦВЕ, являющиеся основными центрами туристского спроса и предложения. Это – Венгрия, Чешская Республика, Словения и Хорватия, сохранившие свое лидирующее положение в регионе с 1993 г. (см. табл. 1, 2). Основными факторами, способствовавшими развитию здесь МТ, являются последовательная экономическая политика и стабильная правовая основа, которые позволили создать благоприятный инвестиционный климат для иностранного бизнеса. Особенно большой приток иностранных инвестиций отличает Венгрию, чему способствует проводимая правительством страны политика макроэкономической стабилизации. В Хорватии увеличение показателей интенсивности развития МТ связано с экономическим оздоровлением, первые явные признаки которого (минимальный уровень инфляции и высокая стабильность национальной валюты), по мнению профессора Загребского университета Р. Вукадиновича, были отмечены непосредственно вслед за Дейтонскими соглашениями. Динамичное развитие МТ в Чешской Респуб-

лике связано с успехами в реформировании экономики, высокая оценка которых основана на благополучных макроэкономических показателях 1991–1996 гг. Это – размер ВВП в расчете на душу населения, который в 1996 г. составлял примерно половину от среднего уровня Европейского Союза, стабильность национальной валюты, благоприятный социальный климат, связанный с ростом заработной платы. На фоне политической стабильности все это явилось фактором, обеспечившим приток иностранных инвестиций, по уровню которых в расчете на душу населения (687 долл. в 1996 г.) Чешская Республика вслед за Венгрией и Польшей занимает ведущее положение в Центральной Европе [3].

Для стран этой группы характерны самые высокие в ЦВЕ показатели интенсивности туристских прибытий на тысячу человек местного населения (1500 туристов) и на единицу площади (165 чел./км²), что соответственно в 6 и 7,5 раза выше уровня ЦВЕ. Как и в 1993 г., абсолютным лидером по числу прибывших туристов является Венгрия, которую в 1996 г. посетили почти 25 % туристов, прибывших в ЦВЕ (см. табл. 2).

Доля доходов от МТ в Венгрии, Чешской Республике, Словении и Хорватии составляет почти 35 % от общего объема поступлений в ЦВЕ, или 9,6 млрд долл. Среднедушевой показатель доходов от МТ в этих странах является максимальным в ЦВЕ и равен 345 долл., что в 4 раза выше уровня ЦВЕ. Объем поступлений от МТ здесь почти в 2 раза превышает расходы, что говорит о преимущественном развитии в этих странах активного туризма. Доля расходов на МТ от объема стран ЦВЕ в Венгрии, Чешской Республике, Словении и Хорватии составляет 20,4 %. Однако показатель расходов в расчете на жителя превышает аналогичный по ЦВЕ в 2,5 раза и составляет 184 долл. (см. табл. 2).

Вторую группу в 1996–1997 гг. составляют страны со среднеразвитым уровнем экономики и МТ, которые сохранили свои позиции с 1993 г. (см. табл. 1, 2). Это – Россия, Эстония, Словакия и Польша. Основными факторами интенсивного развития туристского сектора в этих странах являются успехи в реформировании экономики. В Польше это высокие темпы экономического роста и прирост объема иностранных инвестиций, который в 1997 г. во всей Центральной Европе был характерен только для Польши [15]. В Словакии динамичному развитию МТ также способствовал экономический рост, связанный прежде всего с ростом ВВП и снижением инфляции. Увеличение туристской активности местного населения, связанное с ростом расходов на МТ (483 млн долл. в 1996 г. против 262 млн долл. в 1993 г.), является следствием повышения номинальной заработной платы, которая в 1996 г. увеличилась на 13,3 % по сравнению с предыдущим годом [16]. Устойчивый экономический рост в 1995–1996 гг. был характерен и для Эстонии. В первую очередь он был связан с финансовой поддержкой Европейского банка реконструкции и развития и жесткими мерами государственного регулирования. Изменение структуры экономики и введение либерального торгового режима обеспечило рост объема внешней торговли и привлечение иностранного капитала. В Эстонии в 1996 г. на душу населения приходилось 559 долл. иностранных инвестиций [17]. Формирующаяся структура рыночной экономики, расширение слоя предпринимателей стимулируют развитие МТ в России. Однако проблемы развития российского экспорта туристских услуг (быстрая и противоречащая мировой практике ликвидация государственной системы управления туризмом, безлицензионное возникновение в 1989–1993 гг. большого числа децентрализованных туристских предприятий и др.) обеспечили преимущественное развитие пассивного туризма [18].

В 1996 г. страны данной группы посетили более 35 млн туристов, что составило 42 % от числа туристов, посетивших ЦВЕ. Большая часть туристов

посетили Польшу (более 19 млн человек), которая занимает 2-е место в ЦВЕ, и Россию (около 15 млн человек) (см. табл. 2). Во всех странах данной группы по сравнению с 1993 г. в несколько раз возросла интенсивность прибытий туристов, показатели которой, однако, ниже среднего уровня ЦВЕ (см. табл. 2).

Максимальные для ЦВЕ показатели доходов (16,5 млрд долл.) и расходов на МТ (17,5 млрд долл.) и их сбалансированность позволяют выделить данную группу стран как регион активного спроса и предложения туристских услуг. Доля поступлений от МТ в России, Эстонии, Польше и Словакии в 1996 г. составила 59 % от уровня ЦВЕ. По объему доходов, полученных от обслуживания иностранных туристов, абсолютным лидером в регионе является Польша (84 млрд долл., или 30 % от стран ЦВЕ), сохранившая свои позиции с 1993 г. Среднедушевой показатель доходов от МТ в данной группе стран более чем в 1,5 раза выше среднего в регионе и составляет 85 долл. Значительные расходы на МТ (17,6 млрд долл., или 72 % от стран ЦВЕ) свидетельствуют о высокой подвижности населения и активном его участии во внутрирегиональном туристском обмене. Объем расходов в расчете на жителя равен в среднем 90 долл., что в 1,3 раза выше уровня ЦВЕ (см. табл. 2).

Дендрограмма типологии стран ЦВЕ на 1996 г. показывает, что все остальные страны региона (Албания, Молдова, Македония, Румыния, Болгария, Украина, Латвия, Литва и Беларусь) образуют **третью группу** с низким уровнем социально-экономического и туристского развития и не принимают активного участия во внутрирегиональном туристском обмене. Новой тенденцией по сравнению с первой половиной 1990-х гг. является увеличение слаборазвитых стран, в число которых в 1996 г. вошли Литва, Латвия и Беларусь. Более высокие показатели интенсивности развития туристского сектора характерны для Румынии и Болгарии.

Сравнение показателей интенсивности развития туристского сектора слаборазвитых стран с аналогичными показателями высокоразвитых стран региона выявили одну из основных тенденций в географической структуре МТ в 1996–1998 гг. – увеличение разрыва между лидерами и отстающими странами. В 1996 г. страны третьей группы посетили 7,3 млн туристов, что составляет 8,6 % от числа прибывших в ЦВЕ. Это почти в 6 раз меньше числа туристов, посетивших развитые страны региона. Интенсивность прибытий туристов на 1000 человек местного населения в среднем равна 67, что в 22 раза ниже стран-лидеров и в 4 раза ниже уровня ЦВЕ. Интенсивность прибытий туристов в расчете на единицу площади в группе слаборазвитых стран составляет 5 человек. Это в 30 раз ниже группы лидеров и почти в 4 раза ниже уровня ЦВЕ (см. табл. 2).

Доля поступлений от МТ в этих странах в общем региональном объеме составляет 6 % (1,8 млрд долл.), в группе стран-лидеров – 35 %. Самые большие доходы от обслуживания туристов в 1996 г. наблюдались в Румынии (529 млн долл.), самые низкие – в Албании (11 млн долл.). Среднедушевые валютные поступления в данной группе стран в 4 раза ниже доходов группы стран-лидеров и составляют всего 16 долл. Некоторое превышение расходов от МТ над доходами говорит о том, что в этих странах более развит пассивный туризм. Причем география туристских миграций показывает, что основной выездной поток характерен для стран бывшего СССР, между которыми в настоящее время наблюдается интенсивный обмен туристами. В 1996 г. расходы на МТ в изучаемой группе стран составили 1,8 млрд долл. (в группе лидеров – 5), или 7,5 % от объема расходов на МТ в ЦВЕ (см. табл. 2).

Сравнение динамики показателей интенсивности развития туристского сектора в данной группе дает возможность выделить страны с положитель-

ной динамикой МТ и страны, находящиеся в стадии стагнации. К первым относятся Румыния, Латвия, Литва. Ко вторым – Албания, Молдова, Македония, Болгария, Украина и Беларусь.

Анализ интенсивности развития МТ в ЦВЕ в современный период в сравнении с началом 1990-х гг. позволяет сделать ряд выводов:

ЦВЕ отличается резкими внутрирегиональными диспропорциями в уровнях социально-экономического и туристского развития, в связи с чем увеличилось отставание слаборазвитых стран от лидеров. Некоторые страны, считавшиеся в начале 1990-х гг. среднеразвитыми (Беларусь, Украина, Латвия, Литва), во второй половине 1990-х гг. переместились в группу слаборазвитых стран. Свои лидирующие позиции сохранили Венгрия, Чешская Республика, Словения и Хорватия, а также страны со средним уровнем экономического и туристского развития: Россия, Польша и Словакия.

Страны ЦВЕ различаются по динамике развития МТ и по соотношению доходов и расходов на МТ. Исходя из этого, можно выделить три группы:

1. Страны, в которых рост числа туристов явился средством увеличения валютных поступлений. Увеличение расходов на МТ свидетельствует о повышении туристской активности населения этих стран, среди которых:

а) из группы лидеров: Словения, Хорватия, Чешская Республика;

б) вся группа среднеразвитых стран: Россия, Эстония, Словакия, Польша;

в) из группы слаборазвитых стран: Албания и Латвия.

2. Страны, в которых увеличилось число прибывающих туристов и соответственно увеличились валютные поступления. Но при этом сократился выездной поток, что в первую очередь связано с низкими доходами местного населения. В эту группу входят страны, в которых произошло углубление социально-экономического кризиса. Это – Украина и Беларусь.

3. Страны, которые в 1996 г. посетило меньше туристов, чем в 1993 г., но при этом отмечен рост доходов от МТ и увеличение числа выездов за границу местного населения. Основной причиной такой ситуации могло стать повышение цен на туристские услуги за счет улучшения их качества, а также введение транзитных виз и увеличение таможенных пошлин. В эту группу входят:

а) из группы лидеров: Венгрия;

б) из группы слаборазвитых стран: Молдова, Румыния, Литва.

Для Болгарии характерны те же тенденции. Однако заметно снижение туристской активности местного населения в связи с ухудшением уровня жизни.

1. Доклад о развитии человека за 1993 год. Нью-Йорк; Оксфорд, 1993.
2. Доклад о развитии человека за 1998 год. Нью-Йорк; Оксфорд, 1998.
3. Чеклина Т. // Мировая экономика и международные отношения. 1998. № 9. С. 123.
4. Мироненко Н. С. // Автореф. дис. ... д-ра геогр. наук. М., 1987.
5. Yearbook of Tourism Statistics, 1993. Madrid, 1996.
6. Yearbook of Tourism Statistics, 1996. Madrid, 1998.
7. Eastern Europe and the Commonwealth of Independent States, 1997. London, 1994.
8. Статистический ежегодник Республики Молдова, 1996. Кишинев, 1997.
9. Statistical Yearbook of Latvia, 1998. Riga, 1998.
10. Statistical Yearbook of Lithuania, 1999. Vilnius, 1999.
11. Statistical Yearbook of the Czech Republic, 1996. Praha, 1996.
12. Statistical Yearbook of Estonia, 1998. Tallinn, 1998.
13. The Baltic States. Comparative Statistics. Riga, 1997.
14. World Almanac and Book of Facts. New York, 1997.
15. Пекур С. // Мировая экономика и международные отношения. 1998. № 9. С. 120.
16. Бредова В. // Мировая экономика и международные отношения. 1997. № 11. С. 118.
17. Метропольский А. // Мировая экономика и международные отношения. 1998. № 9. С. 140.
18. Игорева Н. // Внешняя торговля. 1994. № 6. С. 38.

Поступила в редакцию 14.03.2001.

Мечковская Ольга Александровна – ассистент кафедры экономической географии зарубежных стран географического факультета БГУ.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ НА СОДЕРЖАНИЕ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В ПОЧВАХ БЕЛАРУСИ

The aim of study was the evaluation of influence of soil acidity level on the content of exchangeable calcium and magnesium. On the base of a number of field experiments with various lime rates was considered that the content of calcium and magnesium is sufficient to plant nutrition. The content of exchangeable magnesium considerably increase with pH growing up to 2,5 cmol(+)/kg on sand-loamy soil and 3,5 cmol(+)/kg loamy soil. The content of exchangeable calcium with pH above 5,0 increase d very slowly and is limited 5 cmol(+)/kg on sand-loamy soil and 6 cmol(+)/kg on loamy soil. The index of sum of exchangeable cations of Cappen-Gilkovic is unsatisfactory for characteristic of providing absorption complex of calcium and magnesium, it is recommended to use their content in a neutrally saline extract.

Кислотность – один из важнейших показателей плодородия почв, оказывающий влияние на непосредственный рост и развитие растений. Считается, что оптимизация реакции среды путем известкования улучшает пищевой режим почв, но изучение данных, опубликованных в литературе, свидетельствует о сложном и неоднозначном действии извести, или уровня кислотности почвы, на содержание того или иного элемента в доступной для растений форме. Многое зависит от особенностей изучаемой почвы, конкретного элемента, от доз и форм извести. Обзор англоязычной литературы показал, что известкование одних почв повышает содержание элементов питания, других – снижает [1]. С одной стороны, известь может способствовать переходу элементов питания в более подвижные формы, что определяло, например, успехи стихийного известкования в Западной Европе в средние века, с другой стороны, улучшение реакции среды развития растений может привести к усиленному выносу конкретного питательного элемента и обеднению почвы.

Внесение извести, как правило, в виде карбоната кальция и реже магния существенно сказывается на содержании именно этих элементов в почвах, поэтому целью наших исследований было изучение влияния разных уровней кислотности после внесения доломитовой муки на содержание обменных (доступных культурным растениям) форм кальция и магния в различных почвах Беларуси. Считается, что содержание обменных Ca и Mg тесно коррелирует с pH, но в условиях оптимизации кислотности большинства пахотных почв Беларуси это перестало быть очевидным. Нами использованы материалы целого ряда полевых и вегетационных экспериментов на различных почвах, проведенных по традиционным методикам. Содержание обменных Ca и Mg определялось методом атомной адсорбции в 1M KCl-вытяжке, а водорастворимых форм – в водной вытяжке. В отдельных опытах нами изучена также активность Ca.

Обеднение почвы Ca и Mg с ростом интенсификации земледелия резко усилилось вследствие их выноса растениями, но главным образом из-за миграции из корнеобитаемого слоя с инфильтрационными водами. Проведенные нами ранее исследования [2] показали, что потери кальция и магния в пересчете на CaCO_3 на территории Беларуси составляют в среднем не менее 200 кг/га в год, а в отдельные годы могут достигать 1 т/га. Практически только известкование способно компенсировать естественные потери оснований из корнеобитаемого слоя почв.

В большинстве случаев кальций в почвах содержится в достаточном количестве для нормального роста растений в доступной для них форме. Недостаток кальция – явление довольно редкое, в частности для почв Беларуси. Отсутствие дефицита Ca как элемента питания растений иллюстрируют результаты проведенных нами вегетационных опытов. Так, внесение Ca в форме хлорида, т. е. почти нейтральной соли, существенно не влияло на урожай зерна ячменя, зеленой массы однолетних трав, соломки и семян

льна на дерново-подзолистой супесчаной сильноокислой почве, а урожай сена клевера и люцерны достоверно снижался (с 30 до 21 и с 23 до 18 г/сосуд), вероятно, под влиянием иона хлора. Внесение же Са в традиционной карбонатной форме существенно увеличивало продуктивность.

Вопрос о критическом уровне обеспеченности почвы обменным кальцием и магнием пока остается открытым для большинства почв и стран. В литературе почти не приводится данных об оптимальных интервалах этих показателей главным образом из-за малой потребности в таких нормативах вследствие преобладания почв с достаточной обеспеченностью подвижным кальцием для питания растений. Для почв ряда стран приводятся уровни обеспеченности, ниже которых наблюдается падение урожаев культур. Так, недостаток Са при содержании менее 2 смоль(+)/кг отмечают для почв Болгарии [3] и Западного Самоа [4]. Для большинства почв относительный оптимум содержания Mg – 10–20 %, Са – 60–80 % от емкости катионного обмена (ЕКО), например в Чехии [5].

В целом данные литературы показывают, что критическое содержание кальция 2–6 смоль(+)/кг в обменной форме встречается редко. Подавляющее большинство почв Беларуси имеет более высокие значения этого показателя. Недостаток магния отмечается чаще, но критические его уровни сильно варьируют в зависимости от почв, применяемых вытяжек и других факторов и чаще оцениваются значениями порядка 20–70 мг/кг, что также существенно меньше содержания обменного магния в большинстве почв Беларуси.

Влияние извести на содержание Са и Mg в почвах очевидно, и в литературе много данных, свидетельствующих об увеличении их содержания с ростом pH почвы, но рамки данной статьи не позволяют провести подробный обзор.

В наших исследованиях на дерново-подзолистой легкосуглинистой почве при pH около 4,9 исходная активность кальция составила 0,13 ммоль/л с колебаниями по деланкам от 0,09 до 0,19 ммоль/л. Она сохранилась примерно на том же уровне и через 3 года, тогда как внесение извести до уровня pH 5,5 повысило активность кальция в 2–3 раза (до 0,39–0,50 ммоль/л), а повышение pH до 6,1 способствовало примерно пятикратному увеличению активности кальция (табл. 1). Несмотря на заметный рост активности кальция, в опыте зафиксировано увеличение значений известкового потенциала, что свидетельствует о повышении энергии, необходимой для замещения водорода на кальций при снижении кислотности почв, и частично объясняет отсутствие существенных изменений в содержании обменного кальция в этом и других опытах.

Таблица 1

Известковый потенциал и активность кальция через три года после внесения извести в дерново-подзолистую легкосуглинистую почву

Вариант опыта	pH – 0,5 pCa			a _{Ca++} , ммоль/л		
	4,9*	5,5	6,1	4,9	5,5	6,1
Контроль	4,08	4,65	5,00	0,20	0,45	0,48
НPK**	3,81	4,69	4,91	0,13	0,44	0,60
ОУ***	3,85	4,56	4,91	0,17	0,41	0,68
НPK + ОУ	3,85	4,57	5,03	0,18	0,41	0,65
НCP ₀₅	0,20			0,14		

Примечание. Здесь и в табл. 2, 3: * – уровни pH, **NPK – уровень применения минеральных удобрений, в среднем N68P80K127, ***ОУ – органические удобрения (12 т/га севооборотной площади).

На дерново-подзолистой супесчаной почве через 2 года после внесения доломитовой муки, несмотря на сильную кислотность (pH 4,0), активность кальция в фоновом варианте была заметно выше (в среднем 0,38 ммоль/л). Вероятно поэтому увеличение активности при известковании было сравни-

тельно меньшим – до 0,51–0,57 ммоль/л при внесении 11,5 т/га доломитовой муки и до 0,40–0,47 при 6,5 т/га. Но в любом случае очевидно, что известкование способствует повышению активности кальция в почвенном растворе дерново-подзолистых почв разного гранулометрического состава независимо от их исходной кислотности.

В Беларуси известкование уже долгие годы осуществляется доломитовой мукой, содержащей около 20 % MgO при 30 % CaO, что существенно сказывается на их содержании в почвах. В наших исследованиях на дерново-подзолистой легкосуглинистой почве Центральной Беларуси уже через год после внесения извести содержание обменного магния резко возросло, тогда как содержание обменного кальция почти не изменилось (табл. 2).

Таблица 2

Влияние извести на содержание обменных кальция и магния при разных системах удобрения через один, три и восемь лет после внесения, мг/кг

Вариант опыта	1989			1991			1996		
	4,9*	5,5	6,1	4,9	5,5	6,1	4,9	5,5	6,1
Обменный кальций, мг/кг									
Контроль	920	820	945	776	695	744	910	900	1043
НРК**	905	835	965	714	731	750	890	858	960
ОУ***	925	885	1035	790	737	842	945	940	1073
НРК + ОУ	925	840	1070	798	732	930	935	965	1078
НСП ₀₅	143			110			103		
Обменный магний, мг/кг									
Контроль	176	231	297	152	188	208	169	198	309
НРК	150	224	282	117	199	212	143	190	303
ОУ	162	248	303	126	196	216	140	213	319
НРК + ОУ	165	270	286	124	185	234	134	219	306
НСП ₀₅	36			22			27		

С течением времени увеличение содержания обменного кальция благодаря известкованию стало статистически значимым (см. табл. 2). В целом за 8 лет эксперимента прирост этого показателя от внесения стандартных (6,5 т/га) и повышенных (12,4 т/га) доз извести составил 97 и 129 мг/кг по сравнению с неизвесткованным блоком, т. е. лишь на 10–15 %.

Содержание обменного магния под влиянием внесения доломитовой муки возросло в 2 раза от полной и в 2,5 раза от повышенной дозы уже через год после внесения и сохранялось примерно на одном уровне в течение всех 8 лет исследований (1988–1996 гг.).

Отмеченный характер влияния уровня кислотности на содержание обменных кальция и магния подтверждается результатами дисперсионного анализа экспериментальных данных. Варьирование содержания кальция в первые годы на 9–13 % было обусловлено дозами извести, на 6–8 % – органическими удобрениями, а 75–80 % общей изменчивости определялось случайными факторами. Лишь к 1996 г. известь стала определять 24 % варьирования, а доля случайных факторов упала до 65 %. По содержанию обменного магния, напротив, во все годы 72–85 % варьирования детерминировалось фактором извести, т. е. внесение доломитовой муки является решающим фактором формирования обеспеченности почв доступным растениям магнием как в данном эксперименте, так и в почвах Беларуси в целом.

На почвах, не отличающихся сильной кислотностью, внесение доломитовой муки, не меняя существенно содержание обменного кальция, значительно увеличивает абсолютное и относительное содержание водорастворимого кальция. Так, его содержание через два года составило 21 мг/кг при pH 5,5 и 30 мг/кг при pH 6,1 против 15 мг/кг при исходном значении pH 4,9. Особо следует подчеркнуть, что во всех вариантах и во все годы исследований этот показатель не опускался ниже 8 мг/кг, что значительно выше

критического уровня в 1 мг/кг, отмечаемого некоторыми авторами [5]. Абсолютное количество водорастворимых форм магния также существенно возрастает (примерно с 6 до 8 и 13 мг/кг), но относительное содержание меняется мало.

На различных почвах характер и степень улучшения свойств почв, в том числе содержания обменных катионов, под влиянием извести существенно различаются. Это обусловлено как свойствами конкретной почвы, дозами и формами мелиоранта, так и неравномерностью распределения извести в почве, что часто встречается в почвах кормовых угодий из-за некачественной заделки и плохого перемешивания извести с почвой.

Наши исследования на дерново-подзолистой сильнокислой супесчаной почве показали (табл. 3), что при невысокой обеспеченности кальцием прирост содержания его обменных форм может быть весьма значительным при хорошей заделке извести в пахотном слое.

Таблица 3

Влияние доз и способов внесения извести на содержание обменных форм кальция в дерново-подзолистой супесчаной почве, мг/кг почвы

Варианты	1994 г.	1994 г., поле 2			1996 г.	
	поле 1	0–10 см	10–20 см	20–30 см	поле 1	поле 2
Обменный кальций, мг/кг						
Контроль	355	355	290	190	435	385
6,5 т/га CaCO ₃ (Ca ₁) под вспашку	400	455	610	200	545	530
Ca ₁ под вспашку и культивацию*	505	585	430	215	605	580
Ca ₁ под культивацию	520	565	305	175	590	550
Ca ₁ поверхностно	420	470	260	190	520	495
11,5 т/га CaCO ₃ (Ca ₂) под вспашку	420	485	670	210	560	520
Ca ₂ под вспашку и культивацию*	615	535	510	235	690	635
Ca ₂ под культивацию	525	610	250	150	600	605
Ca ₂ поверхностно	445	590	280	215	605	540
НСР ₀₅	164	124	125	68	115	128
Обменный магний, мг/кг						
Контроль	98	152	53	37	178	180
6,5 т/га CaCO ₃ (Ca ₁) под вспашку	168	176	268	54	244	228
Ca ₁ под вспашку и культивацию*	224	199	163	52	272	252
Ca ₁ под культивацию	248	236	79	37	276	251
Ca ₁ поверхностно	181	147	60	37	244	235
11,5 т/га CaCO ₃ (Ca ₂) под вспашку	233	187	300	56	259	232
Ca ₂ под вспашку и культивацию*	300	225	216	80	376	241
Ca ₂ под культивацию	251	255	90	44	274	264
Ca ₂ поверхностно	218	202	71	40	310	231
НСР ₀₅	88	76	47	40	40	54

Примечание.* Внесение извести проведено в два приема по 0,5 дозы.

По некоторым данным, в бедной почве известкование способно изменить содержание кальция вглубь до 60 см, не влияя на содержание других макроэлементов [6]. В наших исследованиях уже в слое почвы 20–30 см, не затронутом обработками, существенных изменений в содержании обменного кальция не произошло независимо от доз извести. В слое 0–10 см лишь внесение извести под вспашку дало недостоверный прирост, тогда как в слое 10–20 см достоверное увеличение содержания обменного Ca было именно в вариантах с внесением хотя бы половины дозы под вспашку.

Ограниченность влияния извести на содержание обменного кальция слоем почвы, в который она заделана, естественно, так как на основании радиометрических измерений установлено размытое (диффузное) распределение кальция в почве [7]. При этом происходило как вертикальное нисходящее движение, так и боковое смещение, но средняя скорость передвижения кальция составила лишь 2–3 см/год. Таким образом, более активное взаимодействие кальция с почвенным поглощающим комплексом (ППК) происходит только при хорошем контакте мелиоранта с почвой. Распреде-

ление извести в виде очагов затрудняет взаимодействие кальция с основной массой почвы и приводит к локальной нейтрализации почвенной кислотности.

Внесение доломитовой муки под вспашку способствовало росту содержания обменного магния даже в подпахотном (20–30 см) слое, что говорит о несколько большей миграционной способности Mg по сравнению с Ca. В слое 10–20 см при внесении 11,5 т/га под вспашку зафиксировано 6-кратное увеличение содержания обменного магния и во всех вариантах с внесением хотя бы части извести под вспашку увеличение было достоверным, особенно при большей дозе. Слой 0–10 см, изначально лучше обеспеченный Mg, достоверно обогащался лишь при внесении всей дозы под культивацию. В целом по пахотному слою достоверное (в 2–3 раза) увеличение содержания обменного магния было зафиксировано при высокой дозе доломитовой муки или при внесении стандартной дозы послойно либо под культивацию.

При отсутствии ежегодных обработок почвы доломитовая мука очень медленно взаимодействует с почвой, что показывает и существенное увеличение содержания обменных магния и даже кальция на пятый год исследований (1996 г.) по сравнению с третьим.

В целом данные эксперимента показывают, что с точки зрения обогащения дерново-подзолистых почв сенокосов и пастбищ обменными Ca и Mg наиболее рациональным является внесение доломитовой муки под культивацию в стандартных дозах, так как при этом достигается наибольший удельный прирост содержания этих элементов. Но столь значительное увеличение этих показателей стало возможным лишь благодаря крайне низкой исходной кислотности данной почвы (рН в KCl 4 и ниже). Определение содержания поглощенных оснований в традиционной солянокислой вытяжке показало крайне низкую насыщенность – от 0 (!) до 3 смоль(+)/кг, тогда как внесение извести позволило на третий год достичь в лучших вариантах показателей около 10 смоль(+)/кг почвы. Поскольку полное отсутствие поглощенных почвой кальция и магния в дерново-подзолистых почвах абсурдно с почвоведческой точки зрения (на любой делянке содержание обменных кальция и магния было не менее 2 и 1 смоль(+)/кг соответственно), то классический показатель суммы поглощенных оснований является непригодным для объективной характеристики свойств почвенного поглощающего комплекса не только карбонатных (что общеизвестно), но и сильнокислых почв. А так как показатель 10 смоль(+)/кг почвы превышает общий объем ЕКО для супесчаных почв, то этот показатель малоприменим и для любых почв. Более информативной является оценка степени насыщенности или ненасыщенности почвы основаниями через использование данных нейтрально-солевой вытяжки, т. е. обменных форм.

На слабокислых почвах изменения в содержании обменных Ca и Mg менее значительны. В нашем опыте на такой же дерново-подзолистой супесчаной слабоглееватой почве в Воложинском районе с исходным рН в KCl 5,6–5,9 увеличение содержания обменного магния было значительно меньшим – на 21 мг/кг от 4 т/га и 46 мг/кг от 8 т/га CaCO_3 , а содержание обменного кальция практически не возрастало, оставаясь на уровне 600–730 мг/кг.

Известкование обычно способствует росту содержания доступных форм кальция и магния и в органогенных почвах, например в торфяных почвах Финляндии [8]. В нашем эксперименте за четыре года проведения полевого эксперимента на торфяной маломощной почве внесение 5 т/га доломитовой муки увеличило содержание обменного магния на 0,83; 10 т/га – на 1,30; 15 т/га – на 1,05 г/кг против 1,0 г/кг в неизвесткованном блоке, т. е. магниевое окультурирование почвы идет при внесении доломитовой муки довольно интенсивно и на торфяно-болотных почвах, но быстро достигает определенных пределов уже при достижении pH_{KCl} около 5,0.

По содержанию обменного кальция существенных изменений по сравнению с исходным уровнем не установлено даже при внесении 15 т/га CaCO_3 , т. е. и на торфяно-болотных почвах объективно существует предел насыщенности поглощающего комплекса кальцием.

При экстремально низких значениях pH (3,5) существенное накопление обменного кальция в торфяной почве идет быстро и зависит от доз. Так, уже за два года нашего вегетационного эксперимента оно возросло с 2,8 до 4,0 г/кг (9 т/га CaCO_3) и до 5,3 г/кг (18 т/га CaCO_3). Содержание обменного магния, как и в других опытах, резко увеличивалось после внесения доломитовой муки – в 2,5 раза при дозе 18 т/га.

На дерново-подзолистой песчаной почве в вегетационном опыте за три года внесение 6 т/га доломитовой муки не меняло содержание обменного кальция (504 и 520 мг/кг) и резко увеличивало содержание обменного магния (с 53 до 175 мг/кг), тогда как внесение 6 и 30 т/га дефеката увеличивало содержание обменного кальция до 860 и 1173 мг/кг и не меняло содержание обменного магния (63 и 53 мг/кг), т. е. в изменении показателей огромную роль играет форма известкового мелиоранта.

Примечательно, что внесение кальция в легкодоступной окисной форме на дерново-подзолистой слабокислой супесчаной почве также повышает содержание обменного кальция в сравнительно малой степени – не более чем на 20 %. Вместе с тем эти изменения статистически достоверны даже через четыре года после внесения, хотя в целом окисные формы извести действуют быстрее, но скорее затухает эффект их действия, тогда как в вариантах с доломитовой мукой все еще продолжался рост содержания обменного Ca. Внесение окиси магния резко (в 1,5 раза – с 648 до 413 мг/кг) снижало содержание Ca в почве из-за их конкуренции, но с течением времени равновесие в почве восстанавливалось, и на четвертый год разница с контролем уменьшилась более чем втрое. Внесение MgO значительно (в 3,5 раза – с 114 до 395 мг/кг) повысило содержание обменного магния в почве, особенно в первый год, тогда как внесение CaO достоверно снижало этот показатель. Другими словами, избыток кальция или магния в почвенном растворе при внесении их оксидов резко меняет соотношение между Ca и Mg в почвенном поглощающем комплексе.

Практическое значение этого явления состоит в возможности ликвидировать резкую диспропорцию между Ca и Mg в почве, т. е. при эквивалентном соотношении Ca/Mg более 10, например, внесение MgO позволит быстро и резко улучшить это соотношение. При эквивалентном соотношении менее 2, напротив, внесение гашеной или негашеной извести способно значительно поднять относительное и абсолютное содержание обменного кальция в почве. В целом же известь в оксидной форме применять нецелесообразно из-за высокой себестоимости.

Сходный, но менее выраженный характер влияния на содержание обменных форм кальция и магния в почве имеет и их применение в виде нейтральных солей (MgSO_4 , CaCl_2), что вообще не является известкованием, поскольку кислотность почвы не изменяется. Соль магния слегка снижала содержание кальция (в первый год) и увеличивала содержание магния, и, наоборот, соль Ca снижала в первые год–два содержание магния и увеличивала содержание обменного кальция, но в значительно меньшей степени, чем доломитовая мука. В целом почвенный поглощающий комплекс большинства пахотных почв Беларуси в настоящее время сильно насыщен кальцием и известкование заметно увеличивает содержание обменных его форм лишь на сильнокислых и (реже) среднекислых почвах. Существенное дальнейшее насыщение ППК кальцием невозможно из-за его ограниченных размеров, причем даже применение заведомо нереальных высоких доз доломитовой муки существенно не увеличивает этот показатель. Так, внесение в данном опыте 36 т/га доломитовой муки сравнительно слабо увели-

чивало содержание обменного Са по сравнению с дозой 12 т/га (с 716 до 848 и 884 мг/кг на второй год).

Проведенные исследования показывают, что обменных кальция и магния в почвах тем больше, чем выше показатели pH. Однако существенное накопление обменных форм магния прекращается при значении pH ~ 6,0, а кальция – уже при pH ~ 5,0. Наибольшее содержание обменных кальция и магния наблюдается в торфяно-болотных почвах, а в минеральных оно растет с утяжелением гранулометрического состава. Максимальные установленные значения содержания обменного кальция на супесчаных почвах не превышают 1000 мг/кг (5 смоль(+)/кг), на суглинистых – 1200 мг/кг (6 смоль(+)/кг), обменного магния – 2,5 и 3,5 смоль(+)/кг соответственно. Запасы обменного кальция даже на оптимизированных по кислотности почвах не превышают 3 т/га (на торфяных – 4 т/га), магния – 0,8 т/га (на торфяных – до 2 т/га), что более чем достаточно для нормального обеспечения культурных растений этими питательными элементами.

Таким образом, внесение извести в почвы Беларуси обогащает их обменным кальцием и особенно магнием (при использовании доломитовой муки), улучшая условия роста и развития растений. Накопление магния опережает накопление кальция и в перспективе может стать актуальной задачей использования форм извести, не содержащих магния. Обогащение обменными катионами ограничено размерами емкости поглощения. Примерные пределы насыщения ППК кальцием – 70 %, магнием – 40 %. Показатель суммы обменных оснований по Каппену–Гильковицу является непригодным для характеристики обеспеченности ППК кальцием и магнием, рекомендуется использовать их содержание в нейтрально-солевой вытяжке.

1. Smallidge P.J., Brach A.R., Mackun I.R. // *Environmental Reviews*. 1993. № 1–2. P. 157.
2. Клебанович Н.В., Василюк Г.В., Шапшеева Т.П. // *Почвоведение и агрохимия*. Мн., 1996. Вып. 29. С. 39.
3. Палавеев Т., Тотев Т. *Кислотность почв и методы ее устранения*. М., 1983.
4. Bekker A.W., Chase R.G., Hue N.V. // *Fertilizer Research*. 1993. Vol. 36. № 3. P. 211.
5. Matula J. // *Agrochemia*. 1984. S. 333.
6. Хованов В.Г. // *Агрохимия*. 1969. № 8. С. 79.
7. Пупонин А.И., Платонов И.Г., Манолий Г.Г., Широныхев К.А. // *Агрохимия*. 1990. № 1. С. 65.
8. Nieminen M., Patila A. // *Suo*. 1994. Vol. 45. № 4–5. P. 97.

Поступила в редакцию 16.02.2001.

Клебанович Николай Васильевич – кандидат сельскохозяйственных наук, доцент кафедры почвоведения и геологии БГУ.

УДК 338:91(476)

В.П. СИДОРЕНКО

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ТРАНСФОРМАЦИИ ОТРАСЛЕВЫХ РЕГИОНАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ (НА ПРИМЕРЕ ХИМИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА БЕЛАРУСИ)

Some theoretical regional aspects in new political and economical conditions are shown. Evaluation of first stage of chemical transformation complex of Belarus is made. Main direction of his further transformation is defined.

Отраслевой региональный комплекс – это совокупность предприятий сложной отрасли промышленности на территории экономического района, формирующаяся в тесной связи с особенностями экономических и природных условий и транспортно-географического положения региона. Данный тип комплексов, формируясь в условиях плановой экономики, выделялся наиболее концентрированным проявлением двух основных аспектов территориально-производственных сочетаний – территориальным и отраслевым. Однако взаимодействие отрасль–территория присуще любой экономике.

ской модели. Поэтому изменившиеся в начале 1990-х гг. экономические и политические условия не затронули генетической сути отраслевых региональных комплексов, сформировавшихся в составе единого народнохозяйственного комплекса бывшего СССР.

Вместе с тем политические и экономические изменения сказались не только на практических сторонах функционирования отраслевых региональных комплексов, но и их теоретических аспектах. Поэтому весьма важным, на наш взгляд, является осмысление процесса трансформации отраслевого регионального комплекса в отраслевой комплекс страны. Приобретая в одночасье новый статус де-юре, отраслевой комплекс продолжает оставаться де-факто региональным, так как масштабы его развития, специализация, структура, внутренние и внешние связи были сформированы прежними региональными предпосылками и особенностями. Несомненно, что такая двойственность статуса отраслевого комплекса временна, что она преодолима и что это преодоление потребует определенного переходного периода. Причем продолжительность переходного периода зависит от многих объективных и субъективных факторов и условий. Вместе с тем новый юридический статус отраслевого комплекса сразу включается в действие и начинает оказывать влияние. Так, меняют свою суть и значение некоторые факторы развития и размещения: в связи с переходом из регионального статуса в государственный (экономико-географическое положение, энергетический, сырьевой, экологический, потребительский) возрастает значение одних из них и нивелируется значение других (техничко-экономические) в связи с резким уменьшением территориального пространства для развития и размещения отрасли. Требуется изменений и оценка структур комплекса. В отраслевой структуре возрастает значение предприятий и производств, непосредственно работающих на внутренние потребности. В функциональной структуре весьма важной становится проблема завершенности энергопроизводственных циклов, которая, во-первых, увеличивает объемы производства конечной продукции, а во-вторых, уменьшает объемы отходов. В территориальной структуре требует внимания проблема равномерности размещения отрасли на территории нового государства. С иной точки зрения оцениваются внешние связи комплекса, которые ранее могли признаваться рациональными в рамках бывшего СССР. В снабжении сырьем для нового государства важным становится ориентация на стабильных, территориально более близких поставщиков. Однако требуется изыскивать возможности снижения сырьевой зависимости от внешних поставщиков за счет внутренних резервов. Что касается внешних связей по сбыту готовой продукции, то здесь встает задача увеличения объемов поставок завершенной продукции за счет полной переработки полуфабрикатов и усиления экспортной направленности отрасли.

Рыночная экономика, со своей стороны, вносит коррективы как в практику, так и в теорию отраслевых территориальных комплексов. В новых условиях в первую очередь необходимо пересмотреть роль и значение многих факторов развития и размещения. Так как капитал, который в промышленности существует в форме основных фондов, является одним из главных атрибутов рыночной экономики, то он становится и одним из важнейших факторов развития, т. е. фактор созданного промышленного потенциала выдвигается на первое место. В условиях рыночной экономики возрастает значение и потребительского фактора, так как только устойчивый спрос на выпускаемую предприятием продукцию позволит ему успешно функционировать, а также технико-экономических факторов, так как материалоемкость и энергоемкость продукции являются во многих отраслях основными статьями издержек производства, к снижению которых стремятся товаропроизводители. Вместе с тем падает значение таких факторов, как сырьевой, транспортный, строительные базы, поскольку если для товаропроизводителя дополнительные издержки производства оправдываются полученной

прибылью, то они рациональны. Коренному изменению в условиях рыночной экономики подвергается фактор трудовых ресурсов, который в условиях плановой экономики был ограничивающим. Однако при рыночной экономике уже прослеживается дефицит рабочих мест. Требуется иной подход и к функционально-управленческой структуре отраслевого территориального комплекса. В новых условиях административные функции управления сводятся к минимуму. Управленческие структуры призваны обеспечить максимум свободы товаропроизводителям по всем направлениям хозяйственной деятельности. Основным рычагом влияния на товаропроизводителей становятся налоги, льготы и другие экономические меры.

Процесс трансформации отраслевых региональных комплексов на постсоветском пространстве проходит неоднозначно. Однако общей чертой этих процессов является резкое падение объемов производства в машиностроительных и химических комплексах. При этом в некоторых странах СНГ падение объемов производства машиностроительной и химической продукции носит катастрофический характер (достигает 70–90 % к уровню 1990 г.) и грозит полной ликвидацией данных отраслевых комплексов.

В связи с этим следует отметить, что химический комплекс Беларуси наиболее успешно прошел начальный этап трансформационного процесса. К положительным итогам этого этапа можно отнести следующее:

- сохранение производственного потенциала химического комплекса республики (в 1999 г. объемы производства основных видов химической продукции составляли 50–70 % к уровню 1990 г.), что позволило химической промышленности Беларуси выйти по объемам производства на второе место в СНГ, опередив мощную химическую индустрию Украины;
- создание республиканского органа управления отраслью – концерна “Белнефтехим”, что повысило эффективность управленческих решений;
- сохранение экспортной ориентации отрасли (в 1999 г. по объему экспорта химическая и нефтехимическая продукция уступала только машиностроительной; в 1999 г. положительное сальдо по внешнеторговому обороту химической и нефтехимической продукцией имели только два государства СНГ – Азербайджан и Беларусь).

Достаточно успешно в прошедший период решались и вопросы сырьевого обеспечения. Однако, на наш взгляд, данная проблема была и остается для химического комплекса республики одной из важнейших. Это связано с рядом причин.

Во-первых, с высокой материалоемкостью химических производств республики (удельный вес сырья и материалов в себестоимости производимой продукции составляет в среднем по отрасли 50 %).

Во-вторых, с относительной бедностью собственными природными ресурсами химического сырья и ориентацией в связи с этим на привозное сырье.

В-третьих, с большими объемами потребляемых в отрасли основных видов сырья, годовые объемы которых составляют от десятков до сотен тысяч тонн.

К особенностям сырьевой обеспеченности химического комплекса Беларуси следует отнести сложившиеся в нем цепочки последовательной переработки сырья, а именно:

- прямогонный бензин – этилен – полиэтилен – изделия из пластмасс;
- прямогонный бензин – пропилен – нитрил акриловой кислоты – полиакрилонитриновое волокно;
- параксилон – деметилтерефталат – полиэтилентерефталат – полиэфирные волокна и нити;
- природный газ – аммиак – азотные удобрения;
- природный газ – аммиак – капролактам – капроновые волокна и нити.

Очевидно, для химического комплекса Беларуси характерна высокая степень комбинирования.

На наш взгляд, в процессе дальнейшей трансформации химического комплекса Беларуси проблема сырьевого обеспечения будет оставаться одной из ключевых. Стратегической линией сырьевого обеспечения отрасли должно стать дальнейшее повышение уровня комбинирования. Необходимо стремиться к все большей степени обеспечения отрасли собственными углеводородами нефтепереработки и химическими полупродуктами, ввозимыми в настоящее время из России.

Следует отметить, что в Республике Беларусь намечено осуществление нескольких проектов, укладывающихся в это направление трансформации химического комплекса. Так, намечено строительство нового цеха серной кислоты мощностью 450 тыс. т на Гомельском химическом заводе, что позволит полностью обеспечить потребности в ней химической промышленности республики. Планируется реконструкция установки ЭП-1 на Новополоцком ПО "Полимир" с доведением ее мощности до 250 тыс. т. Это даст 80 тыс. т этилена на производство этиленгликоля. Имеются в Беларуси предпосылки и для организации производства таких химических полупродуктов, в полном объеме ввозимых в настоящее время в республику, как каустическая и кальцинированная сода.

Поступила в редакцию 14.03.2001.

Сидоренко Валерий Петрович – кандидат географических наук, старший преподаватель кафедры экономической географии Беларуси и государств Содружества БГУ.

УДК 551.481.1(476)

П.С. ЛОПУХ

ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ОБОСНОВАНИЯ СОЗДАНИЯ ВОДОХРАНИЛИЩ ОЗЕРНОГО ТИПА

It is discussed the geo-ecological basis of new hydroecosystems on lakes formation (man made water reservoirs).

Создание озерных водохранилищ в условиях Беларуси определяется природными, экономическими (хозяйственными) и экологическими факторами [1]. Опыт эксплуатации и изучения 19 озерных водохранилищ с разной величиной напора, созданных в равнинных условиях в пределах двух физико-географических провинций – Белорусского Поозерья и Белорусского Полесья, позволили выявить наиболее общие закономерности развития их природы и сформулировать геоэкологические принципы обоснования проектирования, строительства небольших водохранилищ на месте озер. Разная степень зарегулированности озер в разных природных условиях, разнообразные способы их создания (перекрытие плотиной водотока, обвалование и дноуглубление ложа озер и прилегающих земель, сочетание разных способов), которые практикуются в Беларуси, обусловили разносторонние изменения их котловин, гидрологического режима и формирование экосистем нового типа, отличных от лимносистем [2].

В результате создания гидроэкосистемы типа "озерное водохранилище" происходит трансформация озерной котловины и гидроморфологических показателей. Увеличение объемов водоема в отдельных случаях может достигать 50 %. В естественных условиях создание озерных водохранилищ приводит к увеличению береговой линии, при спрямлении и обваловании – сокращению. В то же время при обваловании значительных площадей длина береговой линии увеличивается на 100 % (Джидинье). Придание водоемам оптимальных геометрических контуров приводит к существенному уменьшению длины озер (Черное, Погост, Гоща).

Различные способы создания озерных водохранилищ (перекрытие плотиной водотока, обвалование озера, дноуглубление, сочетание перечисленных способов) практикуются дифференцированно для различных при-

родных и гидродинамических условий, что определяет формирование озерных водохранилищ поозерского и полесского типов, их размещение и гидроморфологические показатели.

Экономическая целесообразность создания озерных водохранилищ обусловлена более низкой стоимостью зарегулированных дополнительных объемов воды. Стоимость одного кубического метра полезного объема озерного водохранилища в несколько раз дешевле, чем речного типа.

Гидроэкологические предпосылки создания озерных водохранилищ определяются небольшой площадью затоплений. В условиях Беларуси водность притоков рек первого и второго порядка, сток из озер позволяют создавать в равнинных условиях достаточно эффективные озерные водохранилища. Негативные последствия, возникающие при их создании, значительно меньше, чем при создании речных, что в сочетании с другими факторами определяет их экономическую эффективность.

Как показывает практика эксплуатации существующих озерных водохранилищ, при проектировании и строительстве необходимо учитывать весь комплекс природных процессов, возникающих в зоне затопления. Сорокалетний опыт изучения и эксплуатации озерных водохранилищ Беларуси позволил выявить и сформулировать принципиальные положения изменений озерной котловины, береговых процессов, водной растительности, процесса осадконакопления, установить основные этапы их развития.

По степени воздействия регулирующих мероприятий на гидрологический режим озер выделяются две их основные группы, в каждой из которых имеются две подгруппы: водохранилища (типичные водохранилища озерного типа и озера-водохранилища) и озера с нарушенным режимом уровней (существенно нарушенным и незначительно нарушенным естественным режимом уровней). При создании озерных водохранилищ уровень воды озер повышается на 3 и более метра по сравнению с естественным (Лепельское, Селявское и др.). Водохранилища этого типа отличаются неустойчивым режимом, высоким условным водообменом и тесной гидравлической связью с рекой. При обваловании озерной котловины предусматривается сработка уровня водохранилища до первоначального состояния (Луково, Погост).

Озерные водохранилища низконапорных ГЭС усиливают неравномерность внутригодового хода уровней. Озера с нарушенным режимом имеют уровень на 1–2 м ниже среднего многолетнего в результате осушительных мероприятий, углубления русел рек и ручьев.

Глухие плотины в устьях вытекающих рек и ручьев не повлияли коренным образом на средние многолетние показатели уровня режима озера, которые могут быть отнесены к озерам с незначительно нарушенным режимом. Подпорные сооружения не нарушили естественный ход их уровня. График колебания уровня этих озер синхронно повторяется на более высоких отметках.

Выявленные закономерности формирования озерных водохранилищ были положены в основу разрабатываемых автором методических рекомендаций по созданию озерных водохранилищ в равнинных условиях. Научно обоснованный подход решения этой проблемы базируется на эволюционной теории развития природных лимносистем и поэтапном становлении новых гидроэкосистем в условиях искусственного подпора, замедления стока и водообмена. Некоторые принципы и положения стратегии восстановления озер были сформулированы Санкт-Петербургской школой озероведения [3]. Однако ее авторами научные принципы оцениваются с позиций восстановления деградированных озер. В нашем случае озерные водохранилища могут создаваться на озерах с разным уровнем трофии.

Ранее разработанные рекомендации по восстановлению озер, подверженных антропогенному воздействию [4], рассматривают подъем уровня озера как способ его углубления, что в корне неправильно, так как это по-

ложение не учитывает процесс трансформации стока в озерной котловине и осуществляемого вида регулирования.

Научно обоснованный подход к созданию озерных водохранилищ должен опираться на ряд основных теоретических принципов, обеспечивающих экологическую безопасность:

- целостность гидроэкосистемы «водоем–водосбор» на всех стадиях реализации проекта и эксплуатации водохранилища;
- унаследованность новой гидроэкосистемой природных факторов;
- приобретенность антропогенных факторов регулируемой гидротехнической системой;
- генетическая обоснованность проекта;
- гидродинамическая устойчивость экосистемы;
- обновление, или олиготрофикация, лимносистемы;
- географический мониторинг на всех стадиях реализации проекта;
- сбалансированность новой экосистемы;
- моделирование и прогноз параметров гидроэкосистемы и отдельных ведущих процессов.

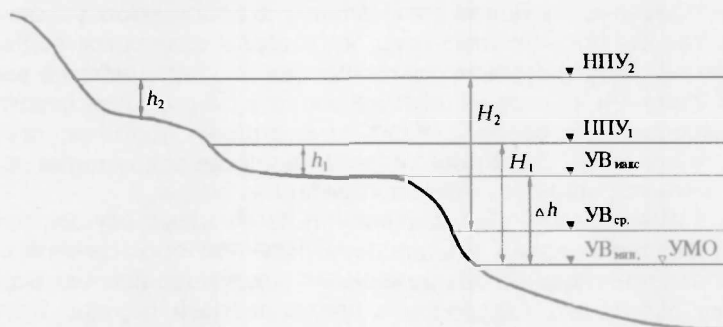
Наиболее общим принципом в стратегии создания водохранилищ на базе озер разного трофического уровня является учет формирования стока на водосборе и его трансформации в озерной котловине, т. е. *принцип целостности* гидроэкосистемы «водосбор–водоем (озеро, водохранилище)». Научное обоснование этого принципа широко рассматривается в научной литературе, постоянно обновляется и уточняется специалистами лимнологами и гидробиологами [2]. В данном случае достаточно обратить внимание на необходимость учета этого принципа на всех стадиях создания и реализации проекта.

Принцип унаследованности природных факторов новой гидроэкосистемой, или природных условий базового озера, является одним из главных факторов, определяющих высоту подпора уровня озера, т. е. степень зарегулированности естественного водоема. Тип, морфометрия озерной котловины, выраженность ее морфологических элементов влияют на величину зоны прямого затопления и подтопления прилегающей территории. Эти параметры контролируются научными рекомендациями по прогнозированию зон подтопления, изменению природных условий при создании водохранилищ. Оценочным и лимитирующим показателем реализации принципа унаследованности является показатель удельных затоплений, который не должен превышать $0,3 \text{ м}^2/\text{м}^3$. Учет морфологических элементов котловины озера и принцип определения высоты уровня подпора показан на рисунке.

После подъема уровня озера до расчетного нормального подпорного уровня (НПУ) возникают новые гидрологические условия, связанные с *приобретением* новой гидроэкосистемой ряда режимных характеристик, не свойственных природным (озерным): вид регулирования стока, амплитуда колебания уровня, изменение уровня и проточности по сезонам в процессе эксплуатации, изменение площади мелководной зоны в связи с регулярной сработкой полезного объема до УМО и другие гидрологические параметры, которые существенно отличаются от естественных режимных характеристик озер. Природные факторы имеют экологические аспекты влияния на лимносистему и прилегающую природную среду (переработка берегов, формирование зоны подтопления и др.). В самой гидроэкосистеме возникают новые условия для развития гидробионтов (водной растительности, планктона, бентальных организмов, нектона).

Принцип генетической обоснованности должен браться в расчет еще на стадии проектирования водохранилищ. При этом учитываются тип озерной котловины (подпрудная, ложбинные и др.), контуры древних озерных котловин при более высоких положениях уровня озера (на уровне первой и второй террас), генетический тип по О.Ф. Якушко, или биологический статус

озера. Учет этих факторов позволит "вписать" новый искусственный водоем в контуры древних озер и лимитировать таким образом отрицательные экологические последствия, связанные с нарушением экологической устойчивости озера, ускорить процесс стабилизации новой гидрозкосистемы. Эти условия в сочетании с другими, в частности с гидрохимическими параметрами, позволяют прогнозировать уровень трофности озерного водохранилища. Важным моментом является учет развития нового водоема на последующих стадиях его эволюционного развития.



Определение величины вероятного подъема уровня воды озера. Δh – многолетняя амплитуда колебания уровня воды озера; H_1, H_2 – максимально возможные величины подъема уровня воды озера; h_1, h_2 – глубины в мелководной (литоральной) зоне водохранилища при разн. величине подъема уровня

Принцип гидродинамической устойчивости. Важным показателем новой гидрозкосистемы является его гидродинамическая устойчивость, которая достигается при учете морфологии и морфометрии озерной котловины, режимных характеристик. Форма озерного водохранилища принимается близкой к форме естественного (древнего) озера или овальной формы, которая достигается при коэффициенте развития береговой линии около 1. Округлость озерного водохранилища может достигаться за счет дноуглубительных работ, дамбирования берегов при отделении из зоны затопления более низких потенциально мелководных участков. При этом создается оптимальное соотношение между длиной береговой линии (S) и площадью озера (f_0), так как длина береговой линии является функцией от площади $S=f(f_0)$. При низких подпорах высота положения НПУ не должна превышать максимальные (меженные) уровни озера.

Для ускорения формирования динамически устойчивой береговой линии НПУ подбирается с таким условием, чтобы бровка и площадка затопленной террасы соответствовала прибрежной мелководной (литоральной) зоне озерного водохранилища. В этом случае не потребуется дополнительного времени для заложения и формирования прибрежных абразионно-аккумулятивных отмелей.

Принцип достаточной сбалансированности экосистемы озерного водохранилища реализуется при поддержании единства абиотических и биотических факторов. Гидротехническое строительство не должно привести к исчезновению гидробионтов. В новой экосистеме необходимо поддерживать равновесие или состояние, близкое к равновесию между продукционными и деструкционными процессами. Этому может способствовать также оптимальный режим регулирования уровня водохранилища, создаваемые гидротехнические сооружения.

Оптимальное соотношение абиотических и биотических факторов в новой экосистеме должны обеспечивать ее параметры, гидрологический и гидрохимический режимы, определяющие условия обитания организмов. Корректировка гидрологического режима осуществляется в постстроительный период по результатам мониторинга гидрозкосистемы. Это будет спо-

способствовать формированию устойчивых берегов и склонов при новых уровнях, близких к НПУ (см. рисунок).

Принцип *необходимого обновления*, или *олиготрофикации*, лимносистемы. При создании озерного водохранилища предпринимается комплекс мероприятий для омоложения озера. С одной стороны, это связано с тем, что создаются условия для снижения «биологического эффекта подпора», обуславливающего резкое увеличение продуктивности водоема после создания подпора. С другой стороны, создание озерного водохранилища подразумевает обеспечение более оптимальных экологических условий в лимносистеме, так как большинство озер, на которых создаются водохранилища, подвержены антропогенному эвтрофированию, нуждаются в восстановлении и обновлении, смещении статуса озера в сторону олиготрофии. Степень олиготрофикации озера зависит от состояния водоема, степени загрязненности его воды. В-третьих, гидротехнические сооружения не должны способствовать увеличению периода «цветения» воды.

На всех этапах создания водохранилищ необходимо осуществлять *комплексный (географический) мониторинг*. Научное обоснование создания озерного водохранилища по современным представлениям немислимо без мониторинга озера, его водосбора в предпроектный период. Кроме того, обобщаются сведения по другим объектам, находящимся в этом районе (не менее трех лет). По разным источникам обследуется весь водосбор озера с целью выявления и ликвидации источников загрязнения. При необходимости в проект закладываются инженерно-гидротехнические мероприятия по улучшению санитарного состояния водотоков и самого озера, проточности и водообмена нового водоема.

На стадии строительства ведется строгий контроль за подготовкой и санитарным состоянием зоны затопления, выполнением природоохранных мероприятий, созданием водоохраных зон и прибрежных полос относительно положения нормального подпорного уровня.

По окончании строительства географический мониторинг осуществляется в последующие 2–3 года с целью контроля за полнотой выполнения природоохранных мероприятий, предусмотренных проектом, качеством формирующихся водных масс. Следствием мониторинга постстроительного периода является разработка дополнительных мероприятий по улучшению формирующейся гидросистемы.

Моделирование и прогноз. Современные научные достижения в области инженерной геологии, гидрологии, лимнологии позволяют вести прогноз как отдельных процессов (переформирование берегов, поступление биогенных элементов и др.), гидродинамических условий, ее влияния на окружающую природную среду, так и экосистемы в целом.

Осуществление этих принципов позволяет с оптимизмом смотреть на проблему экологически безопасного строительства водохранилищ озерного типа в условиях Беларуси. Предпочтительным следует считать создание озерных водохранилищ на базе деградированных озер, подверженных интенсивному загрязнению. В особых случаях создание озерных водохранилищ следует рассматривать как способ восстановления зарастающих и умирающих мелководных озер.

1. Широков В.М., Макрицкий А.М. // Прикладные вопросы лимнологии Беларуси. Мн., 1992. С. 114.

2. Давыдова Н.Н., Драбкова В.Г., Прыткова М.Я. // Прикладные вопросы лимнологии Беларуси. Мн., 1992. С. 44.

3. Лопух П.С. Закономерности формирования водоемов замедленного водообмена, их использование и охрана. Мн., 2000.

4. Рекомендации по восстановлению озер, подверженных интенсивному антропогенному воздействию. Мн., 1995.

Поступила в редакцию 14.03.2001.

Лопух Петр Степанович – кандидат географических наук, доцент кафедры общего землеведения БГУ.

Наши юбиляры



ВАДИМ ВАСИЛЬЕВИЧ СВИРИДОВ



Исполнилось 70 лет известному ученому, заслуженному деятелю науки, академику, доктору химических наук, профессору В.В. Свиридову.

В.В. Свиридов родился 9 апреля 1931 г. в д. Вязынь Вилейского района Минской области. В 1947 г. он поступил на химический факультет Белорусского государственного университета, с которым связал всю свою дальнейшую жизнь. После окончания аспирантуры и защиты кандидатской диссертации (1955 г.) работал преподавателем, а с 1958 г. — доцентом химфака БГУ, в 1965 г. Вадим Васильевич возглавил кафедру неорганической химии, которой руководит до настоящего времени. В 1973 г. В.В. Свиридов защитил докторскую диссертацию, в 1974 г. ему было присвоено звание профессора, в 1980 г. он был избран член-корреспондентом, а в 1989 г. — академиком Академии наук БССР.

К концу 1970-х гг. кафедра неорганической химии превратилась в крупный научный центр. При организации в 1978 г. Института физико-химических проблем БГУ из состава кафедры выделились и перешли в институт две лаборатории, научное руководство которыми сохранилось за Вадимом Васильевичем. На протяжении 15 лет (с 1979 по 1993 г.) В.В. Свиридов работал директором института, у истоков создания которого он стоял.

Научные исследования В.В. Свиридова охватывают несколько областей химии твердого тела, фотохимии и неорганической химии. Им созданы научные направления, относящиеся к фотохимии твердых тел, химии фотографических процессов и химии тонких пленок. Вадимом Васильевичем изучались закономерности структурно-химических превращений сложных гидроксидных и оксидных систем, а также термически стимулируемых химических превращений твердых тел. Последние исследования были продолжены в НИИ ФХП в гораздо большем масштабе коллективом, возглавляемым учеником В.В. Свиридова ныне академиком А.И. Лесниковичем.

В течение последних десяти лет В.В. Свиридов со своими учениками и коллегами работает в новых перспективных направлениях химии — синтез, изучение структуры и свойств ультрадисперсных и наноструктурированных систем на основе металлов, оксидов и халькогенидов металлов.

В.В. Свиридов является автором трех монографий, свыше ста изобретений, четырех учебных пособий, каждое из которых вышло двумя изданиями, более 450 научных статей и большого количества публикаций по проблемам педагогики высшей и средней школы.

В.В. Свиридов многие годы читал лекции по неорганической химии и химии твердого тела для студентов химического факультета БГУ, а также более десяти различных лекционных курсов по химическим дисциплинам. Под его руководством более 30 лет на кафедре неорганической химии ведется работа по актуальным проблемам педагогики высшей и средней школы.

Научную, организационную и педагогическую деятельность В.В. Свиридов успешно сочетает с подготовкой высококвалифицированных специалистов. Им подготовлено 67 кандидатов наук, 6 сотрудников возглавляемых им научных коллективов стали докторами наук.

Многогранна общественная деятельность академика В.В. Свиридова. Он входил в состав двух научных советов Академии наук СССР, был заместителем председателя Совета Фонда фундаментальных исследований республики, председателем трех советов по защите диссертаций, членом нескольких редакционных коллегий журналов. В настоящее время он является главным редактором журнала "Хімія. Праблемы выкладання", членом редколлегий журналов "Известия НАН Беларуси" (серия химическая) и "Журнал научной и прикладной фотографии"

Российской Академии наук, членом двух советов по защите докторских диссертаций, членом экспертного совета ВАК Беларуси.

В 1976 г. В.В. Свиридову присвоено почетное звание заслуженного деятеля науки БССР, а в 1998 г. он награжден медалью Франциска Скорины.

В свои 70 лет Вадим Васильевич Свиридов продолжает активно работать: ведет научные исследования, руководит работами аспирантов, консультирует сотрудников, готовящих докторские диссертации, возглавляет работу преподавателей кафедры неорганической химии по перестройке учебного процесса, связанной с переходом на многоуровневую подготовку студентов университета.

Многолетняя и плодотворная деятельность В.В. Свиридова привела к созданию им большой научной школы. Он сплотил вокруг себя коллектив единомышленников, для которых трудолюбие, самозабвенный научный поиск и педагогический такт стали характерной особенностью.

Многочисленные ученики и коллеги поздравляют юбиляра и желают здорового долголетия, счастья, бодрости для новых свершений в науке, образовании и культуре.

*А.В. Козулин, С.К. Рахманов, Ф.Н. Капуцкий, А.И. Лесникович,
Г.А. Браницкий, О.А. Ивашкевич, В.Ф. Тикуцкий, Е.М. Рахманько,
О.И. Шадыро, Т.П. Каратаева, В.Л. Ломако*

АНАТОЛИЙ ИВАНОВИЧ ЛЕСНИКОВИЧ



Исполнилось 60 лет со дня рождения Председателя Государственного комитета по науке и технологиям Республики Беларусь, академика, доктора химических наук, профессора Анатолия Ивановича Лесниковича.

А.И. Лесникович родился 3 апреля 1941 г. в д. Рачковичи Слуцкого района Минской области. В 1961 г. он поступил на химический факультет Белорусского государственного университета и уже через год начал выполнять свое первое научное исследование, относящееся к проблеме регулирования скорости химических реакций, которая в дальнейшем стала основной в его научной деятельности. Дипломная работа, выполненная им в Институте неорганического катализа Немецкой Академии наук (г. Берлин) и посвященная изучению закономерностей каталитического окисления сернистого ангидрида, получила высокую оценку.

В 1966 г. А.И. Лесникович поступил в аспирантуру при кафедре неорганической химии БГУ. После ее окончания работал на кафедре в должности ассистента, старшего преподавателя и доцента. Кандидатскую диссертацию, подготовленную под руководством В.В. Свиридова, он защитил в 1969 г., докторскую – в 1986 г. В 1993 г. А.И. Лесникович был избран член-корреспондентом, а в 1996 г. – академиком Академии наук Беларуси. С 1978 г., продолжая преподавать на кафедре неорганической химии, А.И. Лесникович стал заведовать лабораторией высокотемпературных реакций Научно-исследовательского института физико-химических проблем БГУ. С 1990 по 1996 г. Анатолий Иванович – проректор по научной работе БГУ, одновременно он продолжает работать в НИИ ФХП. С 1995 г. по настоящее время заведует кафедрой общей химии и методики преподавания БГУ по совместительству. С 1996 по 2000 г. работал первым заместителем председателя Государственного высшего аттестационного комитета Республики Беларусь. 28 сентября 2000 г. указом Президента страны А.Г. Лукашенко А.И. Лесникович был назначен Председателем Государственного комитета по науке и технологиям Республики Беларусь. Эту сложную и ответственную работу он совмещает с педагогической и научной деятельностью на химическом факультете и в НИИ физико-химических проблем БГУ.

Научные исследования академика А.И. Лесниковича охватывают широкий круг актуальных проблем химии твердого тела и физико-химии процессов термического разложения и горения конденсированных систем. Им выполнено детальное исследование структурно-химических превращений гидроксида циркония и совместно осажденных гидроксидов циркония и хрома, внесшее существенный вклад в понимание закономерностей структурно-химических превращений некристаллических гидроксидов и образующихся из них оксидных фаз. А его исследование кинетики термического разложения пероксохромата калия внесло заметный вклад в понимание механизма разложения термодинамически нестабильных твердых веществ.

В 1970-е гг. исследования А.И. Лесниковича приобрели четко выраженную направленность на выявление закономерностей структурно-химических превращений при термическом разложении, окислительной деструкции и горении различных сложных конденсированных систем, содержащих окислитель и способный к окислению (горению) компонент. Найдены новые пути управления кинетической стабильностью конденсированных систем такого рода, выявлены

принципы регулирования параметров их горения, в том числе особенности влияния на горение различных ультрадисперсных добавок, разработаны новые компоненты горючих систем, характеризующихся одновременно значительной энергоемкостью и высокой термостабильностью. Научным коллективом под руководством А.И. Лесникова открыто и изучено явление жидкопламенного горения, найдены соединения, способные к такому горению (в основном производные тетразола), а также к самораспространяющемуся высокотемпературному разложению – особой форме горения; с использованием математического аппарата синергетики показано, что характеристики процесса жидкопламенного горения соответствуют солитонной форме волны горения.

Важным результатом исследований А.И. Лесникова явилась разработка метода изопараметрических соотношений, использованного для определения инвариантных кинетических параметров, и установление его связи с общими приемами улучшения обусловленности обратной кинетической задачи. Применение этого метода дало возможность изучить термпревращения ряда конденсированных систем на основе полимеров и индивидуальных полимеров. Была также установлена и изучена роль amino-иминной таутомерии в терморазложении аминотетразолов и определены инвариантные кинетические параметры процессов.

А.И. Лесниковым и его учениками выполнен и ряд других исследований, относящихся к проблеме термического разложения и горения, а также к проблеме синтеза ультрадисперсных веществ с регулируемой дисперсностью. Разработаны принципы химического осаждения ультрадисперсных металлов и оксидов (гидроксидов) на границе раздела водного раствора и не смешивающегося с водой органического растворителя, позволяющего регулировать как размеры наночастиц твердого продукта, так и его локализацию в среде воды или органического растворителя. Этот метод открывает большие перспективы для синтеза ультрадисперсных неорганических компонентов полимерных композитов. Полученные различными методами нанокристаллические оксиды и металлы нашли применение в качестве компонентов антипиренов полимерных материалов, регуляторов характеристик горения горючих конденсированных систем различного назначения, а также для изготовления присадок к моторным маслам и в качестве магнитоабразивных материалов.

Под руководством А.И. Лесникова выполнено и защищено 12 кандидатских и одна докторская диссертация. Он автор более 400 научных статей и 60 изобретений.

Много внимания уделяет А.И. Лесников преподавательской и научно-методической работе, читает лекционные курсы по химии координационных соединений и кинетике гетерогенных реакций. Под его руководством была разработана межвузовская программа "Реализация обучающе-исследовательского принципа в системе многоуровневого университетского образования" (1998–2000 гг.), результаты выполнения которой включены в перспективный план Министерства образования Республики Беларусь по внедрению в учебный процесс новых образовательных технологий, реализующих исследовательский принцип обучения.

Многообразие научных интересов, глубина знаний, организаторские способности, отзывчивость и внимательное отношение к людям создали А.И. Лесникову заслуженный авторитет и уважение.

Коллеги по работе в университете, а также редколлегия журнала "Вестник БГУ" (серия 2) сердечно поздравляют Анатолия Ивановича с юбилеем и желают крепкого здоровья, счастья, новых творческих успехов.

**А.В. Козулин, С.К. Рахманов, Ф.Н. Капуцкий, В.В. Свиридов,
Г.А. Браницкий, О.А. Ивашкевич, В.Ф. Тикавый, Т.П. Каратаева**

РЕФЕРАТЫ

УДК 621.793.3:661.857/539.232

Шевченко Г.П., Якутик И.М., Федутук Ю.А., Свиридов В.В. Контактное осаждение серебра на волокнистом никеле // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2001. № 2.

Определены оптимальные условия протекания процесса контактного осаждения серебра из его растворов на поверхность волокнистого никеля, обеспечивающие формирование гетерофазного Ni-Ag. Исследована кинетика контактного осаждения в зависимости от pH среды.

Библиогр. 12 назв., ил. 2.

УДК 621.357.7

Бык Т.В., Цыбульская Л.С., Гаевская Т.В., Свиридов В.В. Исследование состава и структуры электрохимически осажденных сплавов цинк-никель // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2001. № 2.

Изучено влияние природы лигандов и молярного соотношения $Zn(II)/Ni(II)$ на химический и фазовый состав электрохимически осажденных сплавов цинк-никель. Показано, что структура сплавов цинк-никель, осажденных из хлоридного и аммиачного растворов, в зависимости от содержания никеля представлена следующими фазами: твердым раствором никеля в цинке (η -фаза) при менее 2 ат. % Ni, интерметаллидом состава Ni_5Zn_{21} и фазой кристаллического цинка либо кристаллического никеля при 5–52 ат. % Ni. В случае аммиачно-пирофосфатного раствора при изменении содержания никеля в пленках от 12 до 76 ат. % образуются интерметаллиды различного состава: Ni_3Zn_{22} (δ -фаза) при 12 ат. % Ni, Ni_5Zn_{21} (γ -фаза) при 19–33 ат. % Ni, а также твердый раствор цинка в никеле (α -фаза) при 68–76 ат. % Ni.

Библиогр. 9 назв., табл. 3, ил. 3.

УДК 661.728.8

Соловьева Л.В., Башмаков И.А., Григорьева И.М., Капуцкий Ф.Н. Сорбция платины из кислых растворов диэтиламинооксипропилцеллюлозой в форме древесных опилок // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2001. № 2.

Диэтиламинооксипропилцеллюлоза синтезирована по реакции между щелочной целлюлозой и диэтилзпоксипропиламином на основе такого целлюлозного сырья, как древесные опилки. Ионнообменные свойства диэтиламинооксипропилцеллюлозы в форме древесных опилок изучены на модельных растворах платинохлористоводородной кислоты. Диэтиламинооксипропилцеллюлоза может быть успешно использована для извлечения платины из платиносодержащих разбавленных растворов, которые загрязнены катионами неблагородных металлов.

Библиогр. 14 назв., табл. 2, ил. 1.

УДК 547.517

Ковганко Н.Н., Станишевский Л.С. Азометины в синтезе 3,4-дизамещенных циклогексанонов. Синтез 3-арил-4,4-бис-(метоксикарбонил)циклогексанонов // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2001. № 2.

Разработан удобный метод синтеза диметилвых эфиров 2-(3-оксо-5-арилпент-4-енил)малоновой кислоты, которые последующей внутримолекулярной циклизацией превращены в 3-арил-4,4-бис-(метоксикарбонил)циклогексаноны.

Библиогр. 6 назв., табл. 1.

УДК 541.135.5:547.979.733

Егоров В.В., Рахманько Е.М., Ратько А.А. Комплексы тетрафенилпорфирина с катионами некоторых металлов как ионофоры анионселективных электродов // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2001. № 2.

Исследованы тетрафенилпорфириновые комплексы Ni^{2+} , Al^{3+} , VO^{3+} и Sn^{4+} в качестве ионофоров ионоселективных электродов и получены анионселективные электроды с нетрадиционной селективностью, существенно отличающейся от ряда Гофмейстера. Установлено, что NiТФП, AlТФП и VOТФП функционируют по механизму нейтральных переносчиков анионов и для обеспечения полноты анионной функции требуют введения в состав мембраны липофильной катионной добавки. SnТФП функционирует по механизму заряженных переносчиков анионов, и предельная селективность мембран на его основе реализуется при введении липофильной анионной добавки.

Библиогр. 41 назв., ил. 2.

УДК 542.61

Гулевич А.Л., Рахманько Е.М., Кийко Т.Н. Трифторацетилпроизводные как сольватирующие добавки в анионообменных экстракционных системах // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2001. № 2.

Изучено влияние ряда трифторацетильных сольватирующих добавок на анионообменную экстракцию трихлорацетат-анионов, рассчитаны концентрационные константы обмена, константы и средние числа сольватации. Наиболее сильный сольватирующий эффект выявлен для 3,5-ди-нитро-1-(трифторацетил)-4-хлорбензола, использование которого в $1 \cdot 10^{-4}$ М концентрации привело к увеличению константы обмена трихлорацетат-анионов на пикрат-анион на три порядка. Значения констант сольватации для наиболее эффективных добавок достигают 10^4 – 10^5 , средние числа сольватации близки к 1.

Библиогр. 5 назв., табл. 1.

УДК 541.133:537.312.6

Тихонович В.Н., Жарковская О.М., Наумович Е.Н., Хартон В.В., Ве-чер А.А. Кулонометрическое определение кислородной нестехиометрии оксидов в двухэлектродной твердоэлектролитной ячейке // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2001. № 2.

Показана возможность использования двухэлектродной ячейки из твердого электролита для исследования нестехиометрии оксидов методом кулонометрического титрования.

Исследованы $p(\text{O}_2)$ - T - δ -диаграмма кобальтита лантана-стронция и оксида празеодима. Показано, что данные по содержанию кислорода в оксидах металлов с переменной валентностью, полученные при кулонометрическом титровании в двухэлектродной ячейке, хорошо совпадают с результатами термогравиметрии и титрования в четырехэлектродной ячейке. Двухэлектродная твердоэлектролитная ячейка для кулонометрического титрования позволяет определять относительную кислородную нестехиометрию сложных оксидов в диапазоне температур 770–1220 К в интервале активности кислорода 10^{-20} –1.

Библиогр. 8 назв., табл. 1, ил. 4.

УДК 582.281.24:581.17+322

Курченко В.П., Новиков Д.А. Особенности физико-химических свойств меланинов из винограда (*Vitis vinifera*) и черного чая (*Thea sinensis*) // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2001. № 2.

С целью идентификации пигментных высокомолекулярных комплексов из винограда, черного чая и объяснения возможных причин их биологической активности было проведено сравнительное исследование физико-химических свойств данных биополимеров. Результаты анализа элементного состава, функциональных групп, спектральных и парамагнитных свойств, особенностей термолитиза выявили ряд различий и сходств в структуре меланинов из винограда и черного чая, что позволило отнести данные полимеры к классу меланинов.

Библиогр. 20 назв., табл. 3, ил. 4.

УДК 579.841.11

Храмцова Е.А., Максимова Н.П. Регуляция активности ферментов биосинтеза триптофана у бактерий *Pseudomonas mendocina* VKMB1299 и *Pseudomonas marginata* VKMB1298 // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2001. № 2.

Изучена регуляция активности ферментов биосинтеза триптофана у бактерий *Pseudomonas mendocina* и *Pseudomonas marginata*. Показано, что два фермента этого пути – D-арабиногептуло-зонат-7-фосфат-синтаза (ДАГФС) и антранилат-синтаза (АС) – подвержены аллостерической регуляции. АС указанных бактерий ингибируется триптофаном. ДАГФС у бактерий *P. mendocina* ингибируется тирозином и триптофаном, а у *P. marginata* – тирозином и фенилаланином.

Библиогр. 10 назв., табл. 1, ил. 2.

УДК 591.43

Бурко Л.Д., Петухов В.Б. Фауна позвоночных животных государственного гидрологического (озерного) заказника "Белое" // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2001. № 2.

Дана оценка современного состава фауны позвоночных животных государственного гидрологического (озерного) заказника "Белое", включающей 10 видов рыб и 102 вида наземных позвоночных, в том числе 8 видов земноводных, 5 видов пресмыкающихся, 60 видов птиц и 29 видов млекопитающих. Среди позвоночных животных заказника выявлены ресурсные и охраняемые виды, имеющие международный или национальный охранный статус, из них два вида птиц, включенных в Красную книгу Республики Беларусь, – большой крохаль (*Mergus merganser*) и обыкновенный гоголь (*Bucephala clangula*).

Библиогр. 10 назв., табл. 4.

УДК 595.61

Веремеев В.Н., Савицкий Б.П. Место двупарноногих многоножек (*Myriapoda*, *Diplopoda*) в комплексах почвенной мезофауны сосняков Полесья // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2001. № 2.

В 19 обследованных типах сосняков Белорусского Полесья обнаружено всего 5 видов диплопод (*Polydesmus complanatus* L., *Leptoiulus proximus* (Net.), *Polysonium germanicum* (Brdt.), *Schizophylum sabulosum* L., *Julidae* Gen. Sp.). Относительно обычным является *P. complanatus*, плотность населения которого в переувлажненных сосняках молиново-черничных достигает $6,9 \pm 0,3$ экз./м² ($12,0 \pm 4,2$ % почвенной мезофауны) при биомассе 66 мг/м². Все найденные виды отличаются относительно малой специфичностью в выборе пищевых объектов, способностью питаться древесиной на поздних стадиях ее разложения. Специфические потребители листового опада практически отсутствуют. Делается вывод, что основной причиной уменьшения биологического разнообразия двупарноногих многоножек в Полесье, соответственно их роли в процессе почвообразования является изменение породного состава лесов, замена коренных широколиственных насаждений искусственными сосняками монокультурного характера.

Библиогр. 14 назв., табл. 1.

УДК 595.768.1:591.495

Нестерова О. Л. Сравнительно-морфологическое исследование метендостернита жуков-листоедов подсемейства *Chrysomelinae* (*Coleoptera*, *Chrysomelidae*) // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2001. № 2.

Исследовался метендостернит подсемейства *Chrysomelinae*. Дана сравнительная характеристика его строения у 23 родов. Представлена схема вероятных путей эволюции метендостернита у различных триб и подтриб подсемейства *Chrysomelinae*.

Библиогр. 7 назв., ил. 3.

УДК 591.9 + 598.2 (476)

Гричик В. В. Зоны контакта и интерградации подвидов птиц на территории Беларуси. 2. Общие хорологические закономерности и отношения северных и южных форм // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2001. № 2.

Выделены три хорологические группы видов по характеру ориентации зон контакта и интерградации внутривидовых форм. Детально проанализирована фенотипическая картина в зонах контакта подвидов двух видов (желтой трясогузки и тростниковой овсянки) первой хорологической группы (виды, включающие северные и южные подвиды). К этой же группе отнесены также белая куропатка, золотистая ржанка, варакушка и, возможно, серый сорокопут. Обсуждаются вопросы происхождения этой группы подвидов.

Библиогр. 36 назв., табл. 2.

УДК 911.9:712.25

Баженов В. В. Значение и место культурного наследия в национальной системе туристско-экскурсионного обслуживания // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2001. № 2.

Статья посвящена анализу значения и места культурного наследия в системе туристско-экскурсионного обслуживания, характеризуются семь главных функций наследия и его роль в туризме Беларуси.

Библиогр. 6 назв.

УДК 910.2:911.3 (476.4)

Ридевский Г. В. Экономико-географическая оценка устойчивости развития Могилевской области // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2001. № 2.

На примере Могилевской области изложена методика экономико-географической оценки устойчивости регионального развития на основе агрегированного показателя "уровень социального благополучия населения региона". Результаты исследования могут быть использованы для комплексной оценки устойчивости развития других регионов страны и сопредельных государств. Полученная информация о проблемах регионального развития может стать основой организации комплексного регионального мониторинга и региональной политики.

Библиогр. 10 назв., табл. 3, ил. 1.

УДК 622.35:622.85 + 504.06

Ясоев М. Г., Гледко Ю. А. Геоэкологические проблемы разработки Микашевичского месторождения строительного камня // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2001. № 2.

Обсуждаются геоэкологические проблемы, возникшие в результате эксплуатации крупнейшего в республике горнодобывающего предприятия (ГП "Гранит"). Приведены сведения о техногенном воздействии на разные природные компоненты геологической среды: литосферу, подземную и поверхностную гидросферу, ландшафты и т. д.

Библиогр. 2 назв., табл. 1.

УДК 796.5

Мечковская О.А. Интенсивность развития международного туризма в странах Центральной и Восточной Европы в период экономических реформ (1990–1998 гг.) // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2001. № 2.

Рассматривается влияние рыночных реформ на уровень социально-экономического и туристского развития стран Центральной и Восточной Европы. С помощью метода таксономической группировки получены типологии стран региона на 1993 и 1997 гг. В результате выявляются основные тенденции в развитии международного туризма в данных странах.

Библиогр. 18 назв., табл. 2.

УДК 631.821.1: 631.445.2

Клебанович Н.В. Влияние кислотности на содержание кальция и магния в почвах Беларуси // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2001. № 2.

Целью исследований было изучение влияния уровня кислотности почв Беларуси на содержание обменных форм кальция и магния. На основании ряда полевых экспериментов с различными дозами извести установлено, что кальция и магния практически во всех почвах достаточно как элементов питания растений. Количество обменного магния резко растет с ростом pH, затухая при достижении примерно 2,5 смоль(+)/кг в супесчаных и 3,5 – на суглинистых почвах. Содержание обменного кальция при pH более 5,0 возрастает слабо и ограничивается 5 смоль(+)/кг почвы в супесчаных и 6 – на суглинистых почвах. Показатель суммы обменных оснований по Каппену–Гильковицу является непригодным для характеристики обеспеченности ППК кальцием и магнием, рекомендуется использовать их содержание в нейтрально-солевой вытяжке.

Библиогр. 8 назв., табл. 3.

УДК 338:91(476)

Сидоренко В.П. Теоретические аспекты трансформации отраслевых региональных комплексов (на примере химического комплекса Беларуси) // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2001. № 2.

Рассматриваются некоторые теоретические аспекты трансформации отраслевых региональных комплексов под влиянием новых политических и экономических условий. Отмечено, что на современном этапе меняются суть и значение факторов развития и размещения, оценка структур отраслевых региональных комплексов. Дается оценка первому этапу трансформации химического комплекса Беларуси. Определяется основное направление его дальнейшей трансформации.

УДК 551.481.1(476)

Лопух П.С. Геоэкологические принципы обоснования создания водохранилищ озерного типа // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2001. № 2.

Рассматриваются геоэкологические принципы научного обоснования создания экологически безопасных водохранилищ на базе озер в равнинных условиях (на примере Беларуси).

Библиогр. 4 назв., ил. 1.

CONTENTS

CHEMISTRY

<i>Shevchenko G.P., Yakytik I.M., Fedutik U.A., Sviridov V.V.</i> The silver cementation on the fibrous nickel	3
<i>Byk T.V., Tsybul'skaya L.S., Gaevskaya T.V., Sviridov V.V.</i> Investigation of composition and structure of electrochemically deposited zinc-nickel alloys	6
<i>Solovyova L.V., Bashmakov I.A., Grygoryeva I.M., Kaputsky F.N.</i> Sorption of platinum from acid solutions by diethylaminoxypropylcellulose in form of wood sawdust	10
<i>Kauhanka M.M., Stanishevsky L.S.</i> Azomethynes in 3,4-disubstituted cyclohexanones synthesis. Synthesis of 3-aryl-4,4-bis-(methoxycarbonyl)cyclohexanones	14
<i>Egorov V.V., Rakhman'ko E.M., Rat'ko A.A.</i> The complexes of tetraphenylporphyrin with cations of some metals as ionophores for ion selective electrodes	16
<i>Gulevich A.L., Rakhman'ko E.M., Kiyko T.N.</i> Trifluoroacetyl derivatives as Solvation Additions in Anion-Exchange Extraction Systems	24
<i>Tikhonovich V.N., Zharkovskaya O.M., Naumovich E.N., Kharton V.V., Vecher A.A.</i> Coulometric study of oxides nonstoichiometry by two electrode solid electrolyte cell	28

BIOLOGY

<i>Kurchenko V.P., Novikov D.A.</i> Peculiarities of physico-chemical properties of melanins from the grape (<i>Vitis vinifera</i>) and black tea (<i>Thea sinensis</i>)	33
<i>Khramtsova E.A., Maksimova N.P.</i> The regulation of tryptophan biosynthesis enzymes in <i>Pseudomonas mendocina</i> BKMB1299 and <i>Pseudomonas marginata</i> BKMB1298	39
<i>Burko L.D., Petukhov V.B.</i> Vertebrates fauna in state hydrological (laky) zakaznik "Beloe" ...	42
<i>Veremeev V.N., Savithkij B.P.</i> Place <i>Myriapoda</i> , <i>Diplopoda</i> in complexes of edaphic mesofauna of pine forests of Polesia region	48
<i>Nesterova O.L.</i> Comparative morphological study of the metendostemite in the leaf-beetles of the subfamily <i>Chrysomelinae</i> (<i>Coleoptera</i> , <i>Chrysomelidae</i>)	51
<i>Gritschik W.W.</i> Contact and intergradation zones of bird subspecies in territory of Belarus. 2. Distributional range patterns Relationships of northern and southern forms	55

GEOGRAPHY

<i>Bazhenov V.V.</i> The signification and place of the cultural heritage in national system of tourist and excursion service	63
<i>Ridevsky H.V.</i> Economic-geographical Rating of Sustainable development of Mogilev Region	68
<i>Yasoveev M.G., Gledko U.A.</i> Geoecological (environmental geology) problems of development Mikashevichy's occurrence of building stone	71
<i>Mechkovskaya O.A.</i> The intensity of the international tourism development in the Central Eastern Europe countries at the period of economical reforms	77
<i>Klebanovich N.W.</i> The influence of acidity on calcium and magnesium content in soils of Belarus	83
<i>Sidorenko V.P.</i> Theoretical aspects of transformation of regional complexes (for example chemical complexes of Belarus)	89
<i>Lopuch P.S.</i> The geo-ecological basis of new hydroecosystems on lakes formation	92

OUR JUBILEE

Vadim Vasilievich Sviridov	97
Anatolii Ivanovich Lesnikovich	98
Summary	100

ПРАВИЛА оформления статей

1. В редакцию представляется оригинал статьи, набранный на компьютере через 1,5 интервала на бумаге формата А4 (210×297 мм) с полями с левой стороны не уже 40 мм в редакторе Word (размер шрифта – 12 кегль, гарнитура – Times New Roman, интервал 1,5), и дискета 3,5" с ее файлом (название файла – по фамилии автора). Объем статьи не должен превышать 8 страниц текста (включая таблицы, литературу, не более 3 рисунков или фотографий); кратких сообщений – 3 страницы текста (2 рисунка).

2. Простые формулы и буквенные обозначения величин нужно вставлять, используя Symbol (Ω) (например, Σ , A^1 , β_k , $^{\circ}\text{C}$...). Сложные формулы набираются при помощи редактора формул (Equation) и по ширине не должны превышать 127 мм.

3. Формулы и буквенные обозначения необходимо размечать синими чернилами; греческие буквы обводить красными, латинские подчеркивать волнистой чертой, прописные – двумя чертами снизу ($\underline{\underline{A}}$), строчные – двумя чертами сверху ($\overset{=}{a}$). Следует различать буквы $\underline{O}$ (прописную), $\underset{=}{o}$ (строчную); 0 (ноль) и размечать соответственно: $\underline{\underline{O}}$ $\underline{\underline{o}}$ 0; а также латинские $\underset{=}{l}$ (эль), $\underset{=}{i}$ (и), $\underset{=}{j}$ (йот), для чего букву $\underset{=}{l}$ пишут, как римскую единицу, подчеркивая ее двумя черточками и волнистой чертой снизу. Векторы подчеркивают одной чертой снизу (стрелку над буквой не ставят). Математические символы, символы химических элементов, а также русские буквы в индексах отмечают квадратной скобкой снизу ($\cos$, H_2O , $\text{P}_{\text{кр}}$). Показатели степени и индексы, а также надстрочные знаки отмечают дугами A^2 (для верхнего) и A_2 (для нижнего индекса).

4. Рисунки (графики, схемы), фотографии, таблицы, отсканированные или подготовленные в дополнениях Windows, представляются в двух экземплярах как на бумаге (твердая копия), так и в виде отдельных файлов на дискете в форматах, совместимых с Winword 98. Их размеры не должны быть более 120×220 мм. Следует избегать повторения данных, содержащихся в таблицах и графиках, а также представления численных результатов одновременно в виде таблиц и графиков.

5. Таблицы (обязательно с заголовками) и подписи к рисункам необходимо печатать на отдельных страницах. Места для таблиц и рисунков указываются на полях рукописи. Кривые на рисунках нумеруются арабскими цифрами, которые расшифровываются в подрисунковых подписях.

6. Сноски на литературные источники даются в порядке цитирования (упоминания) – порядковый номер сноски пишется в квадратных скобках. Список использованной литературы прилагается в конце статьи и должен быть оформлен следующим образом:

а) для книг – фамилия и инициалы авторов, полное название книги, место и год издания, страница;

б) для журнальных статей (коллективных сборников и др.) – фамилия и инициалы автора, после двух «косяков» – принятое сокращенное название издания, год, том, номер выпуска, страница.

7. К статье прилагаются: рекомендация кафедры, рецензия (отзыв) научного специалиста, сведения об авторе (фамилия, имя и отчество полностью, место работы, ученая степень, звание, адрес, номер служебного и домашнего телефона). Для аспирантов – фамилия и инициалы, ученая степень, звание научного руководителя.

8. Для статей, публикуемых в сериях 1 и 2, дополнительно прилагаются резюме, фамилия и инициалы автора (авторов), название статьи на английском языке.

9. В случае передачи статьи автору на доработку необходимо вернуть в редакцию окончательный текст и первоначальный вариант.

10. Корректura статьи должна быть возвращена в редакцию не позднее чем через три дня после получения ее автором. В корректуре допускается только исправление фактических ошибок.

11. Статьи, оформленные с нарушением приведенных правил, редакцией не принимаются.

1013 p.

Индекс 74852