ISSN 0372-5340

# ВЕСТНИК

*Белорусского государственного университета имени В. И. Ленина*

СЕРИЯ II

ХИМИЯ

БИОЛОГИЯ

ГЕОГРАФИЯ

1
1984

# СОДЕРЖАНИЕ

## ХИМИЯ

*Вечер А. А., Марченков Е. И., Скумс В. Ф., Бабаевский А. Н., Канторович И. И.* Плазмохимический синтез окиси алюминия, окиси иттрия и алюминиттриевого граната . . . . . 3

*Жук П. П., Вечер А. А., Самохвал В. В.* Кислородные проводники на основе оксида висмута . . . . . 8

*Сосновская А. А., Власова В. Н., Петряев Е. П., Едимечева И. П., Субботина Н. Н.* Исследование процесса адсорбционной очистки сточных вод производства инсектицидных препаратов на активированных углях . . . . . 15

*Скороход О. Р., Сосновская А. А., Денисенко С. Н.* Лигандообменная сорбция и конкурентная координация пиридина и тиомочевины в фазе набухшего фосфорнокислого катионита . . . . . 18

*Овчинников Д. М., Лук Т. Л.* Структурные превращения в гидролитических пленках диоксида титана . . . . . 22

*Полозов Г. Н., Тищенко И. Г.* Присоединение дигалокарбенов и фенилазида к эпоксиненаминам . . . . . 25

*Добрянский В. М., Лугаков Н. Ф.* Учет нелинейности в теории Бина—Родбелла 29

## БИОЛОГИЯ

*Герасимова Л. К., Жуковская Л. Н., Крот В. И., Татаринов Б. А., Храповицкий В. П.* Действие озона на нуклеиновые кислоты . . . . . 32

*Стефанович А. И.* О приуроченности патогенных микромицетов к лесным ценозам . . . . . 35

*Атанасов Н. И.* Изменчивость некоторых интерьерных признаков горной популяции рыжей полевки (Clethrionomys glariolus pirinus Wolf., 1940) Западных Родоп (Болгария) . . . . . 38

*Шалапенок Е. С., Матусевич С. А.* Эколого-фаунистическая характеристика короткохоботных долгоносиков заказника «Налибокская пуща» . . . . . 42

## ГЕОГРАФИЯ

*Смоляков Г. С.* Особенности размещения зерновых культур в районах Белорусского Полесья . . . . . 47

*Ковриго П. А.* Климатические условия перезимовки озимых культур на территории БССР . . . . . 51

*Кудло Т. А., Корзун А. Г., Зайко С. М.* Загрязнение почв придорожной полосы кольцевой автомагистрали г. Минска свинцом от выхлопных газов автотранспорта . . . . . 55

*Некриш В. В., Фещенко Ф. С.* Повышение эффективности производства молока в агропромышленном комплексе . . . . . 58

*Зайцев В. М.* Опыт применения факторного анализа в исследовании территориальных рекреационных систем . . . . . 62

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

*Татаринов Б. А., Герасимова Л. К., Черенкевич С. Н.* Методы определения интенсивности газо- и влагообмена плодов и овощей с внешней средой . . . . 68

*Лесникович А. И.* Закономерность в виде ряда изопараметрических зависимостей и ее использование . . . . . 70

*Коротинский В. А.* Стеклометаллический резистивный пленочный электронагревательный элемент . . . . . 72

## ПАМЯТИ УЧЕНОГО

Андрей Яковлевич Малышев . . . . . 75

Ч-03 89 мбл

6/III-90 МБА

# ВЕСТНИК

*Белорусского государственного университета имени В. И. Ленина*

НАУЧНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Издается с 1969 года
один раз в четыре месяца


СЕРИЯ II

ХИМИЯ

БИОЛОГИЯ

ГЕОГРАФИЯ


№ 1
ФЕВРАЛЬ



БІБЛІЯТЭКА
БЕЛ... УНІВЕРСІТЭТА
ІМЯ У. І. ЛЕНІНА



МИНСК · ИЗДАТЕЛЬСТВО «УНІВЕРСІТЕТСКОЕ» · 1984

**Главная редакционная коллегия журнала:**

М. Д. ТИВО *(главный редактор)*,
П. Н. БАРАНОВСКИЙ *(ответственный секретарь)*, И. И. ЖБАНКОВА, В. Г. ИВАШИН, В. Г. РУДЬ *(зам. главного редактора)*, А. Е. СУПРУН, И. Г. ТИЩЕНКО

Редакционная коллегия серии:

И. Г. ТИЩЕНКО *(ответственный редактор)*,
С. М. ЗУБОВ, М. Ф. КУКУЛЯНСКАЯ *(ответственный секретарь)*, И. К. ЛОПАТИН, Е. Ф. ЛУПЕЦ, А. Г. МЕДВЕДЕВ, Н. П. ПЕТРЯЕВ, А. Т. ПИКУЛЕВ *(зам. ответственного редактора)*, В. В. СВИРИДОВ, Г. Л. СТАРОБИНЕЦ, Ю. К. ФОМИЧЕВ, В. М. ШИРОКОВ, А. С. ШУКАНОВ, О. Ф. ЯКУШКО

ВЕСТНИК БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА имени В. И. ЛЕНИНА

Серия II, хим., биол., геогр., 1984, № 1

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

Сдано в набор 06.12.83. Подписано в печать 21.02.84. АТ 18578. Формат 70×108¹/₁₆. Бумага тип. № 1. Высокая печать. Усл. печ. л. 7,0. Усл. кр.-отт. 7,52. Уч.-изд. л. 7,92. Тираж 980 экз. Зак. 633. Цена 85 коп.

Издательство «Университетское». 220048, Минск, проспект Машерова, 11. Адрес редакции: 220080, Минск, Университетский городок, ул. Бобруйская, 7, тел. 20-65-42.

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

© Вестник БГУ имени В. И. Ленина, 1984

УДК 541.123 : 536.7

А. А. ВЕЧЕР, Е. И. МАРЧЕНКОВ, В. Ф. СКУМС,
А. Н. БАБАЕВСКИЙ, И. И. КАНТОРОВИЧ

# ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ, ОКИСИ ИТТРИЯ И АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА

Мелкодисперсные порошки окислов и сложных окисных систем, в частности окислов алюминия и иттрия, широко применяются в новой технике и технологии. В отличие от традиционных плазмохимические методы получения порошков обеспечивают быстрое протекание процесса и его непрерывность. Они могут быть легко автоматизированы и позволяют получать продукт с размером частиц менее 100 мкм. Известны следующие методы плазмохимического синтеза сложных окисных систем: нагрев в плазменной струе предварительно спрессованных таблеток из смеси веществ стехиометрического состава; испарение смеси солей из расплава с последующим окислением в паровой фазе; синтез сложных окисных соединений путем подачи в плазму смеси порошков, суспензий гидрооксидов или смесей солей в парообразном состоянии. Последние отличаются только организацией подачи реагентов.

По нашему мнению, подача в плазму порошков для получения сложных окисных систем имеет существенный недостаток: затруднено сближение и взаимодействие компонентов в связи с коротким временем пребывания порошка в плазме ($10^{-2}$—$10^{-3}$с). Кроме того, дозирующие порошковые устройства сложны и ненадежны в работе.

Наиболее часто в плазмохимических процессах используются хлориды, поскольку они летучи и образуют один побочный продукт — хлор. Однако хлориды имеют высокую температуру кипения, что затрудняет организацию их ввода в плазму в парообразном виде. Для получения окислов было решено поэтому опробовать введение в плазму концентрированных растворов хлоридов иттрия и алюминия в виде аэрозолей.

Впервые о возможности получения мелкодисперсного порошка в высокочастотном разряде сообщалось в [1]. Однако мелкодисперсный порошок окиси алюминия впервые получен с использованием СВЧ-плазмы [2]. Авторы [3] применили для этих целей установку ЛИГ 1-60. Порошок алюминия дозировался с помощью вибрационного питателя; подача плазмообразующего газа-кислорода осуществлялась тангенциально. Сборник продукта состоял из закалочного устройства с водоохлаждаемыми стенками, циклонов и тканевых фильтров. На этой установке был получен мелкодисперсный порошок окиси алюминия размером 0,05—0,1 мкм. В [4] указывается на очистку плазменного продукта-окиси алюминия от таких примесей, как кремний, олово, хром. По мнению автора, основная очистка продукта происходила в зоне конденсации.

Обсуждается вопрос о возможности регулирования размеров частиц порошка, получаемого с помощью плазмы, и указывается на то, что дисперсность зависит от технологических параметров процесса: температуры, времени пребывания частиц в реакционной зоне, избытка кислорода, рода инертного газа, скорости закалки [5].

Авторы [6] указывают на ряд преимуществ плазменного метода получения окислов с использованием хлоридов и обращают внимание на зависимость процесса от газодинамических факторов. Для химических реакций в плазменных струях характерным является соизмеримость времени их протекания с временем перемешивания реагентов. Недостаточное перемешивание, застойные зоны и завихрения снижают показатели процесса.

Путем окисления порошков металлов в воздушной дуговой плазме были получены [7] порошки окислов многих металлов, в том числе и алюминия ($\gamma$ и $\alpha$-модификации); «плазменные» порошки имели в два—три раза меньший насыпной вес. Данные по удельной поверхности порошков окиси алюминия работ [3] и [7] различаются примерно в три раза.

Порошки окиси алюминия получали в воздушной СВЧ-плазме путем окисления порошкообразного алюминия с размером частиц 56 мкм [8]. Рентгенофазовый анализ показал, что продуктом является $\gamma$—$Al_2O_3$ с размером частиц 0,12—0,05 мкм и удельной поверхностью 10—27 м$^2$/г.

Сравнение данных [3] и [8] показывает, что значения удельной поверхности порошков [3] примерно в два раза больше, хотя размеры частиц совпадают. Отличительными особенностями методик синтеза, использованных в этих работах, которые могут в какой-то степени влиять на указанное расхождение, являются вид плазмообразующего газа и характер плазмы.

Авторы работы [9] также получили порошок окиси алюминия с размером частиц 0,05—0,07 мкм и удельной поверхностью 23 м$^2$/г. Порошок, в отличие от [8], почти монодисперсный, но состоял из $\gamma$ и $\alpha$-формы окиси алюминия.

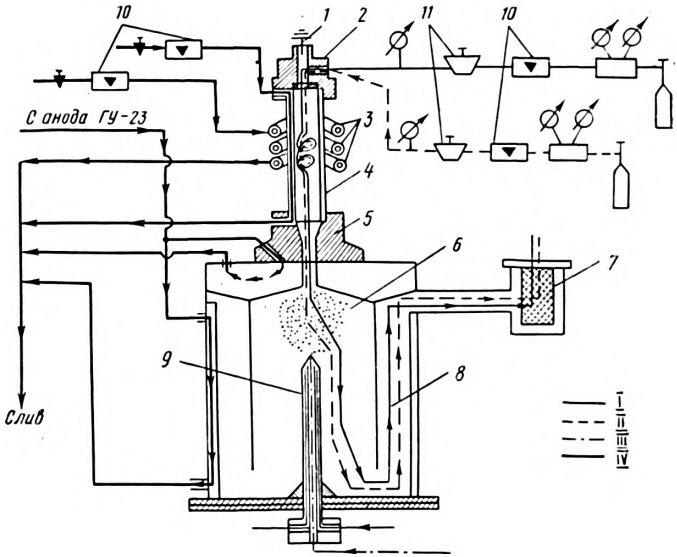
Использованная в данной работе плазмохимическая установка создана на базе промышленной электротермической высокочастотной установки ЛД 2-60 с рабочей частотой 13,56 МГц. Источником высокочастотных колебаний служит ламповый генератор с самовозбуждением, собранный на мощном генераторном триоде ГУ-23А с обратной связью за счет емкостной проводимости лампы на участке «анод — сетка». Колебательный контур генератора состоит из индуктора и двух последовательно включенных емкостей, каждая из которых содержит два включенных параллельно вакуумных конденсатора переменной емкости КП 1-60 (30—400) пФ, и межэлектродных емкостей генераторной лампы. Водоохлаждаемый трехвитковый индуктор изготовлен из медной трубки диаметром 20 мм с шагом 45 мм. Внутренний диаметр индуктора составляет 75 мм.

Разрядная камера (см. рисунок) — две коаксиальные кварцевые трубы, закрепленные в двух составных головках. В зазор между кварцевыми трубами подается вода для охлаждения стенок камеры. Ширина кольцевого зазора 3—5 мм. Объем, в котором создается плазменный разряд, представляет собой цилиндр диаметром 53 и высотой 300 мм. Разрядная камера помещается в индуктор и тщательно центрируется с таким расчетом, чтобы высокочастотный разряд происходил на оси камеры. Для удобства центровки конструкционно предусмотрено перемещение разрядной камеры в вертикальной и горизонтальной плоскостях.

Реакционная камера представляет собой полый цилиндр диаметром 150, высотой 450 мм, изготовленный из нержавеющей стали. Верхняя часть камеры охлаждается водой. Закалочная камера — водоохлаждаемый цилиндрический стакан из нержавеющей стали со съемным дном, выполняющим роль сборника продуктов. На дне закалочной камеры имеется штуцер для монтажа форсунки.

Таким образом, на установке реализована встречная подача реагентов по отношению к плазменной струе. В верхней части закалочной камеры находится труба для отходящих газов с фильтром для улавливания мелких твердых частиц продукта.

К верхней головке разрядной камеры крепится газораспределительная головка с двумя штуцерами для автономного подвода газов аргона




Принципиальная схема основных узлов и энергетических систем плазмохимической установки:

*1* — «поджигающий» стержень; *2* — газораспределительная головка; *3* — индуктор; *4* — разрядная камера; *5* — нижняя крепежная головка; *6* — реакционная камера; *7* — фильтр; *8* — плазмохимический реактор; *9* — форсунка; *10* — ротаметры; *11* — краны (I — аргон; II — кислород; III — раствор; IV — вода)

и кислорода. Далее газовая смесь поступает в разрядную камеру через диск с наклонными направляющими каналами для осуществления тангенциальной закрутки газа. В верхней головке предусмотрен также центральный штуцер для ввода в зону плазмообразования стального заземленного стержня, «поджигающего» плазму. После «поджига» стержень выводится из разрядной камеры, а штуцер закрывается специальной крышкой.

Подача водных растворов хлоридов в плазмохимический реактор осуществляется с помощью пневматической форсунки. Форсунка представляет собой две тонкостенные коаксиально расположенные трубки диаметром 5 и 16 мм и длиной около 500 мм, закрепленные в специальной головке. Раствор подается в форсунку с помощью компрессора. Сжатый воздух поступает в верхнюю часть бака с раствором и выдавливает раствор по фторопластовому трубопроводу в центральную трубку форсунки. Одновременно в зазор между трубками форсунки поступает газ-распылитель аргон под давлением 1,1—1,5 атм. Ответственным элементом форсунки, определяющим качество распыла, является головка, представляющая собой систему завихрителей и автономных сужающих сопел соответственно для потоков газа и жидкостей. Завихрители изготовлены в виде цилиндров с четырьмя канавками под углом порядка 60° к оси форсунки.

При выходе на оптимальный режим работы установки анодный и сеточный токи генераторной лампы увеличивались приблизительно в два раза. Оптимальный режим образования устойчивой кислородно-аргоновой плазмы определялся экспериментально. Он достигался при следующих параметрах: анодное напряжение 3,3—3,4 кВ, анодный ток —

10,5—11,5, сеточный — 2,0—2,4 А, расход аргона 170—200, кислорода 11—12 л/мин.

Плазмоид образовывался в разрядной камере, начиная с нижнего среза верхнего витка индуктора. «Зажигание» плазмы производилось при малом расходе плазмообразующего газа (40—50 л/мин); затем расход плазмообразующего газа увеличивался до 170—200 л/мин. При этом плазмоид несколько смещался вниз и сужался. В случае больших расходов аргона (220—240 л/мин) происходил срыв разряда. С добавлением кислорода заметно увеличивалась яркость плазмоида, он приобретал желтоватый цвет и несколько сужался.

Ранее нами проведены расчеты равновесного состава и расходов энергии при плазмохимическом синтезе окислов алюминия и иттрия [10, 11]. Расчеты проводились методом минимизации полного приведенного изобарно-изотермического потенциала на ЭВМ «Минск-32». Параметры процесса синтеза варьировались в широких пределах: температура 500—6000 К, расход плазмообразующих газов 10—200 л/мин, расход водных растворов хлоридов 1—10 г/с, давление 10—100 атм.

В диапазоне давлений и температур, соответствующих максимальному выходу целевого продукта, удельный расход энергии линейно возрастает с увеличением давления смеси, а с повышением температуры увеличивается по степенному закону. Температура, соответствующая при данном давлении наименьшему расходу энергии, определяется нижней температурной границей области максимального выхода целевого продукта. В случае синтеза окиси алюминия область максимального выхода в рассмотренном диапазоне температур ограничена только сверху. Верхняя температурная граница при давлении 1 атм составляет 2600 К. Для окиси иттрия верхняя температурная граница области максимального выхода примерно 3500, нижняя — около 800 К.

Сопоставляя зависимости выхода целевого продукта от температуры при синтезе окиси иттрия и окиси алюминия, мы пришли к выводу, что для синтеза сложных окисных соединений иттрия и алюминия, в частности алюмо-иттриевого граната, реакцию необходимо проводить в диапазоне температур порядка 800—2600 К.

Таблица 1

**Экспериментальные характеристики систем установки**

| $U_a$, кВ | $I_a$, А | $V_a$, л/мин | $\Delta T_a$, К | $V_{кв}$, л/мин | $\Delta T_{кв}$, К | $V_{инд}$, л/мин | $\Delta T_{инд}$, К |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3,3 | 10,6 | 38,7 | 5 | 3,2 | 32 | 5,5 | 20 |

Примечания. $V_a$, $I_a$ — анодные напряжение и ток соответственно, кВ, А; $V_a$, $V_{кв}$, $V_{инд}$ — расход воды для охлаждения анода, разрядной камеры и индуктора соответственно, л/мин; $\Delta T_a$, $\Delta T_{кв}$, $\Delta T_{инд}$ — нагрев воды, охлаждающей анод, разрядную камеру и индуктор соответственно, К.

Таблица 2

**Энергетические характеристики установки**

| $Q$, кВт | $Q_a$, кВт | $Q_{кв}$, кВт | $Q_{инд}$, кВт | $Q_к$, кВт | $Q_ч$, кВт | $Q_р$, кВт | $\eta$, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 35 | 13,5 | 1,7 | 1,8 | 21,5 | 19,7 | 18 | 51,4 |

Примечания. $Q = I_a \cdot V_a$ — мощность, подводимая к генераторной лампе, кВт; $Q_к = Q - Q_a$ — колебательная мощность, кВт; $Q_г = Q_к - Q_{инд}$ — мощность, излучаемая индуктором, кВт; $Q_р = Q_г - Q_{кв}$ — мощность плазменного факела, кВт; $\eta = \frac{Q_р}{Q}$ к. п. д. плазмохимической установки.

Мощность, вкладываемая в плазму, определялась экспериментально путем измерения потерь на участке от генераторной лампы до разрядной камеры. С этой целью измерялись расходы и нагрев воды на охлаждение анода, индуктора и разрядной камеры. Экспериментальные результаты представлены в табл. 1. Потери мощности на аноде, в разрядной камере, на индукторе определялись из выражения $Q_{\text{п}} = c\rho V\Delta T$, где $Q_{\text{п}}$ — потери мощности, кВт; $c$ — удельная теплоемкость воды, Дт/кг·К; $\rho$ — плотность воды, кг/м³. Полученные энергетические характеристики представлены в табл. 2.

Среднемассовая температура плазмы рассчитывалась с использованием следующего выражения: $T_{\text{пл}} = 1{,}932 \cdot 10^{4} \frac{Q_p}{V_r \cdot C_p^r} + 273$, где $V_{\text{п}}$ — расход рабочего газа, м³/г; $C_p^r$ — мольная теплоемкость рабочего газа, кал/моль·град. Для наших экспериментов T = 6350 К. При такой температуре плазмы в разрядной камере создается определенный температурный запас, который необходим, чтобы температура в реакционной камере составляла не менее 3000—4000 К, что соответствует значениям наших термодинамических расчетов [10, 11].

После включения систем водоохлаждения и прогрева генераторной лампы в разрядную камеру подавался плазмообразующий газ аргон и производился «поджиг» плазмы, который сопровождался звуковыми эффектами. Обычно при выходе установки на устойчивый режим горения плазмы происходило ослабление звука. Затем в плазмохимический реактор осуществлялась подача реагентов — водных растворов хлоридов в виде аэрозолей. В данной работе использовались только максимально возможные концентрации водных растворов: 63,5 % раствор $YCl_3$, 31,5 % — $AlCl_3$. Образующийся твердый продукт (окислы) в виде порошка оседал на стенках реакционной камеры, форсунки, сборника и на фильтре. Синтез продолжался 10—40 мин.

Окислы алюминия и иттрия, полученные в виде полидисперсных порошков, после извлечения из плазмохимического реактора подвергались сушке при 100 °С. Затем производился рентгенофазовый и химический анализы продукта. Нам не удалось получить образцы алюмоиттриевого граната в порошкообразном виде. Продукт плазмохимического синтеза представлял собой пленки и агломераты.

Наиболее характерные результаты экспериментов представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Результаты экспериментов по синтезу окислов**

| Реагент | Время работы установки, мин | Расход реагентов, мл/с | Выход продукта, г |
|---|---|---|---|
| 31,5% $AlCl_3$ | 12 | 5 | 9 |
| 63,5% $YCl_3$ | 15 | 6 | 25 |
| 31,5% $AlCl_3$ + 63,5% $YCl_3$ | 30 | ~5 | ~10 |

Химический анализ продуктов показал, что на плазмохимической установке получены порошки с содержанием 95 % окиси алюминия и 95,3 % окиси иттрия. Рентгенофазовый анализ на дифрактометре «ДРОН-2,0» выявил содержание одной кристаллической фазы у обоих продуктов $\alpha$-$Al_2O_3$ и $Y_2O_3$ соответственно. В случае синтеза алюмоиттриевого граната имело место неполное превращение исходных веществ — смеси водных растворов хлоридов алюминия и иттрия. Наряду с алюмоиттриевым гранатом в продукте синтеза присутствовали также и другие соединения: $AlYO_3$, $Y_4Al_2O_9$, $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$, $Fe_2O_3$, $\eta$-$Fe_2Al_5$.

Таким образом, для получения окислов алюминия и иттрия нами определены режимы работы установки и ее характеристики, которые близки к оптимальным, а алюмоиттриевый гранат получен на плазмохимической установке в кристаллическом виде в смеси с другими соединениями.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Сахиев А. С. и др.— Электротермия, 1965, вып. 46, с. 10.
2. Девяткин И. И., Силина А. И., Цемко Н. И.— В сб.: Применение плазмотрона в спектроскопии. Фрунзе, 1970, с. 141.
3. Шевченко С. А., Павлов С. М.— В сб.: Низкотемпературная плазма в технологии неорганических веществ. Новосибирск, 1971, с. 29.
4. Синайский Н. А.— В сб.: Низкотемпературная плазма в технологии неорганических веществ. Новосибирск, 1971, с. 33.
5. Сахаров Б. А., Лукьянычев Ю. А.— Цветные металлы, 1974, № 4, с. 43.
6. Марин К. Г., Любимов В. К., Федорова Д. Л.— В сб.: Плазмохимические реакции и процессы. М., 1977, с. 55.
7. Алексеев А. М. и др.— Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1978, т. 14, № 6, с. 1158.
8. Лякишев Н. П. и др. Получение ультрадисперсных порошков окиси алюминия в низкотемпературной плазме СВЧ-разряда. III Всесоюзный симпозиум по плазмохимии. Тез. докл.— М., 1979, с. 38.
9. Скидан Б. С. и др. Спекание и свойства порошка $Al_2O_3$, полученного плазменным методом. III Всесоюзный симпозиум по плазмохимии. Тез. докл.— М., 1979, с. 48.
10. Канторович И. И., Бабаевский А. Н., Вечер А. А., Марченков Е. И.— ЙФЖ, 1979, т. 37, № 6, с. 1063.
11. Вечер А. А., Канторович И. И., Марченков Е. И., Бабаевский А. Н.— ЙФЖ, 1981, т. 40, № 1, с. 143.



Поступила в редакцию 17.04.81.



*Кафедра физической химии*



*УДК 541.11*



*П. П. ЖУК, А. А. ВЕЧЕР, В. В. САМОХВАЛ*


# КИСЛОРОДНЫЕ ПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВИСМУТА

Кислородионпроводящие твердые электролиты являются перспективными материалами для создания высокотемпературных топливных элементов, кислородных датчиков и насосов. Наиболее полно освещены свойства кислородионных проводников на основе твердых растворов оксидов четырехвалентных металлов с оксидами металлов более низкой валентности [1—3]. Наличие в кристаллической решетке этих материалов относительно большого количества кислородионных вакансий для сохранения электронейтральности кристалла приводит к значительной ионной проводимости при высоких температурах [4, 5]. Применяющийся в большинстве практических устройств стабилизированный оксид циркония имеет очень низкое давление диссоциации ($<10^{-25}$ Па при 1000 К) и применим до высоких температур ($>1600$ К). Но его проводимость при температурах ниже 900 К не превышает 1 $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$, а температура спекания весьма высока ($>2000$ К). Кроме того, для электролитов на основе оксида циркония наблюдается явление «старения» и, следовательно, уменьшение его проводимости при длительной работе [6—9].

Все это и обусловило интерес к другим кислородионпроводящим твердым электролитам, лишенным этих недостатков. В последнее десятилетие достаточно полно исследованы физико-химические свойства как чистого оксида висмута, так и твердых растворов на его основе. Однако, за исключением краткого обзора Такахаси и Ивахара [10], в литературе отсутствует систематизация полученных данных.

В связи с интересом, вызванным перспективами использования твердых растворов на основе оксида висмута в качестве твердого электролита, а также электродного материала в гальванических ячейках, целью данной работы явилась систематизация данных по физико-химическим

свойствам чистого оксида висмута и твердых растворов на его основе.

**Полиморфизм и электрические свойства $BiO_{1,5}$.** Существование дефектов в кислородной подрешетке $BiO_{1,5}$ впервые доказано в [11, 12]. Более поздние исследования структуры показали, что высокотемпературная модификация оксида висмута кристаллизируется в пространственной группе $O_h^5 - F_m^4\bar{3}^2_m$ и принадлежит типу флюорита с дефектной кислородной подрешеткой [13, 14].

Чистый оксид висмута имеет две термодинамически стабильные модификации: моноклинную α-форму, стабильную при комнатной температуре до 1003 К, и кубическую гранецентрированную δ-фазу, стабильную выше 1003 К до точки плавления при 1097 К [14—17]. При охлаждении высокотемпературной δ-фазы имеют место гистерезис и в зависимости от условий охлаждения промежуточные метастабильные фазы вблизи 923 К [16, 17]. Метастабильная кубическая объемноцентрированная γ-фаза появляется при 918 К и существует до комнатной температуры. Для γ → δ-перехода также наблюдается небольшой гистерезис. Другая метастабильная β-фаза появляется только через несколько минут при быстром охлаждении из δ-фазы; β-фаза может метастабильно существовать до 603 К [17]. Структурные характеристики всех четырех модификаций оксида висмута представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Параметры решетки фаз в $BiO_{1,5}$[17]**

| Фаза | Элементарная ячейка | *a*, нм | *b*, нм | *c*, нм | β, град | Т, К |
|---|---|---|---|---|---|---|
| α | Моноклинная | 0,5843 | 0,815 | 0,7501 | 112,92 | 298 |
| β | Тетрагональная | 0,7738 | — | 0,5731 | — | 916 |
| γ | Объемноцентрированная кубическая | 1,0334 | — | — | — | 913 |
| δ | Гранецентрированная кубическая | 0,5644 | — | — | — | 1029 |

Фазовые переходы в оксиде висмута сопровождаются резким изменением величины электропроводности. При α → δ-переходе наблюдается резкое (на три порядка) увеличение проводимости. Высокотемпературная δ-фаза проявляет высокую ионную проводимость, что подтверждается измерениями э. д. с. [19]. Значительная собственная разупорядоченность и подвижность ионов кислорода находятся в согласии с энтропией и структурой δ-фазы оксида висмута. Увеличение энтропии при α → δ-переходе составляет 75 % общего увеличения энтропии α-фазы при переходе в жидкое состояние [17]. Следовательно, разупорядоченность и проводимость δ-фазы $BiO_{1,5}$ сравнимы с разупорядоченностью и проводимостью оксида висмута в жидком состоянии. В отличие от δ-фазы проводимость в β-фазе оксида висмута носит смешанный, а в α-фазе преимущественно электронный характер, что следует из измеренных чисел переноса [19]. Энтальпии активации проводимости для β-, γ- и δ-фаз $BiO_{1,5}$ составляют 132,2; 94,6 и 38,6 кДж/моль соответственно [18].

**Структурные особенности δ-$BiO_{1,5}$.** Кристаллическая структура δ-$BiO_{1,5}$ — дефектная структура типа флюорита с большим количеством вакансий в кислородионной подрешетке [11—14, 16—18]. Для флюоритной структуры δ-фазы оксида висмута предложены три модели. Согласно [20], во флюоритной структуре имеет место упорядочение дефектов в направлении <111> (рис. 2, *а*), и она относится к пространственной группе $P_n3_m$. По Гаттову [14], 6 ионов кислорода разупорядочены по 8 кислородным местам (рис. 2, *б*). Пространственная группа — $F_m3_m$. Согласно модели Виллиса [21], для иона кислорода существуют четыре положения с равной вероятностью в катионном тетраэдре (рис. 2, *в*).

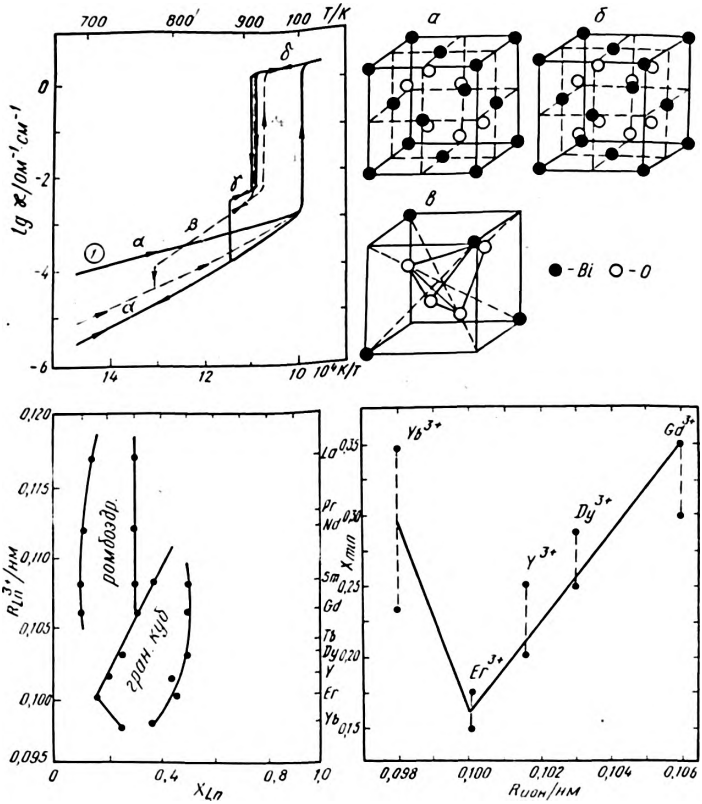



Рис. 1. Зависимость проводимости $BiO_{1,5}$ от температуры:
1 — начало измерений [18]

Рис. 2. Модели флюоритной структуры δ-$BiO_{1,5}$:
*а* — модель Силена; *б* — модель Гаттова; *в* — модель Виллиса

Рис. 3. Области существования ромбоэдрической и гранецентрированной кубической фаз в зависимости от ионного радиуса в системе $Bi_{1-x}Ln_xO_{1,5}$ [47]

Рис. 4. Зависимость концентрации минимальной добавки для стабилизации гранецентрированной кубической фазы в системе $Bi_{1-x}Ln_xO_{1,5}$ в зависимости от ионного радиуса $Ln^{3+}$ [36]

Исследования дифракции нейтронов показали предпочтительность моделей Гаттова и Виллиса, что свидетельствует о статистическом разупорядочении позиций в кислородной подрешетке [16]. Харвиг [17], исходя из энтальпий и температур фазовых переходов в оксиде висмута, рассчитал относительную энтропию α → δ-перехода:

$$\frac{\Delta S\,(\alpha \rightarrow \delta)}{\Delta S\,(\alpha \rightarrow \delta) + \Delta S\,(\delta \rightarrow ж)} = 0{,}75,$$

где $\Delta S(\alpha-\delta)$ — изменение энтропии при переходе α → δ; $\Delta S(\delta \rightarrow ж)$ — изменение энтропии при переходе из δ-фазы в жидкое состояние.

Высокой разупорядоченностью δ-фазы обусловлено и то, что δ-фаза

оксида висмута обладает очень высокой кислородионной проводимостью (230 $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$ при 1173 К [19]) и является единственным чистым веществом с ярко выраженной суперпроводимостью для двухвалентных ионов.

**Стабилизация высокопроводящей фазы $BiO_{1,5}$.** Высокая кислородионная проводимость δ-$BiO_{1,5}$, наблюдаемая выше 1003 К до точки плавления, не сохраняется при более низких температурах при закаливании образца. Кроме того, α → δ-фазовое превращение сопровождается большим объемным изменением (11,2 % [16]), которое разрушает образец, поэтому чистый оксид висмута практически не может быть использован как ионный проводник по кислороду.

Таблица 2

**Твердые электролиты на основе $BiO_{1,5}$**

| Электролит | $x(V_O^{\cdot\cdot})$ | $\varkappa$, $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$ | | | Структура | Литература |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 773 К | 923 К | 1173 К | | |
| $Zr_{0,835}Y_{0,165}O^*_{1,92}$ | 0,04 | 0,046 | 0,38 | 2,0 | гранецентрированная кубическая | [10] |
| $BiO_{1,5}$ | 0,25 | — | 120[1] | 230 | —»— | [19] |
| $Bi_{0,86}Sr_{0,14}O_{1,445}$ | 0,28 | 0,6 | 5 | 27 | ромбоэдрическая | [24] |
| $Bi_{0,86}Ba_{0,14}O_{1,445}$ | 0,28 | 1,1 | 70 | — | —»— | [28] |
| $Bi_{0,62}Pb_{0,38}O_{1,31}$ | 0,345 | 0,1 | 110 | — | гранецентрированная кубическая | [38] |
| $Bi_{0,75}Y_{0,25}O_{1,5}$ | 0,25 | 1,3 | 11 | 35 | —»— | [26] |
| $Bi_{0,75}Gd_{0,25}O_{1,5}$ | 0,25 | 0,35 | 5,6 | 26 | —»— | [27] |
| $Bi_{0,75}Tb_{0,25}O_{1,5}$ | 0,25 | 0,34 | 1,2 | 28 | —»— | [33, 34] |
| $Bi_{0,80}Tb_{0,20}O_{1,5}$ | 0,25 | 1,2 | 28[1] | 75[1] | —»— | [47] |
| $Bi_{0,75}Dy_{0,25}O_{1,5}$ | 0,25 | 1,35 | 12 | 46 | —»— | [33, 34] |
| $Bi_{0,75}Ho_{0,25}O_{1,5}$ | 0,25 | 1,35 | 17 | 40[2] | —»— | [33, 34] |
| $Bi_{0,75}Er_{0,25}O_{1,5}$ | 0,25 | 1,27 | 13,5 | 43 | —»— | [33, 34] |
| $Bi_{0,80}Er_{0,20}O_{1,5}$ | 0,25 | 2,1 | 23 | 52 | —»— | [35] |
| $Bi_{0,75}Tm_{0,25}O_{1,5}$ | 0,25 | 0,7 | 8 | 40[2] | —»— | [33, 34] |
| $Bi_{0,75}Yb_{0,25}O_{1,5}$ | 0,25 | 0,8 | 7,4 | 40 | —»— | [33, 34] |
| $Bi_{0,75}Lu_{0,25}O_{1,5}$ | 0,25 | 0,33 | 3,7 | 28 | —»— | [33, 34] |
| $Bi_{0,83}Nb_{0,13}O_{1,83}$ | 0,175 | 1,1 | 11 | 50 | —»— | [32] |
| $Bi_{0,80}Ta_{0,20}O_{1,70}$ | 0,15 | 0,5 | 1 | 7,3 | —»— | [32] |
| $Bi_{0,88}Mo_{0,12}O_{1,68}$ | 0,16 | 0,6 | 1,7 | 11 | тетрагональная | [25] |
| $Bi_{0,88}W_{0,12}O_{1,68}$ | 0,16 | 1,0 | 4,1 | 15 | гранецентрированная кубическая | [25] |
| $Bi_{0,80}Sm_{0,20}O_{1,5}$ | 0,25 | 0,23 | 2,0 | 15 | —»— | [39] |
| $Bi_{0,80}Pr_{0,20}O_{1,5}$ | 0,25 | 0,30 | 2,0 | 15 | ромбоэдрическая | [41] |

1 — метастаб.; 2 — экстраполиров. ($x(V_O^{\cdot\cdot})$ — доля ионных вакансий в кислородной подрешетке, $\varkappa$ — проводимость).

* Данные для твердого электролита на основе $ZrO_2$ приведены для сравнения.

Температурные пределы применимости оксида висмута в качестве твердого электролита могут быть расширены путем получения твердых растворов. Рот и сотр. [22, 23] установили, что оксид висмута образует твердые растворы со многими оксидами металлов. Получены высокопроводящие фазы оксида висмута с добавками 20—40 мол.% SrO [24]; 12—16 мол.% $WO_3$ [25]; 25—43 мол.% $YO_{1,5}$ [26]; 35—50 мол.% $GdO_{1,5}$ [27]; 15—25 мол.% $NdO_{2,5}$; 18—25 мол.% $TaO_{2,5}$ [28]; 17,5—45 мол.% $ErO_{1,5}$ [35]; 28,5—50 мол.% $DyO_{1,5}$ [36]; 37,5—50 мол.% $SmO_{1,5}$ [39], которые стабиль-

ны в области температур как ниже 1003 К, так и выше 1097 К. Стабилизация высокотемпературной фазы имеет место при некотором сжатии структуры в случае добавления посторонних ионов [36]. Чем больше различие между ионным радиусом $Bi^{3+}$ (0,111 нм [40]) и иона-заместителя, тем сильнее искажается решетка и тем меньше требуется заместителя для возмещения энергии, необходимой для стабилизации высокотемпературной кубической гранецентрированной фазы оксида висмута. При большом различии ионных радиусов наблюдается образование ромбоэдрической фазы либо полная несмешиваемость (рис. 3). На рис. 4, где представлены минимальные добавки ионов лантаноидов для стабилизации высокотемпературной фазы $BiO_{1,5}$ при различных режимах охлаждения в зависимости от ионного радиуса, видно, что минимум имеет место для $Er^{3+}$- иона.

**Твердые электролиты на основе $BiO_{1,5}$** характеризуются кислородионной проводимостью, превышающей более чем на порядок проводимость стабилизированного оксида циркония при тех же температурах [10] (табл. 2).

**Дефектная структура.** Анализ зависимости проводимости от температуры и состава в смешанных оксидах висмута, стабилизированных оксидами редкоземельных металлов, показывает уменьшение энергии активации проводимости в высокотемпературной области, механизм которых подробно изучен на примере системы оксид висмута — оксид эрбия [36—37]. Дифракцией нейтронов подтверждено частичное упорядочение кислородных ионов в стабилизированном оксиде висмута при низких температурах [37]. Величины энергий активации и проводимости для стабилизированного оксида висмута в высокотемпературной области, экстраполированные на $x=0$ (чистый оксид висмута) дают близкие для $BiO_{1,5}$ значения, подтверждающие, что решетка стабилизированного оксида висмута аналогична решетке чистого оксида висмута в высокотемпературной δ-фазе с полной разупорядоченностью кислородных ионов. Следовательно, проводимость в стабилизированном оксиде висмута осуществляется по кислородным вакансиям.

**Оптимизация проводимости.** Результаты исследований проводимости стабилизированных оксидов висмута показывают, что состав с наибольшей ионной проводимостью по кислороду находится в соответствии с общей закономерностью, найденной для стабилизированного оксида циркония: состав с наибольшей кислородионной проводимостью соответствует наименьшему содержанию катиона-заместителя в пределах образования твердого раствора. Наибольшая кислородионная проводимость найдена в оксиде висмута, стабилизированном оксидами редкоземельных металлов [33—37]. В этом случае наблюдаются две противоречивые тенденции: кислородионная проводимость увеличивается с увеличением ионного радиуса заместителя, но минимальная концентрация добавки для стабилизации высокотемпературной фазы $BiO_{1,5}$ также возрастает с увеличением ионного радиуса, что приводит к уменьшению проводимости [37]. Вторая тенденция, однако, более ярко выражена, поэтому максимум проводимости отмечен для оксида висмута, стабилизированного оксидом эрбия с минимумом концентрации добавки для стабилизации высокотемпературной фазы $BiO_{1,5}$ [35]. Феркерк и Бургграаф [37] предполагают наличие максимума проводимости для системы с $TmO_{1,5}$, исходя из радиусов ионов $Bi^{3+}$ и $Tm^{3+}$.

**Границы применимости.** Стабилизированный оксид висмута может быть успешно применен в качестве твердого электролита в широкой области температур и парциальных давлений кислорода. Кроме того, он может быть легко получен в плотной керамической форме [10]. Однако при высоких температурах стабилизированный оксид висмута имеет тенденцию к восстановлению при низких парциальных давлениях кислорода. Такахаси и сотр. [27] показали, что устойчивость стабилизированного оксида висмута против восстановления не выше, чем для чистого оксида висмута. Более поздние исследования Феркерка и Бургграафа [42] свиде-

тельствуют, что даже при больших добавках (до 50 мол.%) устойчивость к восстановлению в отличие от систем CoO [43] и $CeO_2$ [44, 45] не увеличивалась.

Из рис. 5 отчетливо видно, что при низких температурах гальванические ячейки с твердым электролитом на основе $BiO_{1.5}$ и воздушным электродом сравнения могут быть использованы для регистрации малых количеств CO и $H_2$ без разложения стабилизированного оксида висмута. Как чистый, так и стабилизированный $BiO_{1.5}$ в общем стабильны в среде $CO_2$ и $H_2O$, а также в области парциальных давлений кислорода $>10^{-4}$ Па при 1173 К и $>10^{-11}$ Па при 773 К [46].

Интересный путь расширения границ применимости твердых электролитов на основе $BiO_{1.5}$ предложен Кайцером и сотр. [48]. Авторы попытались соединить преимущества стабилизированного $ZrO_2$ (химическая стабильность, очень низкое давление диссоциации) и стабилизированного $BiO_{1.5}$ (высокая кислородионная проводимость, низкая температура спекания). Им удалось получить при добавлении 1—3 мол.% $BiO_{1.5}$ уже при 1350 К плотные образцы (>95 %) в системах $ZrO_2$—$YO_{1.5}$ и $ZrO_2$—CaO.

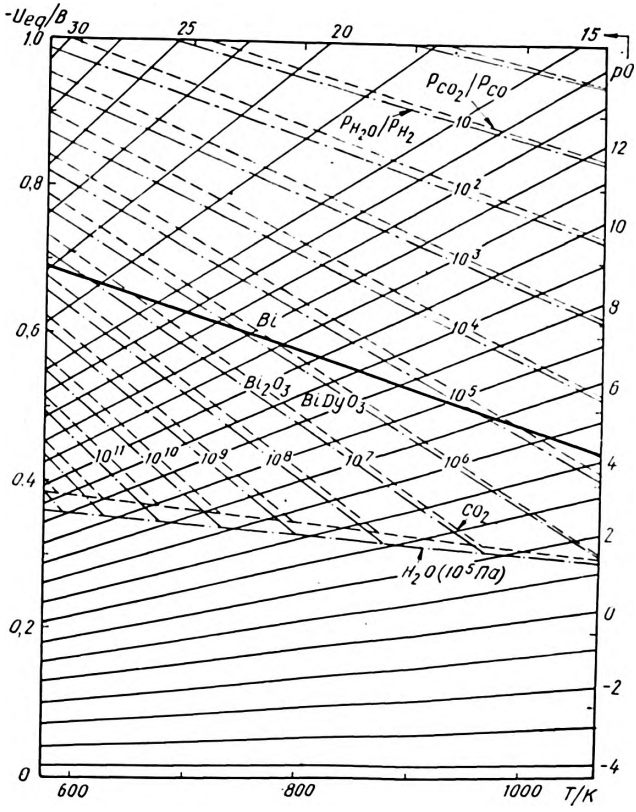



Рис. 5. Диаграмма применимости твердых электролитов на основе оксида висмута в потенциометрическом газовом анализе с воздушным электродом сравнения ($pO = -\lg pO_2/\text{Па}$) [47]

Перспективно также использование смешанных проводников на основе оксида висмута в качестве электродных материалов. Если высокотемпературная фаза оксида висмута стабилизируется добавлением оксидов металлов с переменной валентностью, то может быть получен смешанный кислородионный и электронный проводник. Обнаружена высокая кислородионная и электронная проводимость в системах $BiO_{1,5}$—$PrO_{1,833}$ [41, 46—47] и $BiO_{1,5}$—$TbO_{1,75}$ [46, 47], что дает возможность их использования в качестве электродных материалов в различных устройствах с твердыми электролитами.

Возможными областями применения твердых электролитов на основе оксида висмута являются датчик кислорода для относительно высоких парциальных давлений кислорода, кислородные насосы, гальванические ячейки для получения термодинамических данных при относительно низких температурах.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Перфильев М. В.— Тр. Ин-та электрохимии. Уральский науч. центр АН СССР 1979, № 28, с. 96.
2. Dijk van T., Vries de K. J., Burggraaf A. J.— phys. stat. sol. (a) 1980, v. 58, N 1, p. 115.
3. Hohnke D. K.— Solid State Ionics 1981, v. 2, N 5, p. 531.
4. Wagner C.— Naturwissenschaften 1943, B. 31, S. 265.
5. Hund F.— Z. phys. Chem. 1955, B. 199, S. 142.
6. Tien T. Y., Subbarao E. S.— J. Chem. Phys. 1963, v. 39, p. 1041.
7. Subbarao E. S., Sutter P. H.— J. Phys. Chem. Solids 1964, v. 25, p. 148.
8. Schouler E., Giroud G., Kleitz M.— J. Chim. Phys. 1973, v. 70, p. 1309.
9. Перфильев М. В., Иноземцев М. В., Власов А. Н.— Электрохимия, 1982, т. 18, № 9, с. 1230.
10. Takahashi; T., Iwahara H.— Mat. Res. Bull. 1978, v. 13, p. 1447.
11. Sillen L. G., Aurivillius B.— Z. Kristallogr. 1939, B. 101, S. 483.
12. Sillen L. G., Sillen B.— Z. phys. Chem. 1941, B. 49, S. 27.
13. Gattow G.— Z. anorg. allg. Chem. 1959, B. 298, B. 298, S. 64.
14. Gattow G., Schroeder H.— Z. anorg. allg. Chem. 1962, B. 318, S. 176.
15. Levin E. M., Roth R. S.— J. Res. Nat. Bur. Stand. 1964, v. A68, p. 189.
16. Harwig H. A.— Bismuthsesquide: Phase relatoins and electric properties. Utrecht, 1977, p. 1.
17. Harwig H. A., Gerards A. G.— Thermochim. Acta, 1979, v. 28, p. 121.
18. Harwig H. A., Gerards A. G.— J. Solid State Chem. 1978, v. 26, p. 265.
19. Moebius H.— H., Shuk P.—17. Jahrestagung Vereinigung fuer Kristallogr. Ges. Geolog. Wiss. DDR, 20.—22.4.1983, Leipzig, S. 12.
20. Sillen L. G.— Ark. Kemi Mineral. Geol. 1937, v. 12A, p. 1.
21. Harwig H. A.— Z. anorg. allg. Chem. 1979, B. 444, S. 151.
22. Roth R. S., Waring T. L.— J. Res. Nat. Bur. Stand. 1962, v. A66, p. 451.
23. Levin E. M., Roth R. S.— J. Res. Nat. Bur. Stand. 1964, v. A68, p. 197.
24. Takahashi T., Iwahara H., Nagai Y.— J. Appl. Electrochem. 1972, v. 2, p. 97.
25. Takahashi T., Iwahara H.— J. Appl. Electrochem. 1973, v. 3, p. 65.
26. Takahashi T., Iwahara H., Arao T.— J. Appl. Electrochem. 1975, v. 5, p. 187.
27. Takahashi T., Esaka T., Iwahara H.— J. Appl. Electrochem. 1975, v. 5, p. 197.
28. Idem — J. Solid State Chem. 1976, v. 16, p. 317.
29. Idem — J. Appl. Electrochem. 1977, v. 7, p. 31.
30. Idem — J. Appl. Electrochem. 1977, v. 7, p. 299.
31. Idem — J. Appl. Electrochem. 1977, v. 7, p. 303.
32. Idem — J. Electrochem. Soc. 1977, v. 124, p. 1563.
33. Cahen H. T. $Bi_2O_3$ — $M_2O_3$ Systems: structural, electrical and electrochemical aspects.— Utrecht, 1980, p. 1.
34. Cahen H. T., van den Belt T. G. M., de Wit J. H. W., Broues G. H.— J. Solid State Ionics 1980, v. 1, p. 411.
35. Verkerk M. J., Keizer K., Burggraaf A. J.— Appl. Electrochem. 1980, v. 10, p. 81.
36. Verkerk M. J., Burggraaf A. J.— J. Electrochem. Soc. 1981, v. 128, p. 75.
37. Idem — J. Solid State Ionics 1981, v. 2, N 3/4, p. 463.
38. Demonchy P., Boivin J.— C., Thomas D.—C. R. Acad. Sc. Paris 1980, v. t290, Serie C, p. 279.
39. Iwahara H., Esaka T., Sato T., Takahashi T.— J. Solid State Chem. 1981, v. 39, p. 17.
40. Shannon R. D.— Acta Cryst. 1976, v. A32, p. 751.
41. Esaka T., Iwahara H., Kunieda H.— J. Appl. Electrochem. 1982, v. 12, p. 235.

42. Verkerk M. J., Burggraaf A. J.— J. Appl. Electrochem. 1980, v. 10, p. 677.
43. Park K., Logothesis E. H.— J. Electrochem. Soc. 1977, v. 124, p. 1443.
44. Takahashi T., Ito K., Iwahara H.— Rev. Energ. Primaire 1966, v. 2, p. 42.
45. Takahashi T., Iwahara H., Nagai Y.— J. Appl. Electrochem. 1977, v. 7, p. 299.
46. Shuk P.— Entwicklung oxidkeramischer galvanischer Festelektrolytzellen ohne Edelmetalle.— Greifswald, 1982, p. 1.
47. Shuk P., Jakobs S., Moebius H.— H.— Hauptjahrestagung der Chemischen Ges. DDR. 2.—4.12.1980, Karl-Max-Stadt, S. 100.
48. Keizer K., Verkerk M. J., Burggraaf A. J.— Ceramurgia Int. 1979, v. 5, p. 143.

Поступила в редакцию
04.07.83.

*НИИ ФХП, кафедра физической химии*

*УДК 628.3 : 541.183*

*А. А. СОСНОВСКАЯ, В. И. ВЛАСОВА, Е. П. ПЕТРЯЕВ, И. П. ЕДИМЕЧЕВА, Н. Н. СУББОТИНА*

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ИНСЕКТИЦИДНЫХ ПРЕПАРАТОВ НА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ

Сточные воды производства инсектицидных препаратов «Прима-71» и «Дихлофос» в аэрозольной упаковке загрязнены инсектицидами: ДДТ (п, п′ — дихлордифенилтрихлорэтан), ГХЦГ (γ-гексахлорциклогексан), ДДВФ (диметил-2,2-дихлорвинилфосфат), а также керосином и ксилолом. Вопросы обезвреживания инсектицидсодержащих сточных вод весьма актуальны. К числу перспективных и экономичных способов очистки таких сточных вод относятся методы адсорбции на активированных углях [1, 2].

Задачей настоящей работы являлось исследование процесса адсорбции высокотоксичных загрязнений из сточных вод с целью разработки технологии адсорбционной очистки стоков производства инсектицидных препаратов.

Для выбора адсорбента с оптимальными показателями по адсорбции органических загрязнений из сточных вод исследованы четыре образца гранулированных активированных углей, выпускаемых отечественной промышленностью: АГ-3, КАД-йодный, АГ-5, БАУ. Основные характеристики адсорбентов приведены в [3].

Содержание ДДТ и ГХЦГ в пробах определяли методом газо-жидкостной хроматографии с применением детектора по захвату электронов [4]. Концентрацию ДДВФ в сточных водах и суммарную концентрацию керосина и ксилола определяли колориметрическим методом, согласно [5, 6].

Равновесие адсорбционного процесса зависит от состава сточной воды и природы ее компонентов, с одной стороны, и свойств адсорбента, с другой. Сточная вода — сложная система, для которой характерно взаимное вытеснение компонентов с поверхности адсорбента. Полученные изотермы адсорбции ДДТ, ГХЦГ, ДДВФ и нефтепродуктов (сумма керосина и ксилола) из сточных вод на активированных углях разных марок в большинстве случаев являются вогнутыми и соответствуют III типу классификации БЭТ [1, с. 27]. Такого типа изотермы описывают сильное межмолекулярное взаимодействие в фазе сорбата. На рис. 1, *а* показаны изотермы адсорбции ДДТ из сточной воды производства препарата «Прима-71», имеющей следующий состав: ДДТ 0,77, ГХЦГ 0,33, ДДВФ 4,2, нефтепродукты 43 мг/л. Изотермы адсорбции инсектицида ДДВФ из сточной воды производства препарата «Дихлофос» показаны на рис. 1, *б*, сточная вода загрязнена инсектицидом ДДВФ ($C = 20{,}5$ мг/л) и нефтепродуктами ($C = 24{,}7$ мг/л).

Сравнение изотерм адсорбции инсектицидов на активированном угле

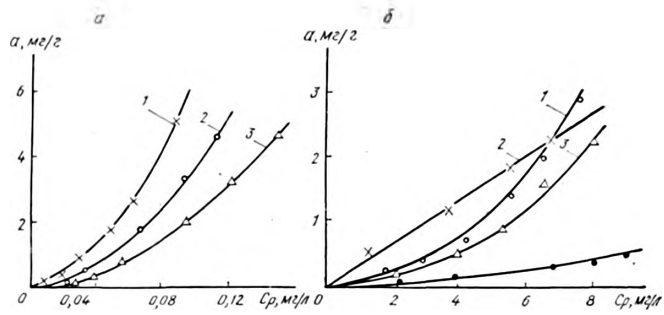



Рис. 1. Изотермы адсорбции ДДТ *(а)* из сточной воды производства препарата «Прима-71» и ДДВФ *(б)* из сточной воды производства препарата «Дихлофос» на активированных углях разных марок:
*1* — АГ-3; *2* — АГ-5; *3* — КАД-йодный; *4* — БАУ

одной марки показало, что эффективность адсорбции на всех изученных углях уменьшается в ряду: ДДТ>ГХЦГ> ДДВФ. Наименее эффективно поглощается ДДВФ, молекулы которого имеют наибольшую полярность. Наличие в молекуле ДДТ двух бензольных колец, соединенных с третичным атомом углерода, обусловливает высокую избирательность адсорбции ДДТ из сточной воды.

Согласно полученным данным, среди изученных гранулированных углей наилучшим адсорбентом для очистки сточных вод от инсектицидов, керосина и ксилола является активированный уголь марки АГ-3. Так как адсорбция в динамических условиях позволяет более полно использовать емкость адсорбента и имеет технологические и экономические преимущества перед адсорбцией в статических условиях, более целесообразным является проведение процесса адсорбционной очистки в динамических условиях. Изучено влияние концентрации загрязнений в сточных водах, скорости фильтрования и высоты слоя активированного угля АГ-3 на процесс адсорбционной очистки сточных вод. Получены выходные кривые динамики адсорбции ДДТ, ГХЦГ, ДДВФ, керосина и ксилола из сточных вод. За проскок принимали концентрации загрязнений, равные их ПДК. На рис. 2 представлены выходные кривые динамики адсорбции загрязнений из сточной воды производства препарата «Прима-71» с сум-

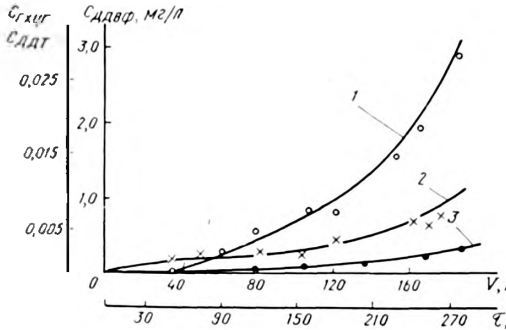



Рис. 2. Выходные кривые динамики адсорбции на угле АГ-3 загрязнений сточных вод производства препарата «Прима-71»:
*1* — ГХЦГ; *2* — ДДВФ; *3* — ДДТ

марной концентрацией загрязнений 48,3 мг/л при высоте слоя угля 25 см. Из рисунка видно, что предельно допустимая концентрация в фильтрате достигается раньше других инсектицидов для ГХЦГ (ПДК=0,02 мг/л) Концентрация ДДТ при этом в 40—50 раз, а ДДВФ — в 1,5—2 раза меньше их ПДК (0,1 и 1 мг/л соответственно). Керосин (ПДК=0,1 мг/л) и ксилол (ПДК=0,05 мг/л) в фильтрате отсутствовали при очистке воды на колонках, высота слоя угля в которых превышала 25 см. Наблюдаемый порядок проскока инсектицидов в фильтрат сохраняется независимо от общей концентрации загрязнений в сточной воде, а также от скорости фильтрования и высоты слоя адсорбента. Этот порядок согласуется с полученными в статических условиях данными по эффективности адсорбции загрязнений из сточных вод с учетом величины предельно допустимых концентраций каждого из инсектицидов. Так, адсорбционная способность ГХЦГ значительно больше, чем ДДВФ, однако ПДК последнего в 50 раз выше, в связи с чем проскоковая концентрация в фильтрате для гексахлорана достигается раньше, чем для ДДВФ.

При пропускании сточной воды производства препарата «Дихлофос» через угольный слой содержание ДДВФ в фильтрате не превышало ПДК; нефтепродукты в очищенной воде не обнаружены.

**Адсорбционная очистка сточных вод производства инсектицидных препаратов «Прима-71» и «Дихлофос» активированным углем АГ-3 в динамических условиях (диаметр колонок—20,5 мм)**

| Суммарная концентрация загрязнений сточной воды, мг/л | Средняя скорость фильтрования, м/ч | Высота слоя угля, см | Вес слоя угля, г | Объем очищенной воды, л | Время защитного действия слоя, ч | Удельная адсорбция суммы загрязнений, мг/г | Удельный расход угля, г/л |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | «Прима-71» | | | |
| 48,3 | 2,0 | 14 | 20,0 | 105 | 151,0 | 254 | 0,19 |
| 48,3 | 2,0 | 25 | 37,4 | 165 | 240,0 | 213 | 0,22 |
| 48,3 | 2,0 | 38 | 54,5 | 290 | 420,0 | 258 | 0,19 |
| 48,3 | 4,3 | 14 | 20,0 | 45 | 32,6 | 108 | 0,44 |
| 48,3 | 4,3 | 25 | 37,4 | 110 | 79,7 | 142 | 0,34 |
| 22,5 | 5,4 | 20 | 29,4 | 170 | 97,0 | 130 | 0,17 |
| 22,5 | 5,4 | 30 | 44,5 | 290 | 161,0 | 146 | 0,15 |
| | | | | «Дихлофос» | | | |
| 45,2 | 1,9 | 24,5 | 36,5 | 20 | 31,8 | 24,8 | 1,83 |
| 45,2 | 1,9 | 36,5 | 54,0 | 40 | 63,5 | 33,5 | 1,35 |
| 45,2 | 1,9 | 49,5 | 73,0 | 59 | 93,6 | 36,5 | 1,24 |
| 45,2 | 1,9 | 68,0 | 101,0 | 83 | 131,8 | 37,1 | 1,22 |
| 45,2 | 1,0 | 36,5 | 54,0 | 52 | 157,5 | 43,5 | 1,04 |
| 45,2 | 4,0 | 36,5 | 54,0 | 30 | 22,8 | 25,1 | 1,80 |
| 30,7 | 1,9 | 36,5 | 54,0 | 104 | 165,0 | 59,1 | 0,52 |
| 14,7 | 1,9 | 36,5 | 54,0 | 300 | 476,0 | 81,8 | 0,18 |

Объем очищенной воды и время защитного действия ($\tau$) слоя активированного угля возрастают с увеличением высоты слоя и уменьшением скорости фильтрования и концентрации загрязнений в сточной воде (см. таблицу). Так, для сточной воды производства препарата «Дихлофос» уменьшение концентрации загрязнений в три раза (с 45,2 до 14,7 мг/л) приводит к увеличению времени защитного действия угольного слоя в 7,5 раз (с 63,5 до 476 ч). Средний удельный расход угля воз-

растает пропорционально скорости фильтрования и концентрации загрязнений в сточных водах. Установлено, что при проведении процесса очистки на двух последовательно соединенных колонках τ слоя угля в 1,85 раза больше, чем на одноколонной установке с таким же количеством угля. С учетом средней концентрации загрязнений, составляющей 20—25 и 15 мг/л для сточных вод производства препаратов «Прима-71» и «Дихлофос» соответственно, удельный расход активированного угля при оптимальной скорости фильтрования 2,0 м/ч и проведении процесса очистки на двухколонной установке составляет 0,07 и 0,10 г/л.

На основании полученных результатов произведен расчет промышленных адсорбционных фильтров и разработана безотходная технология очистки сточных вод от высокотоксичных инсектицидов и нефтепродуктов. В основе разработанной технологии лежит адсорбция загрязнений из сточных вод на активированном угле АГ-3 после предварительного отстаивания стока с целью отделения основного количества керосина и ксилола с растворенными в них инсектицидами. Данная технология отличается высокой эффективностью. Очищенная до норм ПДК вода возвращается в производство, жидкие отходы утилизируются, замена угля в адсорбционных фильтрах производится не чаще одного раза в год. Отработанный активный уголь сжигается без загрязнения атмосферы за счет улавливания хлорида водорода, который выделяется при разложении сорбированных углем хлорсодержащих инсектицидов. Технико-экономическая оценка разработанного метода очистки сточных вод показала, что он в 15 раз экономичнее метода термического обезвреживания таких стоков.

Внедрение адсорбционного метода очистки сточных вод позволит организовать на предприятиях бытовой химии природоохранную технологию производства инсектицидных препаратов в аэрозольной упаковке.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды.— Л., 1982.
2. Шевченко М. А., Марченко П. В., Таран П. П. и др. Очистка питьевых и сточных вод от ядохимикатов — Киев, 1975.
3. Колышкин Д. А., Михайлова К. К. Активные угли: Свойства и методы испытаний. Справочник / Под общ. ред. проф. Т. Г. Плачекова.— Л., 1972.
4. Гриенко Д. В., Клисенко А. М. Методы определения пестицидов в воде.— Киев, 1973, вып. 1.
5. Крамаренко В. Ф., Туркевич Б. В. Анализ ядохимикатов.— М., 1978.
6. Определение содержания масла и нефтепродуктов в сточных водах и их очистка: Тематическая подборка № 24-143/3-1-79. Сер. Коммунальное хозяйство.— Минск, 1979.



Поступила в редакцию 14.02.83.

*НИИ физико-химических проблем*



*УДК 541.183.12 : 541.49*



*О. Р. СКОРОХОД, А. А. СОСНОВСКАЯ, С. Н. ДЕНИСЕНКО*


# ЛИГАНДООБМЕННАЯ СОРБЦИЯ И КОНКУРЕНТНАЯ КООРДИНАЦИЯ ПИРИДИНА И ТИОМОЧЕВИНЫ В ФАЗЕ НАБУХШЕГО ФОСФОРНОКИСЛОГО КАТИОНИТА

Лигандная сорбция пиридина (Py) и тиомочевины (Thio) из растворов их смеси сульфокатионитом КУ-2 рассмотрена в [1]. В процессе сорбции имеет место конкурентная координация лигандов и образуются довольно устойчивые смешанные металл-пиридин-тиомочевинные комплексы. Весьма ограниченное число работ в этом направлении затрудняет понимание многих процессов, протекающих в подобных системах, и использование их в лигандообменной хроматографии [2].

В настоящей работе обсуждены результаты исследования сорбции пиридина и тиомочевины из их индивидуальных растворов и из смеси фос-

форнокислым катионитом КРФ в H- Cu-, Zn-, Cd-ионных формах. Сильное сродство слабокислотных катионитов к иону $H^+$ затрудняет получение чистых солевых форм, в связи с чем использовались смешанные водородно-солевые ионные формы. При расчете количества лиганда, координационно связанного с ионами металла, учитывалась сорбция Py и Thio H-формой катионита. Подготовка ионита и методика эксперимента соответствовали [1, 3]. Физико-химическая характеристика полученных ионных форм катионита (табл. 1) свидетельствует о достаточно высокой емкости солевых форм фосфорнокислого катионита по отношению к Py и Thio (4—8 ммоль/г); причем, в отличие от сульфокатионита, в области изученных концентраций лигандов величины сорбции на КРФ, как правило, не превышают обменной емкости ионита. Изотермы сорбции характеризуются наличием участков насыщения. Ионит в H-форме практически не сорбирует тиомочевину, что, видимо, связано с ее низкой основностью. Это согласуется и с принципами ЖМКО, ион $H^+$ является жесткой кислотой и поэтому тиомочевина, основание мягкое, не образует соответствующих комплексов. При высоких концентрациях тиомочевины в растворе в фазе набухшего Cu — H-ионита она восстанавливает ионы $Cu^{2+}$, как это наблюдается и в растворах [4]. Заметим, что в присутствии тиомочевины сорбция пиридина солевыми формами ионита резко снижается, наличие Py в меньшей мере сказывается на сорбции Thio.

По данным распределения Py и Thio построены кривые образования в координатах $\bar{n} - p[L]$, где $\bar{n}$ — среднее число лигандов, координиро-

Таблица 1

**Характеристика катионита КРФ-8п**

| Ионная форма | Обменная емкость, мг-экв/г | | Набухание в воде, г/г | Сорбция оснований при $[L]=0.7$ М, ммоль г | |
|---|---|---|---|---|---|
| | H— | Me— | | Py | Thio |
| H— | 7,42 | — | 0,86 | 8,0 | 0,0 |
| H— Cu— | 3,66 | 3,06 | 0,35 | 6,4 | 4,8 |
| H— Cd— | 3,35 | 2,90 | 0,31 | 5,1 | 4,0 |
| H— Zn— | 3,21 | 3,36 | 0,27 | 4,9 | 6,6 |

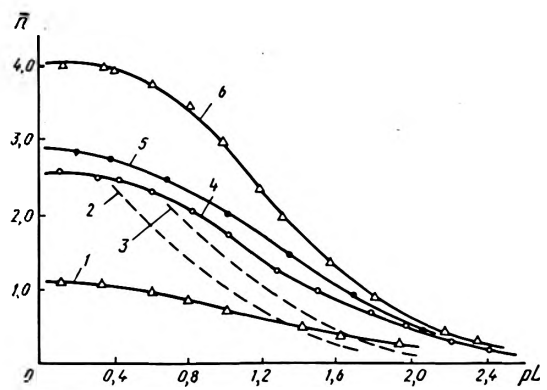



Рис. 1. Кривые образования пиридиновых *(1, 2, 5)* и тиомочевинных *(3, 4, 6)* комплексов кадмия в фазе катионита КРФ-8п *(1, 4)*, КРС-8п *(5, 6)* и в водном растворе *(2, 3)*

ванных ионом-комплексообразователем; [L] — равновесная концентрация свободного лиганда (рис. 1). Рассчитанные при помощи кривых образования значения констант устойчивости комплексов пиридина и тиомочевины с различными противоионами в фазе фосфорнокислого и сульфополистирольного катионита (табл. 2) сравниваются со значениями констант устойчивости в водном растворе, приведенными в литературе. Полученные результаты свидетельствуют о том, что устойчивость комплексов Py и Thio с противоионом в фазе фосфорнокислого катионита меньше, чем в сульфокатионите, однако, как правило, больше, чем в водном растворе. Меньшая устойчивость комплексов в фазе катионита КРФ по сравнению с сульфокатионитом КРС обусловлена способностью фосфорнокислых ионогенных групп к комплексообразованию с ионами переходных и многих других металлов с образованием в ионите комплексных структур типа хелатов [5]. В связи с тем, что два места в координационной сфере противоионов $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$ и $Cd^{2+}$ в фазе КРФ заняты фосфорнокислыми группами ионита, среднее число молекул Py и Thio, координированных этими противоионами ($\bar{n}$), в фазе фосфорнокислого катионита меньше, чем в сульфокатионите. Так, для пиридиновых комплексов $Zn^{2+}$ и $Cd^{2+}$ в фазе КРФ $\bar{n}$ при изученных концентрациях Py в водном растворе (до 1 М) близко к единице, а в фазе сульфокатионита $\bar{n} \sim 3$ (см. рис. 1). Величина для тиомочевинных комплексов $Cd^{2+}$ в фазе КРФ не превышает трех, в то время как в фазе КРС в тех же условиях достигает четырех. При этом в фазе фосфорнокислого катионита образуются смешанные комплексы, одним из лигандов в которых является фиксированная группа ионита. Равновесие процесса комплексообразования в ионите определяется концентрацией лигандов во внешнем растворе и устойчивостью комплексов противоиона с фосфорнокислыми группами катионита и с молекулами сорбируемых лигандов, поэтому, например, тиомочевина, образующая более устойчивые комплексы с металлами, при достаточно высоких концентрациях в растворе (около 1 М) способ-

Таблица 2

**Логарифмы констант устойчивости комплексов в ионитах КРФ, КРС и в водном растворе**

| Комплексный ион | КРФ-8п | КРС-8п | Водный раствор | Ссылка |
|---|---|---|---|---|
| $[CdPy]^{2+}$ | 1,43 | 2,04 | 1,27 | [7] |
| $[CuPy]^{2+}$ | 1,74 | 2,82 | 2,52 | [7] |
| $[Cu(Py)_2]^{2+}$ | 2,52 | 4,86 | 4,38 | [7] |
| $[ZnPy]^{2+}$ | 1,40 | 1,72 | 1,08 | [7] |
| $[CdThio]^{2+}$ | 1,99 | 2,40 | 1,58 | [8] |
| $[Cd(Thio)_2]^{2+}$ | 3,13 | 3,90 | 2,63 | [8] |
| $[Cd(Thio)_3]^{2+}$ | 3,53 | 5,06 | 3,74 | [8] |
| $[CuThio]^{2+}$ | 3,20 | 3,68 | — | — |
| $[Cu(Thio)_2]^{2+}$ | 4,32 | 6,44 | — | — |
| $[Cu(Thio)_3]^{2+}$ | 4,82 | 7,34 | — | — |
| $[Cu(Thio)_4]^{2+}$ | 4,8 | 7,52 | — | — |
| $[ZnThio]^{2+}$ | 0,70 | 1,14 | 0,50 | [9] |
| $[Zn(Thio)_2]^{2+}$ | 1,17 | 1,98 | 0,82 | [9] |
| $[Zn(Thio)_3]^{2+}$ | 1,69 | 2,61 | — | — |
| $[Zn(Thio)_4]^{2+}$ | 2,04 | 2,89 | — | — |
| $[CdThioPy]^{2+}$ | 3,03 | 3,89 | — | — |
| $[Cd(Thio)_3Py]^{2+}$ | 4,17 | 4,40 | — | — |
| $[Cu(Thio)_2Py]^{2+}$ | 5,53 | 7,50 | — | — |

на замещать фосфорнокислые группы ионита в координационной сфере противоиона.

Согласно полученным данным, в фазе фосфорнокислого ионита устойчивость комплексов Py и Thio с ионом $Cu^{2+}$ больше, чем с ионами $Zn^{2+}$ и $Cd^{2+}$, что наблюдается также и в фазе сульфокатионита. Комплексы тиомочевины с ионами $Cu^{2+}$ и $Cd^{2+}$ в фазе ионита более устойчивы, чем соответствующие комплексы пиридина.

При сорбции пиридина и тиомочевины из их смеси в фазе КРФ в принятых нами условиях получены разнолигандные комплексы состава $[MeThioPy]^{2+}$ и $[Me(Thio)_2Py]^{2+}$. Как следует из кривых образования (рис. 2), при увеличении концентрации одного из лигандов в фазе ионита последовательно протекают реакции замещения и присоединения, константы равновесия которых K можно оценить следующим образом. Так, для реакции замещения $RMeL_i + L' \rightleftarrows RMeL_{i-1}L' + L$ $\lg K_1 = pL' - pL$ при $\bar{n}_{L'} = 0{,}5$ и $\bar{n}_L = \bar{i} - 0{,}5$, а для реакции присоединения $RMeL_{i-1}L' + L' \rightleftarrows RMeL_{i-1}L_2'$ $\lg K_2 = pL'$ при $\bar{n}_{L'} = 1{,}5$ и $\bar{n}_L = \bar{i} - 1$ и т. д.

Константы равновесия реакций комплексообразования использованы для расчета констант устойчивости смешанных комплексов $\beta_{i,j}$: $\lg \bar{\beta}_{i-1,j} = \lg \bar{K}_1 + \lg \bar{\beta}_{i,0}$, $\lg \bar{\beta}_{i-1,2} = \lg \bar{K}_2 + \lg \bar{\beta}_{i-1,1}$ и т. д.

Устойчивость разнолигандных комплексов пиридина и тиомочевины с противоионами $Cd^{2+}$ и $Cu^{2+}$ в фазе фосфорнокислого катионита меньше, чем в фазе сульфокатионита, что наблюдалось и для однородных комплексов пиридина и тиомочевины с противоионом (табл. 2).

Из рис. 2 видно, что Thio избирательно поглощается фосфорнокислым катионитом из смеси Thio — Py, об этом же свидетельствуют и рассчитанные согласно [6, с. 19] величины прочности связи металл — лиганд в смешанных комплексах, образующихся в фазе КРФ. Так, прочность связи Cd — Py в комплексе $[CdThioPy]^{2+}$ составляет 0,83 ккал/моль, связи Cd — Thio — 1,29 ккал/моль, прочность связи второй молекулы Thio

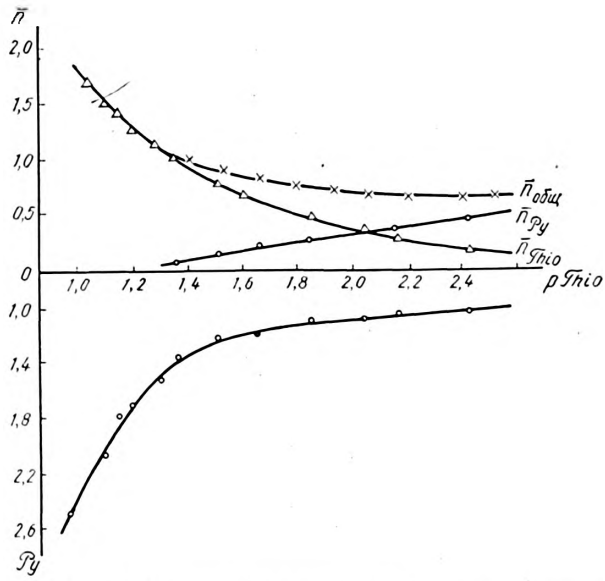



Рис. 2. Кривые образования смешанных кадмий-пиридин-тиомочевинных комплексов в фазе катионита КРФ-8п

с ионом $Cd^{2+}$ в комплексе $[Cd(Thio)_2Py]^{2+}$ составляет 0,98 ккал/моль В фазе сульфокатионита прочность соответствующих связей больше, чем в фазе КРФ. При переходе от сульфокатионита к фосфорнокислому катиониту связь Me — Py в смешанных комплексах Py и Thio с противоионом ослабляется в 1,5—2 раза больше, чем связь Me — Thio, что повышает избирательность процесса сорбции.

Фаза набухшего фосфорнокислого ионита, фиксированная группа которого способна к комплексообразованию с противоионом, оказывается, таким образом, подходящей средой для образования достаточно устойчивых не только однолигандных, но и разнолигандных комплексов пиридина и тиомочевины с противоионом.

### ЛИТЕРАТУРА


1. Скороход О. Р., Варавва А. Г.— ЖФХ, 1976, т. 50, с. 492.
2. Риман В., Уолтон Г. Ионообменная хроматография в аналитической химии.— М., 1973.
3. Скороход О. Р., Сосновская А. А.— Вести. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1978, № 2, с. 11.
4. Федорова О. С.— ЖОХ, 1954, т. 24, с. 62.
5. Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы).— М., 1980.
6. Устойчивость смешанных комплексных соединений в растворах / Под ред. Я. Д. Фридмана.— Фрунзе, 1971.
7. Справочник химика.— М.— Л., 1965, т. 3.
8. Шульман В. М., Краморева Т. В.— Изв. Сиб. отд. АН СССР, 1961, № 7, с. 55.
9. Краморева Т. В., Шульман В. М.— Изв. Сиб. отд. АН СССР, 1961, № 8, с. 69.



Поступила в редакцию
22.03.83.



*Кафедра аналитической химии*



*УДК 539.232+546.824 : 548.735*



*Д. М. ОВЧИННИКОВ, Т. Л. ЛУК*


## СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ГИДРОЛИТИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ ДИОКСИДА ТИТАНА

Гидролиз растворов алкоксидов титана — один из наиболее простых способов получения тонких пленок диоксида титана, применяющихся в оптике, электронике и других областях современной техники [1—3]. Однако, несмотря на обширную литературу, посвященную получению пленок этим методом, сведений о процессах, которые протекают при кристаллизации пленок, образующихся при гидролизе алкоксидов титана, и о фазовом составе пленок при различных условиях их термообработки, недостаточно. Отмечается, что в пленках, полученных гидролизом растворов тетраэтоксититана, при повышенных температурах происходит кристаллизация [4]; первые следы дифракционных колец появляются при 350 °С; при 900 °С в пленках присутствует лишь анатаз [5].

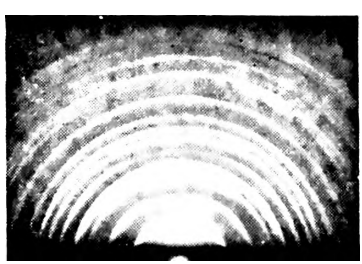
Целью данной работы явилось определение условий кристаллизации пленок, полученных гидролизом растворов алкоксидов титана, а также изучение влияния состава пленкообразующего раствора на фазовые и структурные превращения в пленках при прокаливании.

Исходными реактивами служили индивидуальные тетраэтоксититан (ТЭОТ) и тетрабутоксититан (ТБОТ) марки «ч» и 48 %-ный раствор полибутоксититана (ПБОТ) в бутаноле, содержащий, по данным анализа, 24,7 % $TiO_2$, что соответствует эмпирической формуле $TiO_{1.425}(OC_4H_9)_{1.15}$ для ПБОТ. Исследовались семь серий пленок, различающихся составом исходных растворов: 5 %-ные растворы ТЭОТ, ТБОТ, ПБОТ в абсолютном этаноле с добавками HCl (5 капель концентрированной соляной кислоты на 100 мл раствора) и без добавок (шесть серий) и 5 %-ный раствор ПБОТ в трет-бутаноле. Выбор этих растворов обусловлен прак-

тическим интересом [6], к тому же влияние условий приготовления пленок (природа исходного алкоксида, растворитель, добавки) остается малоизученным. Пленки толщиной 500—2000 Å получали по методике [6] путем нанесения растворов на вращающуюся подложку (пластина из полированного кремния).

Изучение фазового состава пленок и структурных превращений, происходящих в них при прокаливании, проводилось методом электронографии на отражение (электронограф ЭР-100, рабочее напряжение 75 кВ). Пленки подвергались термообработке в интервале температур 100—1000 °С. Исходные и прогретые при 100 °С пленки являются аморфными независимо от состава пленкообразующего раствора. На начальных стадиях кристаллизации (400 °С, 18 ч, 500°, 1 ч) дифракционная картина свидетельствует о наличии кристаллической и аморфной фаз в системе: на электронограмме на очень сильном фоне выделяется рефлекс, соответствующий $d \sim 3{,}5$ Å. Дифракционная линия состоит из отдельных точек; в условиях сильного фона можно сделать вывод о большом размере кристаллических фрагментов и небольшом их количестве в исследуемой пленке. Это можно объяснить присутствием в аморфной пленке кристаллических продуктов неполного разложения алкоксидов, что согласуется с предположением о наличии в гидролитических пленках органических продуктов при температурах прогрева до 500 °С [6]. На возможность образования кристаллических продуктов такого характера указано в работе [7], где пленки получались разложением ТБОТ в тлеющем разряде. Набор линий, характерный для анатаза, зафиксирован на электронограммах при дальнейшем прогреве пленок всех семи серий при 500 °С (3 ч). Структура анатаза сохраняется и в пленках, прогретых при 700 °С, при этом повышается четкость дифракционной картины, что связано с полным превращением $TiO_2$ из аморфного в анатаз и укрупнением кристаллов.

Для образцов серий 1—6 из этанольных растворов при анализе электронограмм обнаружена текстура, т. е. наличие агрегатов большого количества закономерно ориентированных кристаллов (см. рисунок). Согласно [8], полученная электронограмма свидетельствует о наличии в пленках игольчатой текстуры. Геометрия электронограммы может быть объяснена при анализе обратной решетки кристалла анатаза, если рассмотреть трансформацию обратной решетки при моделировании электронограммы путем вращения решетки вокруг осей текстуры. В случае игольчатой текстуры обратная решетка подвергается вращению в двух направлениях, что эквивалентно вращению микрочастицы (иголки) вокруг своей оси с последующим поворотом микрочастицы вокруг оси, перпендикулярной к первой оси. При съемках на отражение дифракционные полуокружности вырождаются в дуги, и лишь линии, находящиеся в плоскости, перпендикулярной к первой оси текстуры, дают полуокружности. При таких условиях съемки в соответствии с геометрией рассеяния реализуется перпендикулярное подложке сечение обратной решетки кристалла (нулевой угол падения электронного луча). Интенсивность рефлексов на дифрактограмме, согласно приведенной модели, постоянна на всем протяжении дифракционного рефлекса. Прогрев пленок при 800 °С приводит на первой стадии к выделению на рефлексах дифракционных нитей с большей интенсивностью. Это свидетельствует о перестройке мик-



Электронограмма, полученная дифракцией на отражение от пленок диоксида титана (анатаз, начальная стадия кристаллизации)

рокристаллов и переходе игольчатой текстуры в пластинчатую, т. е. первоначально происходит коалесценция микрокристаллов анатаза с сохранением преимущественной ориентации. Затем происходит превращение анатаза в рутил. Возникающий из текстурированных микрокристаллов анатаза рутил обладает игольчатой текстурой (наличие на электронограммах особенностей, описанных при анализе текстуры анатаза). При дальнейшем прогреве происходит укрупнение микрокристаллов с разрушением текстуры. Температуры и время прогрева, необходимые для начала перехода анатаза в рутил, возрастают с увеличением способности алкоксидов к гидролизу (в ряду ПБОТ, ТБОТ, ТЭОТ — 800°, 1 ч, 900°, 3 ч, 1000°, 1 ч, соответственно) при использовании этанольных растворов без добавок HCl. Для пленок, полученных в присутствии добавок HCl, температура перехода анатаз — рутил увеличивается в случае этанольных растворов ТБОТ и ПБОТ, но не ТЭОТ (см. таблицу), причем влияние добавок HCl более выражено в случае ПБОТ, т. е. степень влияния добавок HCl на температуру перехода анатаз — рутил уменьшается с увеличением склонности алкоксидов к гидролизу в ряду ПБОТ, ТБОТ, ТЭОТ.

**Условия начала формирования рутила в гидролитических пленках диоксида титана**

| Номер серии | Состав пленкообразующего раствора | | | Условия начала перехода анатаза в рутил | |
|---|---|---|---|---|---|
| | алкоксид титана | растворитель | добавки | $t$, °C | $t$, ч |
| 1 | ТЭОТ | этанол | — | 1000 | 1 |
| 2 | ТЭОТ | этанол | HCl | 1000 | 1 |
| 3 | ТБОТ | этанол | — | 900 | 3 |
| 4 | ТБОТ | этанол | HCl | 1000 | 1 |
| 5 | ПБОТ | этанол | — | 900 | 1 |
| 6 | ПБОТ | этанол | HCl | 1000 | 3 |
| 7 | ПБОТ | трет-бутанол | — | 800 | 1 |

В пленках серии 7, полученных из трет-бутанольных растворов ПБОТ и прогретых при 500—700 °C, микрокристаллы анатаза располагаются беспорядочно. При этом в отличие от пленок, полученных из этанольных растворов, уже после одночасового прогрева пленок при 800 °C на дифрактограммах наряду с линиями анатаза зафиксированы линии рутила. Такая смесь сохраняется и при длительном (24 ч) прогреве. Вероятно, текстура кристаллических пленок $TiO_2$ определяется надмолекулярной структурой первичной пленки Ti-содержащего полимера, зависящей от условий ее формирования и, в частности, от растворителя.

В отличие от пленок исходные и прогретые при 40—120 °C порошкообразные продукты гидролиза алкоксидов титана водой являются слабокристаллическими [6]. В работе [9] отмечается, что кристаллизация аморфных порошкообразных продуктов гидролиза алкоксидов титана при обработке их в автоклаве происходит лишь в присутствии воды. Можно предположить, что исходные пленки в отличие от порошков являются аморфными ввиду того, что гидролиз в случае пленок протекает в присутствии значительно меньших количеств воды (пленки формируются на воздухе при относительной влажности около 40 %). Для проверки этого предположения пленки обрабатывались в парах воды либо в кипящей дистиллированной воде в течение 5 мин — 3 ч (при более длительной обработке пленки разрушались). Обработке подвергались как исходные, так и предварительно прогретые в течение 1 ч при 100 °C пленки, полученные из 5 %-ных растворов ТЭОТ, ТБОТ и ПБОТ в трет-бутаноле.

Пленки, обработанные в парах воды, были аморфными. При обработке в кипящей воде кристаллизация в пленках начиналась уже через 15 мин (пленки из ТБОТ и ПБОТ) — 30 мин (пленки из ТЭОТ). При дальнейшем кипячении происходит существенное упорядочение структуры пленки, и, если для начальной стадии кристаллизации характерны размытые широкие кольца на электронограммах, что свидетельствует о несовершенстве кристаллической структуры, то обработка в кипящей воде в течение 3 ч приводит к формированию анатаза с достаточно высокой степенью совершенства кристаллов. В пленках, обработанных в течение 1 ч в кипящей воде, зафиксировано образование игольчатых текстур. В случае ТЭОТ и ТБОТ возникшая текстура исчезает при увеличении времени обработки, что свидетельствует о существенной перестройке в расположении микрочастиц $TiO_2$. При обработке в кипящей воде предварительно прогретых пленок текстура отсутствует, что, вероятно, связано с различиями в процессах, происходящих при обработке в кипящей воде исходной пленки Ti-содержащего полимера и предварительно прогретой пленки, в которой процессы гидролиза и полимеризации к моменту начала обработки прошли значительно глубже, чем в исходной.

На основании полученных данных можно высказать предположение о том, что в присутствии воды в первоначально образовавшейся пленке происходит полный гидролиз с формированием достаточно упорядоченного диоксида титана, тогда как при термической обработке пленки, представляющей собой полимерный продукт неполного гидролиза алкоксида титана, в результате термодеструкции полимера образуется рыхлая неупорядоченная структура диоксида титана, вследствие чего температура формирования кристаллической фазы в таких пленках существенно выше, чем в случае пленок, обработанных в воде при температуре кипения.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Крылова Т. Н. Интерференционные покрытия.— Л., 1973.
2. Тонкие неорганические пленки в микроэлектронике.— Л., 1972.
3. Свиридов В. В., Браницкий Г. А., Соколов В. Г. А. с. 636579, G 03c (СССР). Фотографический материал.— Опубл. в БИ, 1978, № 49.
4. Добычин Д. П., Погодаев А. К.— Опт.-мех. пром., 1959, № 12, с. 25.
5. Крылова Т. Н., Багдыкьянц Г. О.— Опт. и спектр., 1960, т. 9, № 5, с. 644.
6. Лук Т. Л., Овчинников Д. М., Горошко Н. Н., Соколов В. Г. Гидролитические пленки диоксида титана.— Рукопись деп. в ВИНИТИ. № 2520-81. Деп. от 28.05.81.
7. Андрианов К. А., Львов С. В., Спектор В. Н., Камарицкий Б. А.— ЖПХ, 1975, т. 48, № 11, с. 2371.
8. Вайнштейн Б. К. Структурная электронография.— М., 1956, с. 54.
9. Vicarini M. A., Nicolaon G. A., Teichner S. J.— Bull. de la Société chimique de France, 1970, № 5, с. 1651.



Поступила в редакцию
22.03.83.



*Кафедра неорганической химии*



*УДК 547.288.2+547.711*



*Г. И. ПОЛОЗОВ, И. Г. ТИЩЕНКО*


# ПРИСОЕДИНЕНИЕ ДИГАЛОКАРБЕНОВ И ФЕНИЛАЗИДА К ЭПОКСИЕНАМИНАМ

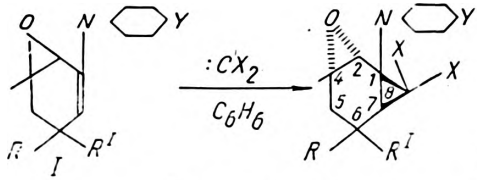
Взаимодействие енаминов с карбенами [1—4] приводит к образованию аминоциклопропанов — интересных интермедиатов в синтезе алкилированных карбонильных соединений [5], высших гомологов непредельных циклических α-галокетонов [6], А-гомостероидов [7].

В настоящем сообщении приводятся новые данные по присоединению дихлор- и дибромкарбенов, а также фенилазида, к некоторым алициклическим эпоксиенаминам, синтезированными нами ранее [8]. Показано, что дихлоркарбен, полученный по методу Макоши [9], и дибромкарбен, генерированный в условиях межфазного катализа согласно [10], в растворе бензола присоединяются по двойной связи эпоксиенаминов I а-г с

**Синтезированные соединения II—IV**

| Соединение | Выход, % | $t_{пл}$, °C | Найдено, % | | | Формула | Вычислено, % | | | Спектры ПМР (δ, м. д.; J, Гц) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | C | H | N | | C | H | N | |
| IIa | 50 | 98—99 | 51,84 | 6,42 | 4,87 | $C_{12}H_{17}NO_2Cl_2$ | 51,81 | 6,16 | 5,04 | 1,22$_c$ (3H); 1,47$_м$(1H); 1,5—2,1$_м$(8H); 2,6—3,0$_м$ (4H); 3,21$_д$(1H, $J$=1,7); 3,59$_т$(4H, $J$=4,5) |
| б | 89 | 108—109 | 55,59 | 6,82 | 4,41 | $C_{14}H_{21}NO_2Cl_2$ | 54,91 | 6,92 | 4,57 | 0,98$_c$ (3H); 1,00$_c$ (3H); 1,02$_c$ (3H); 1,16$_д$(1H, $J$=2,0); 1,44$_{дд}$(2H, $J$=15,4); 2,5—3,0$_м$(4H); 3,11$_д$ ($J$=2,0, 1H); 3,58$_т$(4H, $J$=5,0) |
| в | 67 | 78—79 | 59,46 | 7,86 | 4,38 | $C_{13}H_{23}NOCl_2$ | 59,22 | 7,62 | 4,60 | 1,04$_c$(6H); 1,07$_c$(3H); 1,21$_д$(1H, $J$=1,8); 1,54$_{дд}$ (2H, $J$=15,2); 1,3—1,6$_м$(6H); 2,6—3,0$_м$(4H); 3,19$_д$ (1H, $J$=1,8) |
| г | 63 | 143—144 | 53,14 | 7,25 | 4,29 | $C_{13}H_{23}NOCl_2$ HCl | 52,88 | 7,10 | 4,11 | 1,21$_д$(3H, $J$=7,0); 1,37$_c$(3H); 1,45$_д$(1H, $J$=2,0); 1,6—2,5$_м$(10H); 3,43$_д$(1H, J=2,0); 3,5—4,0$_м$(5H) |
| IIIa | 20 | 85—86 | 39,53 | 4,48 | 3,57 | $C_{12}H_{17}NO_2Br_2$ | 39,26 | 4,67 | 3,82 | 1,23$_c$(3H); 1,58$_м$(1H); 1,6—2,2$_м$(4M); 3,20$_д$(1H, $J$=2,0); 3,62$_т$(4H, $J$=4,8) |
| б | 25 | 107—108 | 42,71 | 5,44 | 3,29 | $C_{14}H_{21}NO_2Br_2$ | 42,56 | 5,36 | 3,54 | 1,12$_c$(3H); 1,18$_c$(3H); 1,28$_c$(3H); 1,38$_д$(1H, $J$=2,2); 2,04$_{дд}$(2H, $J$=15,0); 2,7—3,1$_м$(4H); 3,25$_д$(1H, $J$=2,2); 3,66$_т$(4H, $J$=4,5) |
| IVa | 45 | 115—116 | 70,61 | 8,37 | 15,85 | $C_{20}H_{28}N_4O$ | 70,54 | 8,31 | 16,45 | 1,09$_c$(3H); 1,28$_c$(6H); 1,3—1,8$_м$(8H); 2,2—2,8$_м$ (4H); 3,17$_c$(1H); 4,04$_c$(1H); 6,9—7,8$_м$ (5H) |
| б | 41 | 136—137 | 67,17 | 7,74 | 16,46 | $C_{19}H_{26}N_4O_2$ | 66,64 | 7,65 | 16,36 | 1,08$_c$(3H); 1,25$_c$(3H); 1,30$_c$(1H); 1,51$_{дд}$(2H, $J$=15,5); 2,2—2,8$_м$(4H); 3,21$_c$(1H); 3,66$_т$(4H, $J$=4,5); 6,9—7,8$_м$(5H) |

образованием аддуктов II а-г и III а, б с выходами 50—89 и 20—25 % соответственно (см. таблицу):



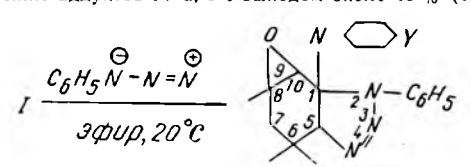
II X = Cl
III X = Br

| | R | $R^1$ | Y |
|---|---|---|---|
| а | H | H | O |
| б | $CH_3$ | $CH_3$ | O |
| в | $CH_3$ | $CH_3$ | $CH_2$ |
| г | $CH_3$ | H | $(CH_2)_2$ |

Образующиеся при этом новые трициклические системы II, III представляют несомненный интерес в качестве интермедиатов тонкого органического синтеза.

Выход аддуктов III низок вследствие образования значительных количеств смолистых веществ. Следует отметить, что алициклические α-енаминокетоны в аналогичной реакции с дигалокарбенами образуют только продукты осмоления, что связано, вероятно, с наличием енолизующихся атомов водорода α-метиленовой группы.

1,3-Диполярное циклоприсоединение фенилазида к эпоксиенаминам I б, в, как и в случае енаминов [II], протекает региоспецифично и приводит к получению аддуктов IV а, б с выходом около 45 % (см. таблицу):



IV

Y = $CH_2$
Y = O

Соединения II—IV являются белыми кристаллическими веществами, II г получен в виде гидрохлорида. Хорошо растворимы в обычных органических растворителях, устойчивы при хранении, но разлагаются при нагревании выше температуры плавления.

Состав и строение полученных аддуктов II—IV подтверждено данными элементного анализа, ИК, ПМР и масс-спектров.

В ИК спектрах соединений II—IV имеются интенсивные полосы поглощения оксиранового цикла в области 1270, 890 и 860 $см^{-1}$, отсутствует сильная полоса поглощения енаминной группировки при 1640—1610 $см^{-1}$, характерная для спектров исходных эпоксиенаминов.

В спектрах ПМР аддуктов II, III (см. таблицу) в области δ 3,4—3,1 м. д. наблюдается дублетный сигнал протона при С-2 от взаимодействия с С-7-протоном, сигнал которого находится в области 1,5—1,2 м. д. В экспериментах по тотальному двойному резонансу показано, что облучение резонансной частотой протона при С-7 превращает дублетный сигнал в синглетный, и, наоборот, облучение протона при С-2 уменьшает мультиплетность сигнала протона при С-7. Следовательно, спин-спиновое взаимодействие указанных протонов осуществляется через циклопропановое кольцо, что связано с ненасыщенным характером последнего.

Как известно, присоединение дигалокарбенов к пространственно затрудненным циклоолефинам [12] протекает преимущественно с наиболее стерически доступной стороны двойной связи. Рассмотрение моделей Дрейдинга для полученных аддуктов II, III показывает возможность существования двух конформаций с почти плоским шестичленным циклом вследствие большой жесткости молекулы для обоих возможных изомеров. Диэдральный угол θ, образуемый атомами водорода при С-2 и С-7, равен 20—30° и 100—110° для цис- и трансизомеров соответственно. Этим величинам θ соответствует значение константы спин-спинового взаимодействия $J$, равное 0,5—1 и 2—3 Гц [13]. Действительно, для цисизомера оксаазобис-σ-гомобензола $J_{2,7}=J_{4,6}=0{,}5$—1 Гц, в то время как для трансизомера $J_{4,6}=1{,}8$ Гц [14]. В нашем случае для всех соединений II, III $J_{2,7}=1{,}7$—2,2 Гц, что позволяет с уверенностью приписать транспасположение трехчленных циклов для полученных систем. Сдвиг резонансного сигнала протона при С-2 в более слабое поле по сравнению с аналогичным сигналом для исходных соединений [8] или для 2,3-эпоксикарана [15] объясняется, вероятно, дезэкранирующим влиянием атома галогена, что возможно только для трансизомера.

В спектрах ПМР соединений IV легко идентифицируются синглетные сигналы протонов, находящихся при оксирановом цикле, в α-положении относительно II—II-двойной связи, а также сигналы метильных групп.

В масс-спектре II б в области молекулярного иона присутствует характерный триплет с $m/e$ 305, 307, 309 и соотношением интенсивностей 1 : 0,6 : 0,1, отвечающий изотопному составу соединения с двумя атомами хлора. Масс-спектр дибромида III б имеет пик молекулярного иона при $m/e$ 394, 396, 398 в виде триплета с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 1. Дальнейшая фрагментация этих ионов сопровождается, с одной стороны, отщеплением одной из метильных групп (триплеты пиков при $m/e$ 290—294 и 379—383) и, с другой — элиминированием атома галогена с образованием соответствующих дублетов максимальной интенсивности при $m/e$ 270, 272 и 314—316. В масс-спектрах IV пики молекулярных ионов отсутствуют, ионами с наибольшим массовым числом являются ионы $(M-N_2)^+$, дальнейший распад которых протекает с выбросом частиц $(CH_3)_2CH$, $C_6H_5N$ или остатка амина, что подтверждается пиками соответствующих осколочных ионов.

**Экспериментальная часть**

ИК спектры сняты на приборах «UR-20» и «Specord-75 IR» в растворе $CCl_4$. Спектры ПМР получены на спектрометрах «Varian HA-100 D15» и «Jeol PS-100» в $CCl_4$, $CDCl_3$ или $C_6H_6$, внутренний стандарт — ТМС или ГМДС. Масс-спектры сняты на приборе «Varian MAT-311» при 70 эВ с системой прямого ввода образца в ионный источник.

**1-Амино-4-метил-6,6-R, R'-8,8-дихлоро-3-оксатрицикло [5, 1, $0,0^{2,4}$] октаны IIа—г.** К смеси 0,03 моль эпоксиенамина, 7 мл хлороформа и 0,5 г триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБА) в 50 мл бензола прибавили по каплям 5 мл 50 %-ного раствора едкого натра. Реакционную смесь интенсивно перемешивали при 30—40 °С в течение 5—7 ч, экстрагировали бензолом, промывали водой и сушили сульфатом магния. Растворитель отогнали на пленочном испарителе, остаток кристаллизовали из гексана или петролейного эфира; II г кристаллизовали из смеси метилэтилкетона и изопропилового спирта.

**1-Морфолино-4-метил-6,6-R, R'-8,8-дибромо-3-оксатрицикло-[5 1, 0, $0^{2,4}$] октаны IIIа, б.** Смесь 0,02 моль эпоксиенамина, 0,1 моль бромоформа, 0,1 г ТЭБА и 25 мл 50 %-ного раствора едкого натра в 100 мл бензола интенсивно перемешивали при 40—45 °С в течение 3—4 ч. Густую реакционную смесь разбавили вдвое водой, экстрагировали бензолом, промывали водой, сушили и хроматографировали на колонке с окисью алюминия второй степени активности (элюент — бензол). После удаления бензола остаток кристаллизовали из петролейного эфира.

**1-Амино-6,6,8-триметил-2-фенил-9-окса-2,3,4-триазатрицикло- [7, 3, 0, $0^{8,10}$]дец-3-ены IVа, б.** Раствор 0,02 моль эпоксиенамина и 0,02 моль

фенилазида [16] в 5 мл сухого эфира выдерживали в темноте при комнатной температуре в течение 30 суток. Выпавшие аддукты IVa, б кристаллизовали из спирта.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Ohno M.— Tetrah. Lett., 1963, p. 1753.
2. Wolinsky J., Chan D., Novac R.— Chem. Ind., 1965, N 17, p. 720.
3. Makosza M., Kasprowicz A.— Bull. Acad. Polon., Sci., s. sci. chim., 1974, v. 22, N 6, p. 467.
4. Graefe J., Adler M., Muhlerstadt M.— Z. Chem., 1975, v. 15, p. 14.
5. Kuehne M. E., King J. C.— J. Org. Chem., 1973, v. 38, N 2, p. 304.
6. De Graaf S. A. G., Pandit U. K.— Tetrahedron, 1973, v. 29, N 24, p. 4263.
7. De Graaf S. A. G., Pandit U. K.— Tetrahedron, 1974, v. 30, N 9, p. 1115.
8. Полозов Г. И., Тищенко И. Г., Абрамов А. Ф.— ЖОрХ, 1980, т. 16, № 4, с. 765.
9. Макоша М.— Успехи химии, 1977, т. 46, № 12, с. 2174.
10. Хусид А. Х., Сорокина Н. Ю.— ЖОрХ, 1983, т. 19, № 2, с. 263.
11. Munk M. E., Kim Y. K.— J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, N 6, p. 2213.
12. Frischleder H., Graefe J., van Phiet H., Mechstaedt M.— Tetrahedron, 1969, v. 25, N 10, p. 2081.
13. Acharya S. P.— Tetrah. Lett., 1966, p. 4117.
14. Muller K. H., Kaiser C., Pillat M., Zipperer B., Froom M., Fritz H., Hunkler D., Prinzbach H.— Chem. Ber., 1983, v. 116, N 7, s. 2492.
15. Kropp P. J., Heckert D. C., Flautt T. J.— Tetrahedron, 1968, v. 24, N 3, p. 1385.
16. Физер Л., Физер М.— Реагенты для органического синтеза, М., 1971, т. 4, с. 25.



Поступила в редакцию 12.09.83.

*НИИ ФХП*



*УДК 539.89 : 538 : 669.018*



*В. М. ДОБРЯНСКИЙ, Н. Ф. ЛУГАКОВ*


# УЧЕТ НЕЛИНЕЙНОСТИ В ТЕОРИИ БИНА—РОДБЕЛЛА

В работах [1—3] показано, что арсенид марганца, ферромагнитный при нормальных условиях, имеет при $T_c = 318$ К переход 1-го рода из ферромагнитного состояния в парамагнитное и при $T_c = 145$ К переход 1-го рода из метамагнитного состояния в ферромагнитное. Эти фазовые переходы связаны с изменением магнитного момента атома марганца $\Delta\mu = 0{,}01\mu_Б$ при $T_c = 318$ К и $\Delta\mu = 0{,}6\,\mu_Б$ при $T_c = 145$ К (где $\mu_Б$ — магнетон Бора) и сопровождаются изменением относительного объема кристаллической решетки $\Delta V/V_0 = 0{,}01$ и $0{,}115$ соответственно [4, 5].

Для объяснения природы и характера наблюдаемых в арсениде марганца фазовых переходов предложен ряд моделей, в частности обменно-стрикционная модель Бина — Родбелла [6].

В обменно-стрикционной модели Бина — Родбелла за основу принята линейная функция температуры перехода и изменения удельного объема кристаллической решетки при фазовом магнитном переходе

$$T_c = T_0 (1 + \beta \Delta V/V_0), \qquad (1)$$

где $T_0$ — температура Кюри для несжимаемого ферромагнетика; $\beta$ — постоянный коэффициент.

При построении фазовой PTH-диаграммы магнитных превращений в арсениде марганца [3] были измерены изменения объема кристаллической решетки при фазовых переходах в диапазоне температур 77—350 К и давлений до $10^3$ ГПа (рис. 1, кривая *2*). Для сравнения (рис. 1, кривая *1*) приведены результаты расчетов изменения объемов при фазовом переходе по теории Бина — Родбелла.

Для согласования расчетных и экспериментальных данных представляется справедливым использование в теории Бина — Родбелла вместо зависимости (1) нелинейной функции вида:

$$T_c = T_0 \left[1 + \beta \frac{\Delta V_0}{V_0} + \frac{1}{2}\gamma \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)^2\right], \qquad (2)$$

где $\beta = 2{,}07$ и $\gamma = -105{,}4$ — постоянные коэффициенты, полученные аппроксимацией зависимости $T_c = f(\Delta V/V_0)$ (см. рис. 1, кривая *2*).

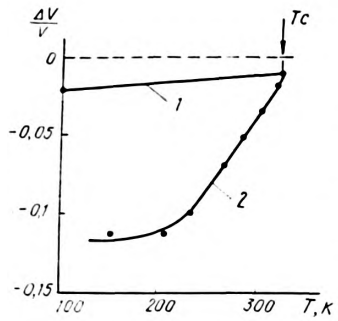



Рис. 1. Температурная зависимость изменения относительного объема при фазовом переходе ферромагнетик-парамагнетик

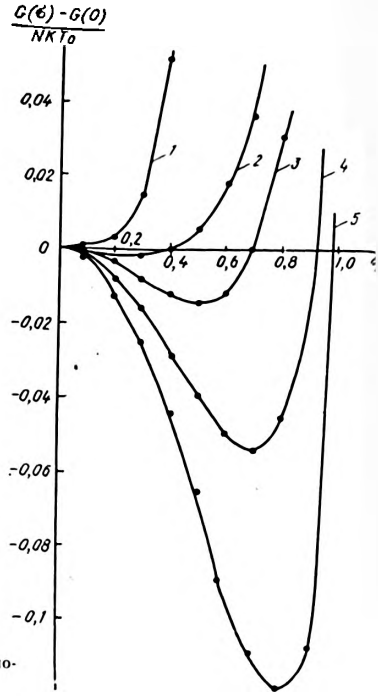



Рис. 2. Расчетные кривые изменения термодинамического потенциала Гиббса

Для анализа процесса магнитного упорядочения можно использовать следующее выражение термодинамического потенциала Гиббса [6, 7]:

$$G = -\frac{1}{2}NhT_0\left[1+\beta\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)+\frac{\gamma}{2}\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)^2\right]\sigma^2+\frac{V_0}{2K}\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)^2+$$
$$+NkT\left[\frac{1}{2}\ln(1-\sigma^2)+\sigma\,\mathrm{arctg}\,\sigma\right]+H\sigma_0\sigma+p\Delta V, \qquad (3)$$

где $K=-1/V\cdot dV/dp$ — изотермическая сжимаемость; $N$ — концентрация магнитных моментов; $k$ — константа Больцмана; $\sigma$ — намагниченность вещества; $H\sigma_0\sigma$ и $p\Delta V$ — члены термодинамического потенциала, которые в первом приближении независимы от объема кристаллической решетки вещества.

Обозначив $\alpha=1/2Nk$, $v=\Delta V/V_0$ и подставив в [3], получим:

$$G=-\alpha T_0\sigma^2-\alpha\beta T_0\sigma^2 v-\frac{\gamma}{2}\alpha T_0\sigma^2v^2+\frac{V_0v^2}{2K}+$$
$$+2\alpha T\left[\frac{1}{2}\ln(1-\sigma^2)+\sigma\,\mathrm{arctg}\,\sigma\right]+\mathrm{const}, \qquad (4)$$

откуда

$$g(\sigma)=\frac{G}{\alpha T_0}=-\sigma^2-\beta\sigma^2v-\frac{\gamma}{2}\sigma^2v^2+\frac{V_0v^2}{2K\alpha T_0}+$$
$$+2\frac{T}{T_0}\left[\frac{1}{2}\ln(1-\sigma^2)+\sigma\,\mathrm{arctg}\,\sigma\right]+\mathrm{const}. \qquad (5)$$

Считая $K_0 = V_0/K\alpha T_0$, получим:

$$g(\sigma) = -\sigma^2 - \beta\sigma^2 v - \frac{\gamma}{2}\sigma^2 v^2 + \frac{K_0}{2} v^2 + 2\tau\left[\frac{1}{2}\ln(1-\sigma^2) + \right.$$
$$\left. + \sigma\,\mathrm{arctg}\,\sigma\right] + \mathrm{const}, \qquad (6)$$

где $\tau = T/T_0$.

Минимизируя (6) по объему, можно вычислить равновесный объем при фазовом переходе

$$v_p = \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\beta\sigma^2}{K_0 - \gamma\sigma^2}. \qquad (7)$$

Подставив выражение (7) в (6), будем иметь:

$$g(\sigma) = \sigma^2 - \frac{\beta^2\sigma^4}{2(K_0 - \gamma\sigma^2)} + 2\tau\left[\frac{1}{2}\ln(1-\sigma^2) + \sigma\,\mathrm{arctg}\,\sigma\right] + \mathrm{const}. \qquad (8)$$

Полагая $\alpha = 4\cdot10^{-1}$ Дж/град, $V_0 = 10^{-6}$ м$^3$, $T_0 = 304{,}5$ К, $K_0 = 1{,}82\cdot10^2$, $K = 4{,}5\cdot10^{-1}$ м$^2$/Н, рассчитаем для различных значений $\tau$ изменение в зависимости от намагниченности функции

$$\frac{G(\sigma) - G(0)}{NK_0T_0}. \qquad (9)$$

Результаты вычислений термодинамического потенциала Гиббса (9) представлены на рис. 2, где кривая 1 рассчитана при значении

$$\tau = T/T_0 = 1;\ 2 - 0{,}97;\ 3 - 0{,}9;\ 4 - 0{,}8;\ 5 - 0{,}7.$$

Для значения $\tau = 1$ минимум термодинамического потенциала Гиббса соответствует парамагнитному состоянию $\sigma = 0$. При значениях $\tau < 1$ на кривых термодинамического потенциала наблюдается минимум при значениях намагниченности, отличных от нуля.

В расчетах Бина—Родбелла [6] минимум термодинамического потенциала Гиббса соответствовал неупорядоченному парамагнитному состоянию, а локальный минимум на кривых отвечал упорядоченному ферромагнитному состоянию. Фазовый переход в этом случае рассматривался как переход 1-го рода из метастабильного упорядоченного состояния в стабильное парамагнитное состояние.

В отличие от этого на кривых термодинамического потенциала, рассчитанных при введении в теорию Бина—Родбелла нелинейной зависимости вида (2), наблюдается минимум, соответствующий только упорядоченному магнитному состоянию. В результате ферромагнитное состояние при $T < T_0 = T_c$ будет стабильным во всей области его существования.

Этот вывод представляется справедливым, так как ниже температуры Кюри $T_c = T_0$ при отсутствии внешних сил не удалось получить устойчивого парамагнитного состояния [3].

Таким образом, учет нелинейного характера зависимости $T_c = f(\Delta V/V_0)$ в теории Бина—Родбелла позволяет получить расчетное поведение намагниченности арсенида марганца от температуры, близкое к экспериментальному. Дальнейшее уточнение хода этих зависимостей возможно осуществить при учете в теории Бина—Родбелла переменного значения сжимаемости $k = f(\sigma)$, анизотропии деформации кристаллической решетки при фазовом переходе и ряда других факторов.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Bates L. F.— Phil. Mag., 1929, v. 8, p. 714.
2. Bates L. F.— Phil. Mag., 1934, v. 17, p. 783.
3. Сирота Н. Н., Говор Г. А., Добрянский В. М.— Докл. АН СССР, 1979, т. 246, № 2, с. 310.
4. Sirota N. N., Vasilev E. A., Govor G. A.— J. Phys., 1971, v. 32, p. c1-978.
5. Hall E. L., Schwarts L. H. et all — J. Appl. Phys., 1970, v. 41, p. 939.
6. Bean C. P., Rodbell D. S.— Phys. Rev., 1962, v. 126, p. 104.
7. Завадский Э. А., Вальков В. И. Магнитные фазовые переходы.—Киев, 1980.



Поступила в редакцию
10.07.82.

БИМСХ

УДК 537.37

Л. К. ГЕРАСИМОВА, Л. И. ЖУКОВСКАЯ, В. И. КРОТ,
Б. А. ТАТАРИНОВ, В. П. ХРАПОВИЦКИЙ

# ДЕЙСТВИЕ ОЗОНА НА НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Наблюдаемая корреляция между степенью снижения жизнедеятельности бактерий и распадом их нуклеиновых кислот при обработке озоном в больших дозах [1], а также повреждение в этих условиях хромосом клеточных ядер [2] свидетельствуют о том, что в основе антисептирующего действия озона [3, 4] лежат нарушения генетических структур микроорганизмов.

Учитывая высокую окислительную активность озона, можно предполагать, что, помимо непосредственного взаимодействия озона с ДНК-содержащими системами клетки, нарушение последних может происходить и вследствие вторичных процессов, обусловленных взаимодействием озона с другими внутриклеточными структурами. Работам по оценке вклада прямого и опосредованного действия озона на генетический аппарат клетки должен предшествовать этап оценки чувствительности компонент этих систем к озону, а также определение спектра нарушений в этих структурах после их обработки озоном.

В данном сообщении приведены результаты определения влияния озона на растворы нуклеиновых кислот, их оснований, а также растворы нуклеопротеидных комплексов.

## Материал и методика

В работе использованы аденин, гуанин, цитозин, тимин и их производные производства фирмы «Reanal» (ВНР). Препараты ДНК и ДНП, выделенные из тимуса теленка [5, 6], имели следующие характеристики: молекулярная масса ДНК $\cdot 10^7$, ДНП $\cdot 2 \cdot 10^7$ дальтон, соответственно гиперхромный эффект растворов ДНК и ДНП 37—39 %, содержание белка в ДНП 60 %.

Электронные спектры поглощения получены с помощью спектрофотометра СФ-16. Спектры люминесценции записаны на установке, описанной в работе [7].

Озон получен из кислорода воздуха в коронном разряде. Его содержание в газе составляло 100 мг/м$^3$ и контролировалось йодометрическим методом [8]. Обработку озоном исследуемых растворов проводили посредством их барботирования газовой смесью (со скоростью 0,5 л/мин), содержащей озон, или выдерживая тонкие слои перемешивающегося препарата в атмосфере озона. Последний способ использован для обработки ДНК и ДНП, поскольку позволяет избежать гидродинамического разрушения макромолекул, наблюдаемого при барботировании.

Все эксперименты, если это не указано особо, проводили с нуклеотидами и ДНК в 0,14 М растворе NaCl, а с ДНП в 0,7 М NaCl, pH 7,0$\pm$0,1 и температуре 19$\pm$2°С. Растворы содержали 0,05 М трис-буфера. Концентрация нуклеотидов в растворе составляла $5 \cdot 10^{-5}$ М, содержание ДНК и ДНП — 0,6 мг/мл.

## Результаты и их обсуждение

Действие озона на пуриновые и пиримидиновые основания нуклеиновых кислот приводит к изменению их спектров электронного поглощения (рис. 1). Наблюдается снижение интенсивности поглощения в области 240—280 нм и резкое возрастание поглощения в более коротковолновой части спектра. При этом происходит снижение интенсивности люминесценции этих веществ. Полученные результаты указывают на разрушение хромофорных групп оснований под действием озона. Однако даже в пределах одной молекулы чувствительность различных хромофорных групп различна. Так, при озонировании растворов гуанина длинноволновая полоса в спектре его поглощения $\lambda = 276$ нм исчезает при меньших дозах обработки, чем полоса $\lambda_m = 245$ нм (см. рис. 1).

На основании данных по изменению оптической плотности растворов азотистых оснований под действием озона можно построить ряд повышения чувствительности оснований нуклеиновых кислот к озону: аденин, гуанин, цитозин, тимин. Скорость разрушения оснований существенно зависит от условий эксперимента и концентрации озона в газовой фазе. Она увеличивается при переходе к щелочным pH и при снижении температуры от 19 до 4 °С. Последнее, очевидно, связано с увеличением периода полураспада озона при низких температурах [9].

При концентрации озона в газовой фазе 100 мг/м³ константа скорости реакции разрушения тимина, наиболее чувствительного к воздействию озона основания, имеет величину порядка $2 \cdot 10^{-5}$ с$^{-1}$. Это указывает на достаточно высокую устойчивость оснований к воздействию озона по сравнению с другими органическими соединениями [10].

Глюкозидирование оснований, а также фосфорилирование соответствующих нуклеозидов ведет к повышению устойчивости пуриновых и пиримидиновых гетероциклов к действию озона. Так, обработка растворов гуанина, гуанозина, гуанозин-3-монофосфата и гуанозин-3-трифосфата озоном в течение 15 мин вызывает разрушение части исследуемых веществ. Их относительная устойчивость может быть представлена отношением 0,65 : 0,72 : 0,78 : 1, соответственно. Аналогичные результаты получены для нуклеотидов и нуклеозидов аденина, тимина, цитозина.

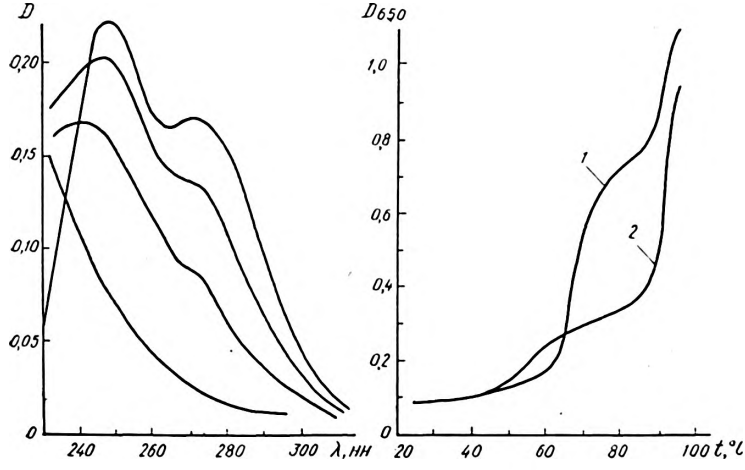



Рис. 1. Спектры поглощения раствора гуанина, подвергнутого озонной обработке в течение 5 *(2)*, 15 *(3)*, 60 мин *(4)*; *1* — исходный раствор

Рис. 2. Изменение мутности растворов ДНП, исходного *(1)* и обработанного озоном в течение 20 мин *(2)*, в процессе их нагревания

Еще большей устойчивостью к действию озона характеризуются основания, входящие в состав ДНК. Хотя обработка озоном растворов ДНК и приводит к снижению оптической плотности в полосе поглощения ДНК, величина этих изменений в 1,5—1,7 раза меньше, чем у эквимолярного раствора наиболее устойчивого основания — аденина. Наблюдаемое в этом случае снижение чувствительности оснований к озону может быть обусловлено уменьшением эффективной концентрации нуклеотидов в растворе за счет их включения в цепь ДНК. Однако это не является единственным фактором, приводящим к снижению скорости разрушения оснований. По-видимому, существенную роль в этом процессе играют межмолекулярные взаимодействия в нативной молекуле ДНК, поскольку при тепловой и кислотной денатурации макромолекул наблюдается усиление процесса разрушения оснований ДНК под действием озона.

Величина гиперхромного эффекта, наблюдаемого при кислотной денатурации ДНК, подвергнутой озонированию, ниже, чем величина гиперхромного эффекта для нативной ДНК. Это свидетельствует о частичном нарушении структуры нативной макромолекулы вследствие разрушения отдельных оснований озоном. В то же время величина pH перехода для А—Т пар не изменяется, что указывает на отсутствие дополнительных межмолекулярных взаимодействий в макромолекуле ДНК с участием модифицированных озоном оснований.

При обработке озоном растворов ДНП происходит резкое снижение оптической плотности в полосе 250—290 нм, сопровождаемое увеличением интенсивности светорассеяния растворов. Эти изменения происходят при значительно меньших дозах обработки озоном по сравнению с дозами, необходимыми для получения аналогичных эффектов для ДНК. Наблюдаемые изменения в спектре раствора ДНП частично могут быть обусловлены модификацией аминокислотных остатков белков, входящих в структуру ДНП, поскольку известно [11], что ароматические аминокислоты с максимумом поглощения в области 270—290 нм имеют низкую устойчивость к действию озона. С другой стороны, снижение оптической плотности и увеличение светорассеяния могут быть обусловлены образованием в растворе крупных агрегатов, для которых характерно явление «экранирующей ячейки».

Действительно, вследствие окисления первичных аминогрупп [10, с. 285] аргинина и лизина в белках могут происходить локальные изменения конформации макромолекул, вызывающие перераспределение межмолекулярных связей в ДНП-комплексе и изменение структуры последнего, подобно тому, как это, например, происходит при действии радиации на растворы ДНП [12].

Это предположение подтверждается данными по влиянию озонной обработки ДНП на процесс тепловой денатурации комплекса (рис. 2). Для обработанных озоном растворов ДНП наблюдается снижение температуры и амплитуды перехода в области 60 °С, уменьшение кооперативности процесса. Как показывает проведенное с помощью метода спектра мутности [13] определение параметров рассеивающих центров нативных образцов ДНП, в этой области температур происходит частичная диссоциация белков, приводящая к агрегации макромолекул. При этом радиус частиц увеличивается от $10^2$ до $10^3$ нм. Возможно, с изменением межмолекулярных взаимодействий связано и то, что процесс денатурации ДНК, протекающий в области 80—95 °С, характеризуется большей кооперативностью в случае озонированных препаратов ДНП.

Таким образом, проявление химической активности озона в отношении азотистых оснований уменьшается в ряду аденин, гуанин, цитозин, тимин, а также по мере включения этих веществ в состав более сложных соединений: нуклеозиды, нуклеотиды, ДНК. В то же время функциональная активность надмолекулярных образований с участием ДНК может быть весьма чувствительной к действию озона из-за перераспределения межмолекулярных взаимодействий при модификации озоном отдельных химических групп.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hamelin C., Shahan F., Chung S.— Experimentia, 1978, v. 34, № 12, p. 1578.
2. Zelae R. E., Cromroy H. L., Bolch W. R. et all.— Environ Res., 1971, v. 4, № 3, p. 325.
3. Hiroshisa O.— Sci. Bull. Fac. Agr. Kyushu Univ., 1972, v. 26, № 1—4, p. 517.
4. Prat R., Nafre C. L., Cier A.— Annals Inst. Pasteur, 1968, v. 114, № 5, p. 595.
5. Збарский Б. И. Биологическая химия.— Л., 1972, с. 94.
6. Куликова Л. Г. и др.— В сб.: Материалы конференции молодых ученых НЭБ АН СССР. М., 1966, с. 66.
7. Писаревский А. Н. и др.— ЖПС, т. 1, № 1, 1964, с. 78.
8. Перегуд Е. А., Гарнет Е. В. Химический анализ воздуха промышленных предприятий.— М., 1965, с. 245.
9. Итезарова Е. И., Кондратьев В. Н.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, № 12, с. 2440.
10. Разумовский А. С., Заиков В. И. Озон и его реакции с органическими соединениями.— М., 1974.
11. Игнатенко А. В., Татаринов Б. А., Ховратович Н. Н., Храповицкий В. П.— В сб.: Тез. докл. IV конференции по спектроскопии биополимеров. Харьков, 1981, с. 86.
12. Андрианов В. Т., Ахрем А. А., Писаревский А. Н., Спитковский Д. М. Радиационная биофизика ДНП хроматина.— М., 1976.
13. Клении В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем.— М., 1977.



Поступила в редакцию
10.07.82.

*Кафедра биофизики*



*УДК 582.28*



*А. И. СТЕФАНОВИЧ*


# О ПРИУРОЧЕННОСТИ ПАТОГЕННЫХ МИКРОМИЦЕТОВ К ЛЕСНЫМ ЦЕНОЗАМ

Относительное богатство видового состава высших растений лесов Белоруссии и благоприятные климатические условия способствуют развитию разнообразных паразитных микромицетов, которые могут задерживать развитие определенных фенофаз у растений, вызывать ослабление и даже преждевременное выпадение некоторых видов высших растений из состава фитоценоза [1—6].

В основу настоящей статьи положены материалы, собранные нами в 1967—1982 гг. в лесах Минской, Витебской и Брестской областей. Многолетние наблюдения за распространением и развитием патогенных микромицетов позволили выявить приуроченность этих организмов к конкретным растительным группировкам. Это первый для Белоруссии обзор наиболее распространенных форм паразитных микроскопических грибов по фитоценозам основных типов леса.

Среди лесов республики преобладают сосновые, эдафический ареал которых весьма широк — от песчаных бугров до торфяников верховых болот. В сосняках брусничных, а также вересковых, мшистых и черничных на Vaccinium vitis — idaea L. паразитирует холобазидиальный гриб Exobasidium vaccinii Wor. В сосняках черничных этот же гриб развивается на V. myrtillus L., но значительно реже, а в сосняках долгомошном, багульниковом, осоково-сфагновом и сфагновом — на V. uliginosum L. В двух последних типах леса на Oxycoccus quadripetales Gilib. выявлен E. oxycocci Rostr.

Весьма распространенной группой паразитных грибов в сосновых лесах являются мучнистороспные грибы. В ассоциациях сосняков мшистого и орлякового на низкорослых растениях Quercus robur L., входящих в состав подлеска или возобновления, во второй половине лета и осенью обильно развивается гриб Microsphaera alphitoides Griff. et Maubl., нередко покрывающий почти все листья сплошным белым налетом мицелия и конидий, хорошо заметных на значительном расстоянии. Белый налет на листьях Frangula alnus Mill. ежегодно вызывает M. divaricata

Lév., на листьях видов Salix — Uncinula salicis Wint. В сосняке приручейно-травяном на Filipendula ulmaria (L.) Maxim. развивается Sphaerotheca macularis Jacz., а на Ribes nigrum L.— Sph. mors — uvae Berk. et Curt., на Padus racemosa (Lam.) Gilib.— Podosphaera tridactyla dBy. Мицелий последнего патогена способен легко разрушаться, поэтому мучнистую росу на черемухе не всегда можно выявить. В сосняке приручейно-травяном мучнисторосяные грибы поражают Epilobium и Lytrum salicaria L. (на первом растении встречается Sph. epilobii (Wallroth ex Link) Sacc., на втором отмечена только конидиальная стадия гриба). В подлеске сосновых лесов на пониженных участках рельефа и особенно в ассоциациях сосняка долгомошного мучнистой росой поражается Betula pubescens Ehrh., причем чаще встречается Microsphaera betulae Magn., значительно реже Phyllactinia suffulta (Rabh.) Sacc. В живом напочвенном покрове сосновых лесов широко представлены также: Sph. fuliginea Poll. на Melampyrum pratense L. и Veronica chamaedrys L., Erysiphe communis Lk. на Rumex acetosella L. и видах Hypericum, E. cichoraceárum DC. на Solidago virga-aurea L., E. pisi DC. et Saint-Amans на Vicia cassubica L., E. graminis DC. на Milium effusum L., Trichocladia astragali Neg. на Astragalus glycyphyllus L. и многие другие

В сосняке приручейно-травяном, а также в дубравах пойменных, черноольшаниках таволговом и крапивном в первой половине лета плоды Padus racemosa (Lam.) Gilib. поражаются голосумчатым грибом Taphrina pruni Fckl. var. padi Jacz. В этих же типах леса почти ежегодно мучнистая роса (конидиальная стадия) в той или иной степени поражает листья Euonymus europaea L.

Довольно часто и обильно в фитоценозах сосновых лесов представлены ржавчинные грибы. Хвоя Pinus silvestris L. в низкополнотных ассоциациях и на опушках, полянах поражается эцидиальной стадией Coleosporium tussilaginis (Pers.) Lév., C. melampyri (Rebent.) Tul., а ветви — Cronartium flaccidum (Alb. et Schw.) Wint. Листья Sorbus aucuparia L., произрастающей в подлеске, повсеместно и нередко чрезвычайно интенсивно повреждаются в спермогониальной и эцидиальной стадиях Gymnosporangium juniperi Lk. (сосняки брусничный, мшистый, орляковый, черничный). Другой представитель ржавчинных грибов Puccinia coronata Cda. в спермогониальной и эцидиальной стадиях повсеместно развивается на Frangula alnus Mill., причем поражаются не только листья, но и молодые стебли. Ржавчинные грибы нередко развиваются на Salix (виды Melampsora), на Rubus idaeus L. (Phragmidium rubiidaei (DC.) Karst.), на Pirola (Pucciniastrum pirolae (Pers.) Schroet.), на Melampyrum (Coleosporium melampyri (Rebent.) Tul.), на Campanula rotundifolia L. (Puccinia campanula Carmichael), на Rumex acetosella L. (Uromyces acetosae Schroet.), на Peucedanum oreoselinum (L.) Moench. (Puccinia bullata (Pers.) Wint. В сосняке приручейно-травяном на Filipendula ulmaria (L.) Maxim. паразитирует Triphragmium ulmariae (Schum.) Lk., в сосняках багульниковом, осоково-сфагновом, сфагновом на листьях Vaccinium myrtillus L., V. uliginosum L. изредка встречается гриб Thecopsora myrtilli (Schum.) Tranz.

Формация еловых лесов в сравнении с формацией сосновых лесов по наличию фитопатогенных микромицетов оказалась весьма бедной. В ельнике-брусничнике, в ельнике мшистом обращали на себя внимание Exobasidium vaccinii Wor. на Vaccinium vitis-idaea L., а также Gymnosporangium juniperi Lk. на Sorbus aucuparia L., Microsphaera divaricata Lév. на Frangula alnus Mill. В ельнике-кисличнике — основном, коренном типе ельников — кроме указанных выше грибов широко распространены также мучнисторосяные грибы Erysiphe labiatarum Chév. на Galeobdolon luteum Huds., Sphaerotheca fuliginea Poll. на Veronica chamaedrys L., Erysiphe graminis DC. на Milium effusum L., Erysiphe umbelliferarum dBy. на Aegopodium podagraria L.

В дубовых лесах богаче видовой состав растений, следовательно, разнообразнее и состав микромицетов. В естественном возобновлении муч-

нисторосяные грибы поражают Quercus robur L. (Microsphaera alphitoides Griff. et Maubl.), реже Fraxinus excelsior L., на котором обнаруживалась только конидиальная стадия. На Acer platanoides L. паразитирует Rhytisma acerinum (Pers.) Fr. В подлеске мучнисторосяные грибы проявляются на видах Salix (Uncinula), на Euonimus europaea L. (конидиальная стадия), на Frangula alnus Mill. (Microsphaera divaricata Lév.), на Cornus sanguinea L. (конидиальная стадия), на Ribes nigrum L. (Sphaerotheca mors-uvae Berk. et Curt.). Ржавчинные грибы поражают Sorbus aucuparia L. (Gymnosporangium juniperi Lk.), Rubus idaeus L. (Phragmidium rubi-idae (DC.) Karst.), Frangula alnus Mill. (Puccinia coronata Cda.), виды Salix (Melampsora). Плоды Padus racemosa (Lam.) Gilib. поражаются голосумчатым грибом Taphrina pruni Fckl. var. padi Jacz. В живом напочвенном покрове на Aegopodium podagraria L. обильно развивается оомицет Plasmopara nivea Schroet. Ряд видов поражается возбудителями мучнистой росы (на Galeobdolon luteum Huds. развивается Erysiphe labiatarum Chév., на Impatiens noli-tangere L.— E. communis Lk., на Veronica chamaedris L.— Sphaerotheca fuliginea Poll., на Geum rivale L., Filipendula ulmaria (L.) Maxim.— S. macularis Jacz.; на других травянистых растениях паразитирует ржавчина (на видах Pirola — Pucciniastrum pirolae (Pers.) Schroet., на Urtica dioica L.— Puccinia caricis Kleb., на Filipendula ulmaria (L.) Maxim.— Triphragmium ulmariae (Schum.) Lk.).

В формации бородавчатоберезовых лесов, которая появилась в результате смены коренных формаций сосновых, еловых и дубовых лесов, нами обследован березняк черничный — довольно распространенный в Белоруссии тип леса. В подлеске этого типа леса Betula pendula Roth., Quercus robur L. обычно поражаются возбудителями мучнистой росы (Microsphaera betulae Magn., M. alphitoides Grif. et Maubl.). На повышенных элементах рельефа на листьях Betula pendula Roth. паразитирует ржавчинный гриб Melampsoridium betulinum Kleb. На Vaccinium vitis-idaea L. встречается Exobasidium vaccinii Woron.

В формации пушистоберезовых лесов, приуроченной к низинным и переходным болотам, обследованы ассоциации березняка осокового. В этих ценозах на B. pubescens Ehrh. встречаются те же виды паразитных грибов, которые отмечены нами на B. pendula Roth. в бородавчатоберезовых лесах. На видах Carex паразитируют ржавчинные грибы из рода Puccinia. Ржавчинный гриб P. phragmitis (Schum.) Koern. покрывает нередко обильным бурым, позже черным налетом листья и стебли Phragmites communis Trin. На Filipendula ulmaria (L.) Maxim. паразитирует Triphragmium ulmariae (Schum.) Lk., Sphaerotheca macularis Jacz., на Caltha palustris L.— Erysiphe communis Lk., на Lythrum salicaria L.— конидиальная стадия мучнисторосяных грибов.

В осиновых лесах на хорошо освещенных местах, обычно на повышенных элементах рельефа нередко поражается подрост Populus tremula L. сборным видом Melampsora tremulae Kleb. На листьях осины часто развивается несовершенный гриб Gloeosporium tremulae Pass. В осиннике орляковом в живом напочвенном покрове паразитные грибы поселяются на Pirola rotundifolia L. (Pucciniastrum pirolae (Pers.) Schroet.), на Melampyrum (Coleosporium melampyri (Rebent.) Tul., Sphaerotheca fuliginea Poll.). На Frangula alnus Mill. паразитирует Microsphaera divaricata Lév., на Sorbus aucuparia L.— Gymnosporangium juniperi Lk.

В черноольховых лесах обследованы черноольшаник крапивный и черноольшаник таволговый. В черноольшанике крапивном в подлеске паразитные грибы развивались на ряде видов кустарников. Нередко встречались мучнисторосяные грибы: Microsphaera divaricata Lév. на Frangula alnus Mill., Uncinula salicis Wint. на видах Salix, Podosphaera tridactyla dBy на Padus racemosa (Lam.) Gilib., мучнистая роса в конидиальной стадии поражала молодые листья Euonymus europaea Lk. Ржавчинный гриб Gymnosporangium juniperi Lk. в спермогониальной и эцидиальной стадиях развивался на Sorbus aucuparia L., Phragmidium

rubi-idae (DC.) Karst. на Rubus idaeus L., Puccinia ribesii-caricis Kleb. на Ribes nigrum L. Плоды Padus racemosa (Lam.) Gilib. нередко повреждались голосумчатым грибом Taphrina pruni Fekl. var. padi Jacz. В живом напочвенном покрове паразитные микромицеты развивались преимущественно на Urtica dioica L. (Puccinia caricis Kleb.), на Filipendula ulmaria (L.) Maxim. (Triphragmium ulmariae (Schum.) Lk.), на Impatiens noli-tangere L. (Erysiphe communis Lk.). В черноольшанике таволговом на Phragmites communis Trin. обильно паразитировал ржавчинный гриб Puccinia phragmitis (Schum.) Koern., на Geum rivale L. мучнисторосяный гриб Sphaerotheca macularis Jacz. Реже ржавчина отмечалась на Aegopodium podagraria L. (Puccinia aegopodii (Schum.) Mart.). На листьях Alnus glutinosa (L.) Gaertn. изредка паразитировала Taphrina. А Rhamnus frangula L., как и в других формациях леса, обильно поражалась ржавчинным грибом Puccinia coronata Cda.

Таким образом, учитывая широкое распространение фитопатогенных микромицетов и их негативное воздействие на структуру и динамику лесных ценозов, необходимо и впредь проводить длительные наблюдения и исследования этих грибов в самых разных эколого-ценотических условиях.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Юркевич И. Д., Голод Д. С., Адерихо В. С. Растительность Белоруссии, ее картографирование, охрана и использование.— Минск, 1979.
2. Дудка И. А., Смицкая М. Ф., Смык Л. В., Мережко Т. А.— В сб.: Симпозиум «Изучение грибов в биогеоценозах». М., 1977, с. 50.
3. Кудряшева З. Н.— Тез. докл. 5-го Закавказского совещания по споровым растениям. Ереван, 1972, с. 200.
4. Головин П. Н. Микофлора Средней Азии.— Ташкент, 1949, т. 1, вып. 1.
5. Головин П. Н. Мучнисторосяные грибы, паразитирующие на культурных и полезных растениях.— М.— Л., 1960.
6. Blumer S. Echte Mehltaupilze (Erysiphaceae). Ein Bestimmungsbuch für die in Europa vorkommenden Arten.— Jena, 1967.



Поступила в редакцию 12.01.83.

*Кафедра ботаники*



*УДК 599.323.4 : 591.4+551.432(497.2)/0*



*И. И. АТАНАСОВ*


# ИЗМЕНЧИВОСТЬ НЕКОТОРЫХ ИНТЕРЬЕРНЫХ ПРИЗНАКОВ ГОРНОЙ ПОПУЛЯЦИИ РЫЖЕЙ ПОЛЕВКИ (Clethrionomys glariolus pirinus Wolf, 1940) ЗАПАДНЫХ РОДОП (Болгария)

Использование морфологических особенностей мелких грызунов в оценке приспособленности к условиям существования имеет большое значение для ряда экологических исследований. Однако исследований морфо-физиологической характеристики и изменчивости интерьерных признаков мелких грызунов в Болгарии в доступной нам литературе не отмечено.

Изучаемая нами популяция рыжей полевки находится в одной из самых южных частей ареала этого вида не только в Болгарии, но и на Балканском полуострове в целом. Сведения по фауне некоторых видов мелких грызунов в Западных Родопах содержатся в работах [1, 2], но конкретно для резервата «В. Коларова» данных нет.

В работе [3] впервые проведены исследования видового состава и биотопического распределения мелких млекопитающих в резервате и его окрестностях. Доминирующим видом среди мышевидных грызунов (51,69 % встречаемости в лесных биотопах) является европейская рыжая полевка, относящаяся к подвиду Clethrionomus glareolus pirinus Wolf, 1940. Целью нашей работы является определение состояния и изменчивости некоторых интерьерных признаков горной популяции домини-

рующего вида рыжей полевки в резервате «В. Коларова», который находится на южных склонах Баташкой горы (Западные Родопы) и занимает 428 га в пределах высот от 1500 до 1700 м над уровнем моря [4]. Этот резерват относится к высокогорному климатическому району континентально-средиземноморской климатической области южно-болгарской климатической подобласти. Основной тип растительности в районе резервата — еловые леса, представленные отдельными ассоциациями: ельник черничный (Piceetum myrtillosum); ельник сосново-черничный (Pineto-Piceetum myrtillosum); ельник мертво-покровный (Piceetum nudum) и др. Сезон вегетации начинается с апреля и заканчивается в конце октября [5].

### Материал и методика

В основу работы положен материал, собранный в июне — сентябре 1981 и апреле — октябре 1982 г. на территории резервата «В. Коларова» и в его окрестностях. Исследовано 243 зверька, отработано 7000 ловушко-суток.

Количественный учет грызунов проводился каждый месяц по пять дней методом установления видового состава ловушко-линий [6]. Для морфо-физиологической характеристики конкретной популяции с учетом половой и возрастной специфики использовался метод морфо-физиологических индикаторов [7], позволяющий судить о биологическом своеобразии исследуемой популяции.

Возраст зверьков определялся по степени развития корней зубов [8] с учетом веса и длины тела. Нами выделены три возрастные группы: взрослые, перезимовавшие (свыше 5—6 месяцев), сеголетки (2—5 месяцев) и молодые (до 1,5—2 месяцев).

Для характеристики возрастной и половой структуры популяции исследовано: взрослых (перезимовавших) 82 зверька (59 самцов и 23 самки); сеголеток — 102 особи (56 самцов и 46 самок), молодых — 104 (59 самцов и 45 самок). Все данные по абсолютному весу внутренних органов (мг) и их индексов (%) обработаны статистически на микрокомпьютере «Изот-250» по предварительно заданной программе.

### Результаты и их обсуждение

При изучении реакции животных на те факторы внешней среды, которые по своей природе вызывают в организме комплексные изменения, необходимо прежде всего использовать показатели, наиболее четко связанные с уровнем обмена веществ, такие как абсолютный и относительный вес (индекс) печени, сердца, почек, надпочечников. Эти интерьерные признаки характеризуются большой лабильностью, четкостью и скоростью реакции на любые, даже самые незначительные изменения среды и наглядно отражают как общие закономерности физиологического состояния каждой особи в отдельности, так и всей популяции в целом. Особый интерес в такого рода исследованиях представляет рыжая полевка горной популяции резервата в связи с характерной для нее высокой подвижностью реакции на условия среды, и, следовательно, высокой изменчивостью ее морфологических признаков.

Зависимость величин относительного веса основных внутренних органов от пола животного улавливается лишь при динамическом подходе к изучению этого вопроса. Половой диморфизм животных по данному признаку особенно ярко проявляется в определенный и сравнительно непродолжительный период размножения.

Данные о половой и возрастной изменчивости абсолютных и относительных величин внутренних органов у рыжих полевок исследуемой нами популяции представлены в таблице.

Изучение относительных размеров сердца привлекло внимание многих исследователей [9—11]. Установлена зависимость сердечного индекса от интенсивности обмена веществ и тесная связь между увеличением сердечного индекса и активностью животных, определяющая степень их энергетических затрат.

По нашим материалам можно отметить наличие в группе взрослых рыжих полевок половых отличий величины сердечного индекса: у самцов несколько большая относительная величина сердца, причем отличие достоверно ($t=2,36$). В то же время половые различия абсолютного веса сердца во всех возрастных группах полевок не установлены ($t=0,33—1,23$).

**Половая и возрастная изменчивость абсолютных и относительных размеров некоторых внутренних органов популяции рыжей полевки (CLETHRIONOMYS GLAREOLUS PIRINUS, WOLF., 1940) в резервате «В. Коларова» — (Болгария)**

| Возраст | Орган | Самцы | | Самки | | $t$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $M \pm m$ | $Cv$ | $M \pm m$ | $Cv$ | |
| Взрослые | Сердце | 165,81±3,12 | 14,46 | 158,42±9,12 | 22,68 | 0,33 |
| | | 6,71±0,14 | 13,52 | 5,87±0,33 | 20,93 | 2,36 |
| | Печень | 1437,81±38,54 | 20,59 | 1654,74±14,87 | 32,25 | 5,25 |
| | | 57,38±1,61 | 17,76 | 61,47±5,37 | 32,69 | 0,73 |
| | Почка | 183,69±4,25 | 17,79 | 176,43±4,92 | 13,38 | 1,12 |
| | | 7,50±0,25 | 20,93 | 6,69±0,25 | 13,77 | 2,33 |
| | Надпочечники | 8,58±0,54 | 48,47 | 12,48±1,14 | 43,82 | 3,09 |
| | | 0,37±0,02 | 40,21 | 0,47±0,06 | 46,85 | 1,58 |
| Сеголетки | Сердце | 141,72±3,19 | 17,13 | 142,50±2,69 | 12,82 | 1,23 |
| | | 6,51±0,23 | 21,57 | 6,88±0,17 | 14,79 | 1,27 |
| | Печень | 1193,96±32,47 | 20,53 | 1359,30±55,81 | 27,85 | 2,56 |
| | | 56,31±2,38 | 25,39 | 63,36±2,19 | 20,14 | 2,17 |
| | Почка | 149,0±4,68 | 23,73 | 157,46±4,21 | 18,12 | 1,35 |
| | | 7,11±0,31 | 25,82 | 7,65±0,22 | 16,57 | 1,42 |
| | Надпочечники | 7,05±0,40 | 43,33 | 10,96±0,80 | 49,62 | 4,41 |
| | | 0,35±0,03 | 44,66 | 0,50±0,05 | 55,46 | 2,74 |
| Молодые | Сердце | 121,59±2,39 | 15,12 | 120,53±3,65 | 20,33 | 1,04 |
| | | 6,95±0,17 | 15,85 | 7,36±0,28 | 20,65 | 1,27 |
| | Печень | 1036,42±30,04 | 25,56 | 1017,40±43,93 | 28,97 | 0,36 |
| | | 63,10±2,48 | 26,11 | 68,22±3,77 | 29,78 | 1,13 |
| | Почка | 125,24±3,64 | 22,31 | 28,42±5,69 | 29,71 | 0,47 |
| | | 7,36±0,26 | 23,18 | 8,77±0,52 | 30,14 | 2,43 |
| | Надпочечники | 5,0±0,31 | 48,42 | 6,29±0,53 | 56,89 | 2,11 |
| | | 0,29±0,02 | 46,14 | 0,39±0,05 | 53,74 | 1,94 |

Изменчивость абсолютных и относительных размеров сердца у самцов и самок во всех возрастных группах варьирует в пределах 13,52—22,68 %. Различие величин сердечных индексов у самцов и самок группы взрослых, очевидно, связано прежде всего с повышенной двигательной активностью самцов. Таким образом, половой диморфизм рыжих полевок улавливается лишь в период размножения.

Наибольший индекс сердца отмечается у молодых неполовозрелых самок, что объясняется их интенсивным ростом; в группе взрослых этот показатель значительно выше у самцов, что связано, видимо, с некоторым затуханием репродуктивной деятельности самок.

Ведущим фактором, определяющим относительные размеры печени животных, является интенсивность их обмена веществ [10]. Анализ на-

шего материала по рыжей полевке резервата показывает, что абсолютный и относительный вес печени самок значительно выше ($t=2,17—5,25$). Вынашивание и вскармливание детенышей требует повышенных запасов питательных веществ, и, следовательно, одним из приспособлений рыжей полевки к бесперебойному снабжению питательными веществами в пренатальный и постнатальный периоды является накопление в печени гликогена, что находит выражение в увеличении абсолютного и относительного веса этого органа. Таким образом проявляется половой диморфизм в накоплении и расходовании энергетических запасов.

Анализ возрастной изменчивости индекса печени у самцов и самок полевок исследуемой популяции показал, что независимо от пола индекс печени с возрастом уменьшается, что согласуется с указаниями С. С. Шварца [7]. Следует, однако, принимать во внимание индивидуальную изменчивость индекса печени, непосредственно связанную с обеспеченностью кормами. Наиболее изменчив относительный вес печени у молодых особей ($C_v=25,56—26,11$) и у взрослых ($C_v=17,76—32,69$), что связано с нестабильностью питания.

Относительный вес почек служит индикатором уровня обмена веществ. Все условия, требующие интенсификации обменных процессов в организме, сопровождаются увеличением индекса почек как на организменном, так и на популяционном уровнях.

Данные таблицы позволяют заключить, что у самок рыжих полевок относительный вес почек достоверно больше, чем у самцов взрослых и молодых зверьков ($t=2,33—2,43$), что связано с увеличением физиологической нагрузки у самок в период размножения. У подавляющего большинства млекопитающих наибольшего значения индекс почек достигает у новорожденных; в дальнейшем, по мере роста животного наблюдается закономерное падение индекса [7]. В исследуемой нами популяции рыжей полевки уменьшение индекса почки с возрастом наблюдается прежде всего у самцов.

Индекс почки у самок растет от первой возрастной группы к третьей (взрослые). Это говорит о более высоком уровне метаболизма именно у взрослых зверьков, что, несомненно, связано с размножением.

Довольно высокое значение коэффициента вариабильности индекса почек у молодых самок (30,14 %), по-видимому, следует объяснить тем, что в эту группу были отнесены не участвующие в размножении и только что родившиеся.

Относительный вес почек у старых особей рыжих полевок обоего пола падает. Это явление, на наш взгляд, можно объяснить затуханием физиологической активности у старых зверьков, которое подтверждается и тем, что уровень вариабильности у самок этой группы полевок минимальный (13,38 %).

Вес надпочечников является одним из показателей общего физиологического состояния организма. Относительный вес надпочечников служит индикатором степени напряженности метаболизма как отдельных особей, так и всей популяции в целом. Именно поэтому индекс надпочечников вместе с индексом печени может быть основой для прогноза численности рыжей полевки.

Анализ половой изменчивости абсолютного и относительного веса надпочечников животных исследуемой нами популяции показал, что у самок всех возрастных групп эти показатели выше, чем у самцов ($t=2,11—4,41$), что связано с повышением уровня метаболизма у них в связи с участием в размножении. Подтверждением этого является увеличение размера печени у самок в этот период. Большая вариабильность этого признака у самок объясняется различием интенсивности размножения популяции полевок.

Возрастная изменчивость индекса надпочечников у самцов рыжей полевки исследуемой популяции выражается в его постепенном уменьшении. Это лишний раз свидетельствует о том, что степень напряженности метаболизма у молодых особей гораздо выше.

У самок (сеголеток и взрослых) наблюдается увеличение индекса этого органа, что, естественно, связано с размножением. Снижение индекса и его коэффициента вариации во взрослой группе говорит о стабилизации размеров надпочечников взрослых особей.

Наши данные подтверждают, что при изучении изменчивости ряда признаков у видов, обитающих в высокогорных районах, также необходимо прежде всего учитывать экологические условия года исследований биотопа и т. д.

Таким образом, на основании полученных данных можно заключить что показатели величины сердца характеризуют популяцию рыжей полевки резервата «В. Коларова» как вид умеренной активности [12, 13]

Абсолютные и относительные величины других исследованных органов находятся в пределах, характерных для этого вида [14].

Изучение изменчивости и корреляционных связей между состоянием популяции рыжей полевки по интерьерным признакам и факторами среды является предметом наших дальнейших исследований.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Матева М., Христов Л.— Изв. Зоол. ин-т с музей, 1971, т. 33, с. 137.
2. Митев Л.— Науч. труд. Пловд. ун-т., 1973, т. 11, № 2, с. 157.
3. Христов Л., Матева М., Костова В.— Екология, 1982, т. 10, с. 72.
4. Спиридонов Ж. Оазиси на дивата природа.— София, 1977.
5. Мешинев Т. Еколого-биологични особености и фитоценотична роля на Potentilla Fruticosa в България.— Дис. труд. (ин-т ботаники, БАН), 1975, с. 22.
6. Новиков Г. А. Полевые исследования по экологии наземных позвоночных — М., 1953
7. Шварц С. С., Смирнов В. С., Добринский Л. Н. Метод морфо-физиологических индикаторов в экологии наземных позвоночных.— Свердловск, 1968.
8. Tupikova N. V., Sidorova G. A., Konovalova E. A.— Acta theriol., 1970, v. 13, fasc. 8—15, p. 99.
9. Оленев В. Г. Сезонные изменения морфо-физиологических признаков грызунов в связи с динамикой численности. / Автореф. дис. на соиск. уч. ст. канд. биол. наук.— Свердловск, 1964.
10. Большаков В. Н.— В сб.: Вопросы зоологии Томск, 1966, с. 176.
11. Шварц С. С.— Труды ин-та биологии УФАН. Свердловск, 1960, вып. 14, с. 23.
12. Башенина Н. В.— Уч. зап. Перм. пед. ин-та, 1969, т. 79, с. 75.
13. Башенина Н. В. Пути адаптации мышевидных грызунов.— М., 1977.
14. Европейская рыжая полевка.— М., 1981.



Поступила в редакцию 17.03.83.

*Кафедра зоологии*



*УДК 591.9(258) : 591.5 : 595.768.23*



*Е. С. ШАЛАПЕНОК, С. А. МАТУСЕВИЧ*


# ЭКОЛОГО-ФАУНИСТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОРОТКОХОБОТНЫХ ДОЛГОНОСИКОВ ЗАКАЗНИКА «НАЛИБОКСКАЯ ПУЩА»

Налибокская пуща — наиболее крупный массив неманских лесов центральной части Белоруссии — представляет большой интерес как территория, где антропогенная нагрузка на естественные биоценозы пока еще минимальна, что позволяет изучить относительно слабо расстроенные природные зооценозы. Это тем более важно, что до последнего времени фауна Налибокской пущи исследована недостаточно. Даже в наиболее полной сводке по долгоносикам Белоруссии [1] практически не представлены материалы из Налибокской пущи. Вместе с тем имеется сводка по флоре заказника [2], которая позволяет четко сопоставить особенности распространения долгоносиков с характером основных растительных сообществ.

В настоящей работе приводятся данные по видовому составу и экологии короткохоботных долгоносиков (Coleoptera, Adelognatha) Налибокской пущи, среди которых немало серьезных вредителей древесных пород и сельскохозяйственных растений.

Сбор материала проводился нами в мае — июле 1982 г. на территории Клетищенского и Бакштанского лесничеств заказника, небольшие и нерегулярные сборы сделаны в других участках Налибокской пущи. Использованы стандартные методы сбора насекомых в припочвенном ярусе (ловушки Барбера), ярусе травостоя (кошение) и в кронах основных пород деревьев и кустарников (отряхивание), рекомендуемые при комплексных биоценологических исследованиях [3].

За период наблюдений нами собрано 1354 экз. короткохоботных долгоносиков, относящихся к 23 видам.

В припочвенном ярусе отмечено лишь три вида короткохоботных долгоносиков (табл. 1), из которых более многочисленными были Otiorrhynchus ovatus L. и Trachyphloeus bifoveolatus Beck. Оба вида доминировали в сборах на суходольном разнотравном лугу, который указывается как обычное местообитание этих видов [1]. Обнаружение в припочвен-

Таблица 1

**Особенности распределения короткохоботных долгоносиков в припочвенном ярусе**

| Виды Curculionidae | Общая численность | Численность по биотопам, экз. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | сосняк | березняк | вырубка | ельник | суходольный луг |
| Otiorrhynchus ovatus L. | 40 | 1 | 8 | 1 | — | 30 |
| Strophosomus capitatus ssp. rufipes Steph. | 13 | 1 | 9 | 2 | 1 | — |
| Trachyphloeus bifoveolatus Beck. | 17 | — | — | — | — | 17 |

Таблица 2

**Характер распределения короткохоботных долгоносиков в ярусе травостоя**

| Номер п/п | Виды Curculionidae | Общая численность, экз. | Численность по биотопам, экз. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | суходольный луг | пойменный луг | смешанный лес | вырубка | березняк |
| 1 | Otiorrhynchus raucus F. | 2 | 2 | — | — | — | — |
| 2 | O. scaber L. | 1 | — | — | — | — | 1 |
| 3 | O. ovatus L. | 3 | 3 | — | — | — | — |
| 4 | O. tristis Scop. | 1 | 1 | — | — | — | — |
| 5 | Phyllobius calcaratus F. | 30 | 30 | — | — | — | — |
| 6 | Ph. urticae Deg. | 10 | 10 | — | — | — | — |
| 7 | Ph. arborator Hbst. | 2 | — | — | — | 2 | — |
| 8 | Ph. maculicornis Germ. | 7 | 2 | 4 | 1 | — | — |
| 9 | Ph. pirі L. | 32 | 22 | 8 | — | 2 | — |
| 10 | Ph. argentatus L. | 2 | 2 | — | — | — | — |
| 11 | Ph. viridicollis F. | 56 | — | — | 56 | — | — |
| 12 | Strophosomus capitatus ssp. rufipes Steph. | 16 | 1 | — | 14 | 1 | — |
| 13 | Sitona lineatus L. | 1 | 1 | — | — | — | — |
| 14 | S. flavescens Marsh. | 2 | 1 | 1 | — | — | — |
| 15 | Polydrosus pilosus Gredl. | 1 | 1 | — | — | — | — |
| 16 | P. ruficornis Bonsd. | 1 | 1 | — | — | — | — |
| | Всего: | 160 | 77 | 13 | 71 | 5 | 1 |

ном ярусе щетинистого остроглазого слоника связано с развитием ег личинок и куколок в почве или в лесной подстилке в мае — июле.

В ярусе травостоя выделено 16 видов; и по видовому разнообразию и по численности доминировали слоники р. Phyllobius (табл. 2). Наи большее число видов собрано в травостое суходольного луга с разнооб разной и обильной растительностью, в остальных обследованных биото пах долгоносики представлены 1—3 видами. Обращает на себя внима ние отсутствие или единичное нахождение в большинстве обследованны травянистых стаций долгоносиков р. Sitona. Это, вероятно, связано с очень слабым развитием в травостое лесов и лугов заказника бобовых в частности клеверов, с которыми биологически связаны личинки клу беньковых долгоносиков.

Несомненный интерес представляет обнаружение в травостое сме шанного леса слоника Phyllobius viridicollis F., ранее не указанного для территории республики. Жук характерен для западной части лесной зо ны европейской территории Союза. Питается листьями молодых дубов и других лиственных пород, хвоей и почками молодых сосен. Кроме того этот долгоносик отмечен на малине, землянике и ряде диких травяни стых растений [4]. Нами жуки обнаружены в июле в травостое с преоб ладанием злаков, черники, вереска, багульника и голубики. Из древес ных пород в этом биотопе доминировали сосна и береза.

Видовой состав и численность короткохоботных долгоносиков наибо

Таблица 3

**Характер распределения короткохоботных долгоносиков в кронах деревьев и кустарников**

| Номер п/п | Виды Curculionidae | Общая численность | | Численность в кронах | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | абс., экз. | отн., % | ольха | береза | ивы | дуб | клен | лещина | липа | осина | сосна | ель |
| 1 | Otiorrhynchus ovatus L. | 5 | 0,45 | 5 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 2 | O. scaber L. | 5 | 0,45 | — | 1 | 3 | — | — | — | — | — | — | 1 |
| 3 | Phyllobius viridicollis F. | 2 | 0,18 | — | — | — | 1 | 1 | — | — | — | — | — |
| 4 | Ph. viridiaeris Laich. | 1 | 0,09 | — | — | — | — | 1 | — | — | — | — | — |
| 5 | Ph. arborator Hbst. | 300 | 26,72 | 112 | 51 | 38 | 31 | 28 | 3 | 23 | 14 | — | — |
| 6 | Ph. calcaratus F. | 26 | 2,32 | 6 | 8 | 8 | — | — | 3 | — | 1 | — | — |
| 7 | Ph. urticae Deg. | 58 | 5,16 | 47 | 1 | 4 | — | 1 | 4 | 1 | — | — | — |
| 8 | Ph. scutellaris Rdtb. | 5 | 0,45 | 1 | 2 | 1 | 1 | — | — | — | — | — | — |
| 9 | Ph. maculicornis Germ. | 82 | 7,21 | 3 | 6 | 4 | — | 4 | — | 36 | 29 | — | — |
| 10 | Ph. argentatus L. | 1 | 0,09 | — | 1 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 11 | Polydrosus coruscus Germ. | 1 | 0,09 | — | 1 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 12 | P. cervinus L. | 5 | 0,45 | — | 3 | — | — | — | — | — | — | 2 | — |
| 13 | P. pilosus Gredl. | 37 | 3,29 | 1 | 33 | 1 | 2 | — | — | — | — | — | — |
| 14 | P. ruficornis Bonsd. | 242 | 21,55 | 183 | 58 | 1 | — | — | — | — | — | — | — |
| 15 | Brachyderes incanus L. | 16 | 1,42 | — | — | — | — | — | — | — | — | 16 | — |
| 16 | Sciaphilus asperatus Bonsd. | 1 | 0,09 | — | — | 1 | — | — | — | — | — | — | — |
| 17 | Strophosomus capitatus ssp. rufipes Steph. | 336 | 29,89 | 49 | 46 | 6 | 9 | 2 | — | 2 | 12 | 85 | 125 |
| 18 | Sitona lineatus L. | 1 | 0,09 | — | 1 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | Всего: | 1124 | 100 | 407 | 212 | 67 | 44 | 37 | 10 | 62 | 56 | 103 | 126 |

лее значительны в кронах деревьев и кустарников Налибокской пущи. Здесь собрано в период исследований 1124 экземпляра, относящихся к 18 видам (табл. 3). Представители почти всех родов, за исключением видов р. Sitona и р. Sciaphilus, которые могут рассматриваться как виды эвритопные, относятся к истинным дендрофилам. Встречаемость слоников р.р. Otiorrhynchus, Phyllobius, Brachyderes, Polydrosus и Strophosomus в травянистом ярусе может быть объяснена миграцией жуков с деревьев в почву или на травянистые растения в период размножения и развития личинок и известной полифагией. Доминирующими в кронах древесных пород были Strophosomus capitatus, относительная численность которого в сборах составила 29,89 % от всех Adelognatha; Phyllobius arborator (26,72 %) и Polydrosus ruficornis (21,55 %).

Из доминирующих в кронах видов лишь Polydrosus ruficornis, в соответствии с литературными данными [1, 5], тяготеет к березе и ольхе. Два других вида могут быть отнесены к широким полифагам, тяготеющим либо к хвойным (Str. capitatus ssp. rufipes), либо к березе и ольхе (Phyllobius arborator).

Наибольшее число видов отмечено на березе (13), ивах (10) и ольхе (9); на других породах разнообразие короткохоботных долгоносиков невелико (2—6 вида).

Для преобладающих видов прослежено сезонное изменение численности на разных древесных породах. Щетинистый остроглазый слоник (Str. capitatus ssp. rufipes), обнаруженный в кронах всех обследованных пород, указывается как фоновый вид в самых различных лесных биотопах на юге Белорусского Полесья, где он также составляет 26—82 % общего количества долгоносиков (1). По своей экологической приуроченности он относится к эврибионтным мезофилам. В увлажненных биотопах Налибокской пущи этот вид обнаружен в течение всего периода обследований (рис. 1). Весенний подъем численности в кронах связан с выходом перезимовавших жуков. Наличие зимующих личинок у этого вида объясняет растянутый выход имаго зимующего поколения, в июле смыкающийся с летней генерацией, состоящей из жуков, личинки и куколки которых завершают развитие в почве на корнях растений и

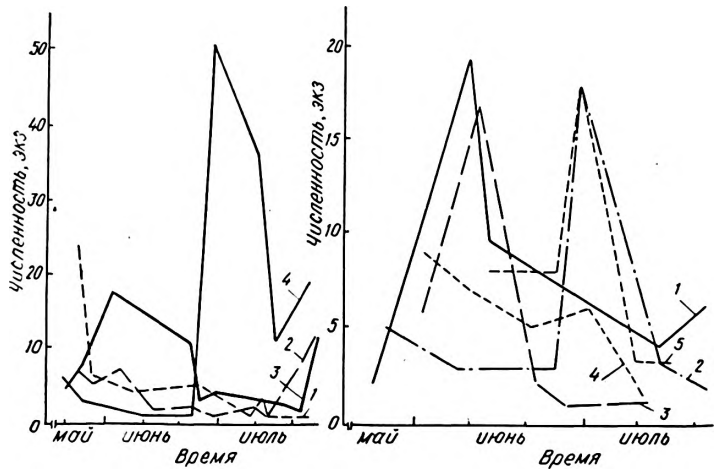



Рис. 1. Сезонная динамика численности Strophosomus capitatus ssp. rufipes Steph. в кроне ольхи *(1)*, березы *(2)*, сосны *(3)* и ели *(4)*

Рис. 2. Сезонная динамика численности Phyllobius arborator Hbst. в кроне ольхи *(1)*, березы *(2)*, дуба *(3)*, липы *(4)* и ив *(5)*

переходят в кроны древесных пород для дополнительного питания перед зимовкой. В этот период (с июля и позднее) численность жуков возрастает в кронах березы и хвойных (6). Наблюдения, проведенные нами в разных районах республики убеждают в наличии однолетней генерации у щетинистого остроглазого слоника.

Phyllobius arborator является одним из самых массовых и широко распространенных видов долгоносиков в Белоруссии (1). Отличается весьма широким спектром кормовых растений, большой экологической пластичностью. Мезофил, предпочитающий хорошо освещенные, обогреваемые и достаточно увлажненные местообитания.

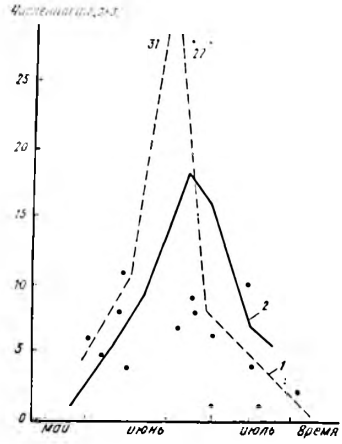



Рис. 3. Сезонная динамика численности Polydrosus ruficornis Bonsd. в кроне ольхи (*1*) и березы (*2*)

Появление и питание жуков в кронах деревьев приурочено ко 2—3 декадам мая, после чего численность их в кронах возрастает и остается значительной до конца июля. Снижение численности жуков в кронах лиственных пород к концу июля связано с наличием массовой яйекладки и переходом жуков в почвенный и припочвенный ярусы (рис. 2).

В кронах ольхи и березы нами отмечен в массе Polydrosus ruficornis, являющийся доминантным в различных районах Белоруссии. Т. Г. Иоаннисиани [1] также указывает этот вид как массовый для ольхи и характерный для хорошо увлажненных лесных биотопов. Начало появления жуков отмечено нами во второй половине мая. Максимальная численность их в кронах ольхи и березы зарегистрирована во второй декаде июня. К июлю численность жуков снижается до единичных экземпляров в сборах (рис. 3).

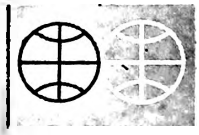
Таким образом, в фауне короткохоботников Налибокского заказника доминируют широко распространенные по территории республики виды, приуроченные преимущественно к лесным биотопам. В связи с однолетней генерацией большинства видов максимум численности имаго и соответственно наибольшая вредоносность наблюдаются в конце мая — на чале июня.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Иоаннисиани Т. Г. Жуки-долгоносики Белоруссии.— Минск, 1972.
2. Бибиков Ю. А. и др. Флора Налибокской пущи.— Минск, 1980.
3. Дылис Н. В. Программа и методика биоценологических исследований.— М., 1974.
4. Насекомые и клещи — вредители сельскохозяйственных культур / Под ред. О. Л. Крыжановского.— Л., 1974, т. 2.
5. Вредители леса (справочник) / Е. Н. Павловского.— М.— Л., 1955, т. 2.
6. Шалапенок Е. С.— В сб.: Поведение насекомых как основа для разработки мер борьбы с вредителями сельского и лесного хозяйства. Киев, 1975.

Поступила в редакцию
09.04.83.

*Кафедра зоологии*



# География

*УДК 338.1 : 91 : 633.1(476)*

*Г. С. СМОЛЯКОВ*

## ОСОБЕННОСТИ РАЗМЕЩЕНИЯ ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР В РАЙОНАХ БЕЛОРУССКОГО ПОЛЕСЬЯ

Белорусское Полесье — своеобразный регион с отличающимися от остальной части Белоруссии природными условиями. Расположенный на юге республики он характеризуется более благоприятным термическим режимом для выращивания сельскохозяйственных культур.

В регионе размещается более 1/5 посевов зерновых БССР, которые во всех без исключения районах в структуре посевных площадей занимают ведущее место: в 1975—1980 гг. в колхозах Белорусского Полесья их доля составляла 50,8 %, среди районов этот показатель изменяется от 53,2 % в Брестском Полесье до 48,8 % — в Центральном, что несколько ниже общереспубликанского уровня (53,9 %).

Расширение посевных площадей зерновых культур ограничено. Однако в местах с лучшей обеспеченностью естественными кормовыми ресурсами возможно увеличение доли зерновых за счет других культур, тогда удельный вес их может достигать на западе Белорусского Полесья 55,9, а на востоке —58,4 % [1].

Повсеместно распространена озимая рожь, на которую во всех районах, кроме Центрального Полесья, в посевах приходится наибольшая площадь. Вместе с озимой пшеницей эта культура в западной части Белорусского Полесья занимает более половины зернового клина, при движении на восток возрастает удельный вес яровых и крупяных культур. В этом отношении резко выделяется Мозырское Полесье, где сосредоточены основные посевы яровой пшеницы региона, по озимой же пшенице этот район значительно уступает всем остальным. Относительно высока здесь и доля зернобобовых (табл. 1). Такое положение выз-

Таблица 1

**Структура посевных площадей зерновых культур в колхозах Белорусского Полесья в 1975—1980 гг., %**

| Район | Озимые | | | Яровые | | | | Крупяные | Зернобобовые | Люпин кормовой |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | всего | пшеница | рожь | всего | пшеница | ячмень | овес | | | |
| Брестское Полесье | 53,2 | 6,1 | 47,1 | 39,5 | 0,1 | 32,3 | 7,1 | 1,5 | 5,8 | 5,1 |
| Пинское Полесье | 50,4 | 6,7 | 43,7 | 42,6 | 0,0 | 33,3 | 9,3 | 1,3 | 5,7 | 5,3 |
| Мозырское Полесье | 44,1 | 1,2 | 42,9 | 46,6 | 4,8 | 25,4 | 16,4 | 2,1 | 7,2 | 7,0 |
| Центральное Полесье | 41,8 | 6,6 | 35,2 | 49,0 | 1,3 | 38,2 | 10,3 | 2,4 | 6,0 | 5,5 |
| Приднепровское Полесье | 40,6 | 3,3 | 37,3 | 50,7 | 0,9 | 34,5 | 15,3 | 3,5 | 5,6 | 4,9 |
| Белорусское Полесье | 47,1 | 5,5 | 41,6 | 47,1 | 0,9 | 33,6 | 10,6 | 2,0 | 5,8 | 5,3 |

вано прежде всего различиями в географии урожайности той или иной культуры (табл. 2), что обусловлено наличием менее плодородных земель.

На размещение зерновых культур влияют многие факторы. Среди них нужно выделить почвенно-климатические условия, масштабы мелиорации и уровень развития селекции. Различия в плодородии земель и продуктивности климата во многом определяют структуру посевов, размещение зерновых культур и эффективность производства зерна.

Введение в сельскохозяйственный оборот новых площадей осушенных торфяно-болотных почв позволяет расширять плодородные земли, занимаемые зерновыми культурами и многолетними травами. Существенно изменяют структуру посевных площадей новые высокоурожайные сорта зерновых культур. Так, до недавнего времени посевные площади яровой пшеницы в Белорусском Полесье из-за низкой урожайности были крайне незначительными. С внедрением сорта Ленинградка площади, занимаемые этой культурой, возросли в 70-е годы в четыре раза, в то время как прирост посевов других культур, кроме ячменя, был невысоким. Иная ситуация сложилась с крупяными культурами — гречихой и просом. До тех пор, пока их урожайность была сравнима с урожайностью других зерновых, посевы были относительно распространены, но отсутствие высокоурожайных сортов привело к тому, что уже длительное время в Белорусском Полесье просо практически не высевается, а гречиха часто занимает малоплодородные земли вне севооборотов. И это положение не могут изменить даже высокие закупочные цены. Низкую урожайность гречихи можно объяснить также недостатком естественных опылителей — пчел. Таким образом, перспективы размещения зерновых культур следует связывать с успехами селекционной работы.

Следует отметить, что закупочные цены на зерно и размеры государственных закупок во многом определяют размещение культур и их видовой состав. В последние годы рост цен на удобрения, технику, горюче-смазочные материалы, обслуживание и т. д. опережает рост цен на зернопродукцию. Это неизбежно приводит повсеместно к повышению себестоимости и снижению эффективности производства зерна.

С углублением специализации сельского хозяйства Белорусского Полесья на развитии животноводства возрастает роль зерновых культур в обеспечении его фуражными кормами, поэтому в перспективе следует ожидать расширения посевов культур с высоким содержанием белка. Для зоны Белорусского Полесья такой культурой является кормовой люпин. Однако по урожайности зерна в большинстве районов его превосходят вика, горох и сераделла (см. табл. 2). Отсюда вытекает вывод о необходимости значительного увеличения площади этих культур за счет кормового люпина. Лишь выведение новых сортов люпина с высокой урожайностью и низким содержанием алкалоидов сможет изменить эту тенденцию.

Магистральным направлением в развитии зернового хозяйства является дальнейший рост урожайности. В X пятилетке в Белорусском Полесье наибольшая урожайность зерновых и зернобобовых культур была 28,1 ц/га, наименьшая — 17,5. Еще большие различия наблюдались в разрезе районов, в чем проявляется неодинаковое влияние природных условий. Степень воздействия факторов природной среды в 1975—1980 гг. можно определить с помощью показателей колеблемости ($К_у$) и стабильности ($С_у$) урожайности:

$$К_у = \frac{У_{min}}{У_{max}} \cdot 100\% \text{ и } С_у = \frac{У_{min}}{У_{ср}} \cdot 100\%,$$

где $У_{min}$, $У_{max}$ и $У_{ср}$ — минимальная, максимальная и средняя урожайность за 1975—1980 гг. соответственно.

Наименьшее значение $К_у$ отмечено в западных районах Белорусского Полесья, т. е. в Брестском и Пинском Полесье. Это обусловлено прежде всего лучшими, чем на востоке региона, агроклиматическими усло-

Таблица 2

**Урожайность зерновых культур (ц/га), ее колеблемость и стабильность (%) в 1975—1980 гг.**

| Район | Зерновые и зернобобовые | Озимые | | | Яровые | | Овес | Гречиха | Просо | Горох | Вика | Кормовой люпин | Сераделла | Колеблемость урожайности | Стабильность урожайности |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | пшеница | рожь | ячмень | пшеница | ячмень | | | | | | | | | |
| Брестское Полесье | 22,0 | 24,2 | 19,9 | 16,0 | 25,6 | 27,3 | 23,6 | 4,9 | 23,3 | 20,8 | 21,3 | 8,9 | 8,0 | 67,9 | 85,5 |
| Пинское Полесье | 24,4 | 28,6 | 24,2 | 19,0 | 28,0 | 27,5 | 23,4 | 5,5 | 9,8 | 11,2 | 21,2 | 8,8 | 25,7 | 64,4 | 78,7 |
| Мозырское Полесье | 18,3 | 18,3 | 20,6 | — | 25,0 | 19,8 | 14,8 | 4,0 | — | 9,1 | 3,4 | 6,6 | — | 60,9 | 82,5 |
| Центральное Полесье | 21,1 | 26,3 | 20,8 | — | 23,7 | 23,7 | 21,0 | 4,4 | 11,8 | 5,2 | 11,5 | 6,9 | 19,0 | 54,0 | 73,5 |
| Приднепровское Полесье | 20,6 | 27,7 | 20,6 | — | 19,4 | 23,6 | 20,4 | 2,9 | 12,8 | 7,2 | 14,6 | 7,2 | — | 48,7 | 62,6 |
| Белорусское Полесье | 21,9 | 26,4 | 21,3 | 17,0 | 23,5 | 25,4 | 21,1 | 4,2 | 12,5 | 8,5 | 18,5 | 7,9 | 15,7 | 62,2 | 79,9 |

виями, а также более высокой степенью окультуренности пашни. Более высокие показатели $C_v$ — в Брестском и Мозырском Полесье, что можно объяснить более широким, чем в других районах, распространением относительно устойчивых к условиям природной среды культур: озимой ржи и овса (около 60 % посевов зерновых, см. табл. 1).

Западные районы Белорусского Полесья отличаются не только более низкой колеблемостью и более высокой стабильностью урожаев зерновых культур, здесь и урожайность на 20—30 % выше, чем на остальной территории региона (см. табл. 2). Наибольшее влияние на урожайность зерновых имеют качество земель, размер производственных затрат, в частности, количество вносимых удобрений на 1 га посевов, удельный вес высокоурожайных культур. Эти факторы определяют на 80,6 % величину урожая [2].

Одним из критериев рационального размещения зернового хозяйства является уровень производительности труда, на который воздействуют многие факторы, в том числе затраты труда на 1 га посевов и урожайность. Одним из показателей производительности труда предложено считать соотношение урожайности и себестоимости продукции [3]. В результате несложного расчета установлено, что в Пинском Полесье производительность труда в 1,7 раза выше, чем в Центральном и Приднепровском. Это привело к территориальным различиям в себестоимости производства зерна, в которой находит свое выражение уровень интенсивности.

Таблица 3

**Зависимость между долей озимых в посевах зерновых культур и эффективностью зернового хозяйства в районах Белорусского Полесья в 1980 г.**

| Группы районов по доле озимых в общей площади зерновых, % | Количество районов в группе | Урожайность, ц/га | Производство зерна на 100 га пашни, ц | Себестоимость 1ц, руб | Затраты труда на 1ц, чел.-день | Уровень рентабельности, % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Более 55,0 | 2 | 21,3 | 1147,4 | 9,93 | 1,95 | 48,0 |
| 50,1—55,0 | 8 | 20,4 | 1118,6 | 11,94 | 2,51 | 58,1 |
| 45,1—50,0 | 4 | 19,1 | 1028,4 | 12,21 | 2,29 | 42,7 |
| 40,1—45,0 | 10 | 16,8 | 919,4 | 12,61 | 2,50 | 35,0 |
| Менее 40,1 | 5 | 15,1 | 881,7 | 12,88 | 2,34 | 47,4 |

Наиболее эффективно производство зерна в районах с высокой (более 50 %) долей озимых зерновых культур (табл. 3). Там выше урожайность и производительность труда, ниже себестоимость продукции и затраты на производство единицы продукции.

Таким образом, более высокий уровень развития зернового хозяйства характерен для Брестского и Пинского Полесья, здесь меньшая колеблемость урожаев и их большая стабильность, выше эффективность производства зерна.

Главным направлением развития зернового хозяйства в районах Белорусского Полесья является рост урожайности, основанный на дальнейшем окультуривании почв, совершенствовании агротехники, внедрении новых высокоинтенсивных сортов зерновых культур, рациональной структуре посевов.

В перспективе возможно значительное расширение посевов вики, гороха, сераделлы за счет менее урожайного кормового люпина, особенно в Брестском, Пинском и Приднепровском Полесье. Это позволит улучшить сбалансированность получаемых кормов по белку.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кубарава М. В., Крывеня М. І.— Весці АН БССР. Сер. с.-г. навук, 1980, № 1, с. 62.
2. Чухольский П. Г.— В сб.: Работы молодых ученых и аспирантов БелНИИ эконом. и организации с.-х., 1974, вып. 4, с. 10.
3. Александров Н. П.— Экономика сельского хозяйства, 1972, № 9, с. 34.



Поступила в редакцию 16.02.83.



*Кафедра экономической географии СССР*



*УДК 551.58(476)*



*П. А. КОВРИГО*


# КЛИМАТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ПЕРЕЗИМОВКИ ОЗИМЫХ КУЛЬТУР НА ТЕРРИТОРИИ БССР

Основные озимые культуры Белоруссии рожь и пшеница занимают ведущее место в хлебном балансе и дают более $^1/_3$ валового сбора зерна в республике. Одним из условий повышения их урожайности является точный учет агроклиматических условий перезимовки.

Решающий фактор перезимовки озимых зерновых культур — температура почвы на глубине залегания узла кущения, который находится на глубине 3 см и является основным органом регенерации, т. е. восстановления, возобновления роста растений весной. При гибели узла кущения происходит и гибель озимых культур, поэтому в оценке условий перезимовки посевов минимальная температура почвы на глубине залегания узла кущения принята за основной показатель. Этот показатель комплексный и зависит от большого числа закономерно связанных между собой факторов таких, как температура воздуха, высота снежного покрова и глубина промерзания (табл. 1).

По данным [1] оптимальные условия для перезимовки озимых культур создаются при минимальной температуре почвы на глубине узла кущения в пределах от —7 до —8 °С. При более низкой, особенно при температуре почвы, близкой к критической, площади с погибшими посевами увеличиваются в результате вымерзания растений, а при более высокой — в результате их выпревания. Для большинства сортов озимой пшеницы, выращиваемой на территории Белоруссии, при средней закалке и бесснежье критическими являются температуры на глубине кущения от — 13 до — 15, а для озимой ржи — от — 18 до — 20 °С [2].

Климатические факторы по-разному влияют на температуру почвы на глубине узла кущения. При отсутствии на полях снежного покрова зависимость минимальной температуры почвы на глубине 3 см тесно связана с минимальной температурой воздуха. Связь между ними выражается в виде уравнений [1]: при слабом (менее 30 см) промерзании почвы $y=0{,}76x+2{,}88$; при более глубоком промерзании почвы $y=0{,}81x+0{,}26$, где $y$ — минимальная температура почвы на глубине 3 см; $x$ — минимальная температура воздуха. Ошибки уравнения соответственно равны $\pm 1{,}33$ и $+1{,}12$ °С. Уравнения действительны для бесснежного периода при минимальной температуре воздуха ниже —5 °С.

На основании уравнений связи и среднемноголетних данных (см. табл. 1) нами рассчитана минимальная температура почвы на глубине 3 см для территории Белоруссии при различной интенсивности морозов на полях без снежного покрова (табл. 2). Даже при небольшом промерзании почвы (менее 30 см) морозы в 22—24 °С могут привести к понижению температуры почвы на глубине узла кущения до —14—15 °С (критический уровень для озимой пшеницы), что может вызвать частичное повреждение или гибель растений.

При более глубоком (более 30 см) промерзании почвы понижение температуры воздуха до —22—24° может привести к гибели и повреждению посевов озимой ржи, температура почвы на глубине узла кущения при этом опускается до —17,5—19 °С. Однако (см. табл. 1) такая

Таблица 1

**Климатические условия зимнего периода на территории БССР**

| Станция | Средний из абсолютных минимумов температуры воздуха, °С | | | | | Средняя высота снежного покрова, см | | | | | Глубина промерзания почвы, см | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 11 | 12 | 01 | 02 | 03 | 11 | 12 | 01 | 02 | 03 | 11 | 12 | 01 | 02 | 03 |
| Верхнедвинск | —11 | —20 | —26 | —24 | —21 | 2 | 6 | 13 | 20 | 18 | 10 | 26 | 36 | 48 | 52 |
| Шарковщина | —10 | —19 | —25 | —24 | —20 | 1 | 5 | 10 | 15 | 14 | 10 | 34 | 44 | 55 | 55 |
| Витебск | —11 | —20 | —25 | —24 | —19 | 1 | 6 | 13 | 20 | 17 | 18 | 30 | 50 | 57 | 70 |
| Лепель | —11 | —20 | —24 | —22 | —18 | 1 | 6 | 11 | 18 | 16 | 9 | 23 | 41 | 50 | 48 |
| Сенно | —11 | —19 | —25 | —23 | —19 | 1 | 5 | 10 | 16 | 12 | 11 | 22 | 37 | 47 | 49 |
| Орша | —11 | —20 | —24 | —23 | —19 | 2 | 7 | 14 | 22 | 17 | 9 | 21 | 41 | 46 | 40 |
| Вилейка | —10 | —19 | —24 | —22 | —17 | 2 | 4 | 10 | 17 | 16 | 9 | 28 | 39 | 42 | 32 |
| Минск | —11 | —19 | —23 | —22 | —17 | 2 | 5 | 12 | 17 | 14 | 14 | 25 | 40 | 49 | 42 |
| Марьина Горка | —11 | —18 | —24 | —22 | —17 | 3 | 6 | 11 | 16 | 11 | 9 | 28 | 39 | 51 | 48 |
| Слуцк | —11 | —18 | —22 | —21 | —16 | 2 | 3 | 9 | 12 | 8 | 12 | 24 | 36 | 51 | 44 |
| Гродно | —8 | —15 | —19 | —18 | —13 | 2 | 3 | 6 | 10 | 6 | 8 | 21 | 33 | 42 | 46 |
| Новогрудок | —10 | —17 | —22 | —18 | —14 | 2 | 3 | 10 | 16 | 17 | 7 | 20 | 31 | 38 | 33 |
| Волковыск | —9 | —17 | —20 | —20 | —14 | 1 | 2 | 5 | 7 | 4 | 3 | 19 | 37 | 44 | 32 |
| Горки | —12 | —20 | —25 | —24 | —20 | 2 | 7 | 13 | 21 | 16 | 14 | 39 | 60 | 74 | 78 |
| Могилев | —11 | —19 | —23 | —23 | —18 | 2 | 5 | 12 | 18 | 17 | 13 | 24 | 35 | 46 | 39 |
| Славгород | —12 | —19 | —24 | —23 | —18 | 3 | 7 | 13 | 20 | 17 | 15 | 34 | 46 | 56 | 57 |
| Бобруйск | —11 | —18 | —22 | —20 | —15 | 3 | 6 | 11 | 14 | 10 | 9 | 27 | 39 | 51 | 53 |
| Чечерск | —13 | —20 | —24 | —23 | —18 | 2 | 4 | 8 | 11 | 10 | 13 | 30 | 37 | 43 | 43 |
| Жлобин | —11 | —19 | —23 | —22 | —17 | 2 | 4 | 7 | 10 | 7 | 10 | 26 | 47 | 56 | 50 |
| Василевичи | —11 | —19 | —23 | —22 | —16 | 2 | 4 | 8 | 12 | 8 | 11 | 31 | 46 | 63 | 40 |
| Лельчицы | —11 | —18 | —24 | —23 | —16 | 1 | 3 | 8 | 11 | 7 | 7 | 32 | 38 | 54 | 34 |
| Барановичи | —10 | —18 | —21 | —21 | —14 | 1 | 2 | 7 | 10 | 8 | 10 | 30 | 43 | 51 | 43 |
| Ганцевичи | —10 | —18 | —23 | —21 | —16 | 2 | 3 | 7 | 10 | 8 | 10 | 20 | 35 | 43 | 31 |
| Ивацевичи | —9 | —17 | —22 | —21 | —15 | 1 | 2 | 7 | 12 | 9 | 9 | 26 | 40 | 53 | 38 |
| Пружаны | —9 | —16 | —21 | —20 | —14 | 1 | 3 | 6 | 9 | 10 | 9 | 24 | 35 | 41 | 32 |
| Пинск | —9 | —16 | —20 | —19 | —13 | 2 | 4 | 9 | 11 | 7 | 8 | 23 | 33 | 48 | 37 |
| Брест | —7 | —15 | —19 | —18 | —11 | 1 | 3 | 6 | 7 | 4 | 7 | 18 | 31 | 29 | 22 |

Таблица 2

**Минимальная температура почвы (°С) на глубине 3 см при различном значении минимальной температуры воздуха на полях без снега**

| Глубина промерзания почвы см | Минимальная температура воздуха, °С | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | —5 | —10 | —15 | —18 | —20 | —22 | —24 | —26 | —28 | —30 |
| Менее 30 | —1,0 | —0,5 | —8,5 | —11,0 | —12,0 | —14,0 | —15,5 | —17,0 | —18,5 | —20,0 |
| Более 30 | —3,5 | —8,0 | —12,0 | —14,0 | —16,0 | —17,5 | —19,0 | —21,0 | —22,5 | —24,0 |

низкая температура воздуха на территории Белоруссии наблюдается в основном в январе и феврале, когда на территории республики устанавливается устойчивый снежный покров, который предохраняет почву и зимующие в ней растения от сильного охлаждения. Зависимость тем-

пературы почвы на глубине узла кущения от высоты снежного покрова и температуры воздуха показывают данные табл. 3.

Таблица 3

**Температура почвы (°С) на глубине узла кущения при различных высоте снежного покрова и температуре воздуха**

| Температура воздуха, °С | Высота снежного покрова, см | | |
|---|---|---|---|
| | 10 | 20 | 30 |
| —20 | —8 | —7 | —6 |
| —24 | —10 | —8 | —7 |
| —28 | —12 | —10 | —8 |
| —32 | —14 | —11 | —8 |
| —36 | —16 | —12 | —9 |
| —40 | —18 | —13 | —10 |

Наибольшее промерзание почвы на территории Белоруссии отмечается в северных, северо-восточных и восточных районах с более континентальным климатом, где температура воздуха в холодный период года наиболее низкая, хотя мощность снежного покрова здесь больше, чем на юге и юго-западе. Это объясняется тем, что почвы на севере и востоке республики отличаются большей сухостью, вследствие которой влияние снежного покрова на глубину промерзания почвы незначительное.

Зависимость между температурой на глубине залегания узла кущения и температурой воздуха при различной глубине промерзания почвы и высоте снежного покрова выражена уравнениями связи [1]:

1) для высоты снежного покрова 5—9 см
$t = 0{,}62T - 0{,}07H + 5{,}2$, при $R = 0{,}90 \pm 0{,}01$, $St = \pm 1{,}3$ °С;

2) для высоты снежного покрова 10—14 см
$t = 0{,}15T - 0{,}06H + 0{,}48$, при $R = 0{,}72 \pm 0{,}03$, $St = \pm 1{,}05$ °С;

3) для высоты снежного покрова 15—19 см
$t = 0{,}17T - 0{,}06H + 1{,}9$, при $R = 0{,}95 \pm 0{,}01$, $St = \pm 0{,}7$ °С;

4) для высоты снежного покрова 20 см и более
$t = 0{,}12T - 0{,}05H + 1{,}56$, при $R = 0{,}90 \pm 0{,}01$, $St = \pm 1{,}1$ °С;

Здесь $t$ — минимальная температура почвы на глубине узла кущения; $T$ — минимальная температура воздуха; $H$ — глубина промерзания почвы; $R$ — коэффициент множественной корреляции; $St$ — средняя квадратическая ошибка уравнения.

На основании этих уравнений для территории Белоруссии нами рассчитаны средние из абсолютных минимумов температуры почвы на глубине залегания узла кущения озимых культур в холодное время года (табл. 4).

Средний из абсолютных минимумов температуры почвы на глубине узла кущения изменяется на территории БССР в холодный период года в широких пределах и в некоторых районах республики отклоняется в ту или иную сторону от оптимальной для перезимовки озимых культур температуры: — 7 — 8 °С. В этих районах в холодное время года существует угроза повреждения и гибели растений от вымерзания.

Вымерзание озимых культур на территории Белоруссии может происходить в течение всего зимнего периода: в начале зимы, когда сильные морозы наступают до установления достаточно мощного снежного покрова и температура верхних слоев почвы опускается ниже критической; в середине зимы, когда сильные морозы сопровождаются ветрами, сдувающими с полей снег, или резкое похолодание наступает внезапно после оттепелей; в конце зимы или ранней весной, когда ослабленные за время зимовки и частично утратившие морозоустойчивость озимые подвергаются действиям низких температур в связи со значительными похолоданиями [2].

Наиболее значительное понижение температуры почвы на глубине узла кущения наблюдается в январе — самом холодном месяце в Белоруссии с установлением снежного покрова небольшой высоты. Особенно

губительно действие низких температур сказывается на перезимовке озимых культур в южной части республики, где из-за частых оттепелей снежный покров неустойчив, высота его небольшая, и, следовательно, низки температуры почвы. Так, в январе температура почвы на глубине узла кущения может достигать ежегодно —9—13 °С (табл. 4), а в наиболее холодные зимы опускаться до —20° и ниже, что приводит к вымерзанию посевов на значительных площадях.

Таблица 4

**Средний из абсолютных минимумов температуры почвы (°С) на глубине узла кущения**

| Станция | Время исследования | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 12 | 01 | 02 | 03 |
| Верхнедвинск | —9,0 | —5,6 | —3,7 | —4,8 |
| Шарковщина | —9,0 | —5,9 | —5,5 | —5,8 |
| Витебск | —9,3 | —6,3 | —4,2 | —5,5 |
| Лепель | —8,8 | —5,6 | —4,8 | —4,0 |
| Сенно | —8,1 | —5,5 | —4,8 | —5,3 |
| Орша | —8,6 | —5,6 | —3,5 | —3,7 |
| Вилейка | —8,5 | —5,5 | —4,4 | —2,8 |
| Минск | —8,3 | —5,4 | —4,8 | —4,6 |
| Марьина Горка | —7,9 | —5,5 | —4,9 | —5,0 |
| Слуцк | —7,6 | —11,0 | —5,7 | —7,8 |
| Гродно | —5,6 | —9,1 | —4,7 | —6,0 |
| Новогрудок | —6,7 | —4,7 | —3,4 | —2,5 |
| Волковыск | —6,7 | —10,0 | —10,3 | —5,7 |
| Горки | —9,9 | —6,9 | —5,0 | —6,2 |
| Могилев | —8,3 | —5,1 | —4,8 | —3,5 |
| Славгород | —9,0 | —5,9 | —4,0 | —4,6 |
| Бобруйск | —7,8 | —5,2 | —5,6 | —5,0 |
| Чечерск | —9,3 | —12,4 | —5,6 | —4,8 |
| Жлобин | —8,4 | —12,4 | —6,2 | —8,9 |
| Василевичи | —8,8 | —12,3 | —6,6 | —7,5 |
| Лельчицы | —8,2 | —12,4 | —6,2 | —7,1 |
| Барановичи | —8,6 | —11,0 | —5,7 | —6,5 |
| Ганцевичи | —7,4 | —11,6 | —5,3 | —6,0 |
| Ивацевичи | —7,2 | —11,3 | —5,9 | —6,8 |
| Пружаны | —6,4 | —10,3 | —10,1 | —3,5 |
| Пинск | —6,3 | —9,5 | —5,3 | —5,4 |
| Брест | —5,4 | —8,8 | —8,1 | —3,2 |

При движении с юга на север реже оттепели, устойчивее температуры воздуха и высота снежного покрова, поэтому, несмотря на более суровую зиму, средний из абсолютных минимумов температуры на глубине узла кущения даже в период наиболее низких температур на севере выше, чем на юге.

Таким образом, наиболее благоприятные условия для перезимовки озимых культур создаются на севере республики. Тем не менее вымерзание озимых культур может наблюдаться и на севере республики. Если в южных районах с неустойчивым характером зимы основной причиной вымерзания озимых культур является невысокий снежный покров (менее 5 см) или полное отсутствие его из-за частых оттепелей в момент резкого

понижения температуры воздуха, то на севере Белоруссии повреждение и гибель растений вызваны неравномерным распределением снежного покрова в результате сильных ветров и метелей. Следует отметить, что если озимые зерновые культуры в южных районах Белоруссии страдают от вымерзания на больших площадях, то на севере республики они подвержены действию низких температур воздуха и почвы только на возвышенных участках поля, а также на западных и южных склонах, где высота снежного покрова небольшая.

Существует несколько способов защиты озимых культур от вымерзания. Наиболее распространенным из них является снегозадержание. В снегозадержании нуждаются в первую очередь возвышенные места — водоразделы, бугры, верхние и средние части склонов, а также незащищенные участки.

Для борьбы с вымерзанием особое значение имеет также повышение морозостойкости культур. Это достигается строгим соблюдением агротехнических правил предпосевной обработки почвы, высевом высокосортных семян, правильным выбором сроков сева (с тем, чтобы озимые уходили на зиму с кустистостью 2—3 побега), хорошим удобрением полей, подбором морозостойких сортов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Моисейчик В. А. Агрометеорологические условия и перезимовка озимых культур.— Л., 1975.

2. Шклярж А. Х. Климатические ресурсы Белоруссии и использование их в сельском хозяйстве.— Минск, 1973.

Поступила в редакцию
01.04.82.

*Кафедра физической географии СССР*

*УДК 581.5+631.42*

*Т. А. КУДЛО, А. Г. КОРЗУН, С. М. ЗАПКО*

## ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ ПРИДОРОЖНОЙ ПОЛОСЫ КОЛЬЦЕВОЙ АВТОМАГИСТРАЛИ г. МИНСКА СВИНЦОМ ОТ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ АВТОТРАНСПОРТА

Автотранспорт является основным источником загрязнения окружающей среды свинцом, который входит в виде тетраэксилсвинца в состав этиловой жидкости, добавляемой к горючему наземного транспорта в качестве антидетонатора. Большая часть соединений свинца, содержащихся в этилированном бензине, выбрасывается в воздух. Вблизи дорог может задерживаться до 50 % всего количества свинца, попадающего в воздух [1]. Уровень загрязнения почв придорожной полосы свинцом от выхлопных газов автотранспорта зависит от интенсивности движения и продолжительности эксплуатации автодороги.

Почвы придорожной зоны больших автомагистралей различных стран, где интенсивность движения достигает 100 тыс., а в отдельных странах 800 тыс. машин в сутки [2, 3] содержат в несколько десятков и даже сотен раз больше свинца по сравнению с почвами в местах удаления от автомагистралей [1, 4]. Почвы придорожной полосы (10 м) автодороги Москва — Ленинград содержат в 3—15 раз больше свинца по сравнению с почвами, находящимися на расстоянии 100 м от дороги. Несколько более низкие коэффициенты аномальности [1—7] наблюдаются для почв вблизи автодороги Валдай — Боровичи.

В почвах придорожной зоны автомагистралей Латвийской ССР на расстоянии 100 м от дороги содержится 5,7—8,6 мг/кг азотнокислорастворимого свинца, а на расстоянии 7 м — 6,4—17 мг/кг [8].

Нами проведены исследования по изучению уровня загрязнения подвижным свинцом придорожной полосы кольцевой автомагистрали г. Минска с интенсивностью движения в среднем 1200 машин в час (в дневное время суток) и продолжительностью эксплуатации до 20 лет. Объект

Таблица 1

**Содержание подвижного свинца в почвах придорожной зоны кольцевой автомагистрали г. Минска**

| Номер разреза | Расстояние разреза от дороги, м | Горизонт и глубина взятия образца, см | pH | Подвижные формы в мг/100 г почвы | | Гумус, % | Подвижный свинец, мг/кг |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | фосфора | калия | | |
| | | | **Профиль № 1** | | | | |
| 1 | 5 | $A_1A_2$ | 0—5 | 7,14 | 10,64 | 11,6 | 2,482 | 14,0 |
| 1 | 5 | $A_1A_2$ | 5—10 | 6,75 | 9,30 | 5,5 | 1,016 | 8,0 |
| 1 | 5 | $A_1A_2$ | 10—20 | 6,92 | 10,38 | 3,3 | 0,580 | 6,2 |
| 1 | 5 | $B$ | 25—35 | 7,10 | 4,19 | 1,2 | 0,212 | 5,8 |
| 1 | 5 | $B$ | 50—60 | 7,92 | 6,81 | 1,0 | 0,166 | 4,2 |
| 2 | 10 | $A_1$ | 0—5 | 6,74 | 10,51 | 9,3 | 2,537 | 10,0 |
| 2 | 10 | $A_1$ | 5—10 | 5,87 | 9,59 | 5,1 | 1,940 | 7,5 |
| 2 | 10 | $A_1A_2$ | 10—20 | 4,62 | 11,19 | 3,3 | 0,653 | 6,0 |
| 2 | 10 | $A_2$ | 20—30 | 4,48 | 9,49 | 3,3 | 0,272 | 5,0 |
| 2 | 10 | $B$ | 50—60 | 4,74 | 6,07 | 4,9 | 0,168 | 5,1 |
| 2 | 10 | $B$ | 90—100 | 5,42 | 5,19 | 3,6 | 0,127 | 5,1 |
| 3 | 25 | $A_п$ | 0—5 | 4,86 | 10,87 | 5,5 | 2,643 | 9,5 |
| 3 | 25 | $A_п$ | 5—10 | 5,13 | 10,87 | 4,5 | 2,553 | 9,0 |
| 3 | 25 | $A_п$ | 10—20 | 5,15 | 9,45 | 4,9 | 2,441 | 9,0 |
| 3 | 25 | $A_2$ | 30—35 | 5,42 | 5,81 | 4,4 | 0,282 | 5,7 |
| 3 | 25 | $A_2B_1$ | 40—50 | 4,50 | 5,88 | 4,9 | 0,215 | 5,0 |
| 3 | 25 | $B_2$ | 90—100 | 5,26 | 3,01 | 4,5 | 0,119 | 5,9 |
| 4 | 50 | $A_п$ | 0—5 | 4,78 | 8,21 | 5,3 | 2,305 | 9,2 |
| 4 | 50 | $A_п$ | 5—10 | 5,28 | 7,19 | 5,3 | 2,167 | 9,0 |
| 4 | 50 | $A_п$ | 10—20 | 5,20 | 7,83 | 4,9 | 2,385 | 9,0 |
| 4 | 50 | $A_2$ | 30—40 | 4,70 | 3,25 | 3,6 | 0,452 | 6,1 |
| 4 | 50 | $B_1$ | 50—60 | 4,22 | 2,53 | 3,6 | 0,216 | 7,4 |
| 4 | 50 | $B_2$ | 90—100 | 5,0 | 3,72 | 2,9 | 0,115 | 4,9 |
| 5 | 100 | $A_п$ | 0—5 | 5,02 | 7,78 | 6,4 | 2,347 | 7,6 |
| 5 | 100 | $A_п$ | 5—10 | 5,26 | 7,51 | 4,5 | 2,364 | 7,5 |
| 5 | 100 | $A_п$ | 10—20 | 5,68 | 9,45 | 4,9 | 2,425 | 7,5 |
| 5 | 100 | $A_2B_1$ | 30—35 | 4,85 | 8,65 | 5,5 | 0,618 | 5,0 |
| 5 | 100 | $B_2$ | 50—60 | 5,36 | 6,07 | 4,2 | 0,165 | 5,0 |
| 5 | 100 | $B_2$ | 90—100 | 4,72 | 2,73 | 4,9 | 0,193 | 5,1 |
| | | | **Профиль № 2** | | | | |
| 11 | 5 | $A_1$ | 0—5 | 6,54 | 10,96 | 12,9 | 2,833 | 19,0 |
| 11 | 5 | $A_1$ | 5—10 | 6,61 | 8,78 | 6,4 | 2,076 | 13,1 |
| 11 | 5 | $A_1$ | 10—20 | 6,38 | 7,14 | 4,5 | 1,525 | 9,3 |
| 11 | 5 | $A_2$ | 30—40 | 6,04 | 13,09 | 4,2 | 0,474 | 7,0 |
| 11 | 5 | $B$ | 50—60 | 5,67 | 19,41 | 5,5 | 0,153 | 6,4 |
| 11 | 5 | $B$ | 90—100 | 5,65 | 25,13 | 5,6 | 0,089 | 4,1 |
| 12 | 10 | $A_1$ | 0—5 | 6,31 | 8,9 | 7,3 | 3,150 | 16,0 |
| 12 | 10 | $A_1$ | 5—10 | 6,49 | 6,8 | 4,9 | 2,336 | 11,1 |
| 12 | 10 | $A_1$ | 10—20 | 6,21 | 5,75 | 3,3 | 1,623 | 9,2 |

Продолжение табл. 1

| Номер разреза | Расстояние разреза от дороги, м | Горизонт и глубина взятия образца, см | | pH | Подвижные формы в мг/100 г почвы | | Гумус, % | Подвижный свинец, мг/кг |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | фосфора | калия | | |
| 11 | 5 | $A_2$ | 30—40 | 6,04 | 13,90 | 4,2 | 0,474 | 7,0 |
| 11 | 5 | $B$ | 50—60 | 5,67 | 19,41 | 5,5 | 0,153 | 6,4 |
| 11 | 5 | $B$ | 90—100 | 5,65 | 25,13 | 5,6 | 0,089 | 4,1 |
| 12 | 10 | $A_1$ | 0—5 | 6,31 | 8,9 | 7,3 | 3,150 | 16,0 |
| 12 | 10 | $A_1$ | 5—10 | 6,49 | 6,8 | 4,9 | 2,336 | 11,1 |
| 12 | 10 | $A_1$ | 10—20 | 6,21 | 5,75 | 3,3 | 1,623 | 9,2 |
| 12 | 10 | $A_2$ | 30—40 | 4,81 | 14,7 | 3,3 | 0,479 | 6,0 |
| 12 | 10 | $B$ | 50—60 | 4,42 | 23,16 | 5,6 | 0,123 | 6,1 |
| 12 | 10 | $B$ | 90—100 | 4,48 | 20,56 | 4,9 | 0,163 | 6,1 |
| 13 | 25 | $A_п$ | 0—5 | 5,65 | 8,86 | 5,9 | 2,771 | 12,0 |
| 13 | 25 | $A_п$ | 5—10 | 5,86 | 9,09 | 7,9 | 2,422 | 9,8 |
| 13 | 25 | $A_п$ | 10—20 | 5,88 | 9,99 | 4,6 | 2,559 | 9,1 |
| 13 | 25 | $A_2$ | 30—40 | 5,85 | 12,36 | 4,2 | 0,541 | 5,8 |
| 13 | 25 | $B_1$ | 50—60 | 4,95 | 17,74 | 5,1 | 0,226 | 6,5 |
| 13 | 25 | $B_2$ | 90—100 | 5,26 | 22,3 | 6,1 | 0,139 | 5,9 |
| 14 | 50 | $A_п$ | 0—5 | 5,10 | 10,80 | 5,6 | 2,325 | 10,6 |
| 14 | 50 | $A_п$ | 5—10 | 5,49 | 11,16 | 4,9 | 2,581 | 9,3 |
| 14 | 50 | $A_п$ | 10—20 | 5,25 | 11,72 | 5,6 | 2,401 | 9,3 |
| 14 | 50 | $A_2$ | 30—40 | 4,86 | 12,86 | 4,9 | 0,678 | 6,1 |
| 14 | 50 | $B_1$ | 50—60 | 4,84 | 18,12 | 4,4 | 0,289 | 6,1 |
| 14 | 50 | $B_2$ | 90—10 | 5,12 | 12,89 | 4,2 | 0,070 | 3,0 |
| 15 | 100 | $A_п$ | 0—5 | 6,22 | 11,4 | 6,2 | 2,137 | 10,0 |
| 15 | 100 | $A_п$ | 5—10 | 6,40 | 10,26 | 5,4 | 1,854 | 9,0 |
| 15 | 100 | $A_1A_2$ | 10—20 | 6,35 | 10,30 | 5,2 | 1,712 | 7,0 |
| 15 | 100 | $B_1$ | 30—40 | 5,22 | 17,65 | 3,8 | 0,524 | 6,1 |
| 15 | 100 | $B_1$ | 50—60 | 5,28 | 16,72 | 4,2 | 0,346 | 6,1 |
| 15 | 100 | $B_2$ | 90—100 | 5,26 | 14,74 | 2,8 | 0,159 | 3,8 |

исследований — дерново-подзолистая легкосуглинистая почва, развитая на легком пылеватом суглинке. На разном удалении от дороги (5, 10, 25, 50, 100 м) закладывались площадки по двум профилям — на вершине холма (профиль № 1) и у подножья склона (профиль № 2). На площадках из почвенных разрезов отбирались образцы почв с глубины 0—5, 5—10, 10—20, 20—30, 50—60, 90—100 см с учетом генетических горизонтов.

Подвижный свинец определяли атомно-абсорбционным методом [5]. Почву измельчали до частиц менее 0,25 мм. Соотношение почва — растворитель — 1 : 10, время встряхивания 1 ч с последующим отставанием в течение суток. Свинец определяли в вытяжке 1 н $HNO_3$ путем последующего концентрирования с помощью дитизона в МИБК.

Из агрохимической характеристики дерново-подзолистых легкосуглинистых почв (табл. 1) следует, что по мере удаления от дороги в перегнойном горизонте на глубине 0—5 см увеличивается кислотность почв, уменьшается содержание гумуса и подвижного калия. Видимо, в почву у дороги поступает больше таких элементов, как кальций, магний, натрий, фосфор, калий (табл. 2).

В почвах профиля, проходящего по вершине холма, максимальное содержание подвижного свинца наблюдается на расстоянии 5 м от полотна

*Таблица 2*

**Содержание химических элементов в отфильтрованной снеговой воде**

| Место отбора образца | Расстояние от дороги, м | Ca | Mg | Na | $P_2O_5$ | $K_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | мг/л | | | | |
| Кольцевая автомагистраль г. Минска | 5 | 4,33 | 0,29 | 7,03 | 0,058 | 1,77 |
| | 100 | 1,87 | 0,19 | 1,33 | 0,018 | 1,33 |

автодороги (14 мг/кг). По мере удаления от дороги количество свинца уменьшается и на расстоянии 100 м составляет 7,6 мг/кг. Более высокое содержание свинца наблюдалось в профиле, заложенном у подножья склона. Здесь на расстоянии 5 м от дороги было 19, а на расстоянии 100 м — 10 мг/кг (см. табл. 1), что связано с дополнительным поступлением соединений свинца с поверхностным стоком почвы.

По генетическим горизонтам подвижный свинец распределяется неравномерно. Самая высокая концентрация свинца отмечается в перегнойном горизонте почв на глубине 0—5 см на площадках с естественным сенокосом. Вниз по профилю его содержание уменьшается с минимумом в иллювиальном горизонте. Содержание подвижного свинца в почвах глубже 50 см у дорог и на расстоянии 100 м практически одинаково.

Таким образом, в придорожной полосе кольцевой автомагистрали г. Минска на расстоянии 5 м от дороги свинца содержится в два раза больше, чем на расстоянии 100 м. Максимальное количество подвижного свинца накапливается в почвах в верхней части профиля на глубине 0—5 см. Уровень загрязнения подвижным свинцом почв придорожной полосы кольцевой автомагистрали г. Минска, по нашим исследованиям, сопоставим с уровнем загрязнения подвижным свинцом почв в западном регионе нашей страны и значительно ниже уровня загрязнения почв придорожной зоны крупных автомагистралей мира.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Никифорова Е. М.— Вестн. МГУ. Сер. геогр., 1975, № 3, с. 28.
2. Lagerwerff T. V., Specht A. W.— Environ. Sci. Technol, 1970, v. 4, № 5, p. 583.
3. Little P., Wiffen R. D.— Atmosph. Environ, 1978, v. 12, № 14, p. 1331.
4. Nriagu J. O.— In: The biogeochemistry of lead in the environment. Elsevier, North — Holland Biomed. Press, 1978, p. 16.
5. Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами / Под ред. д-ра биол. наук Н. Г. Зырина и канд. физ.-мат. наук С. Г. Малахова.— М., 1981, с. 52.
6. Chow T. I.— Nature, 1970, v. 225, № 5229, p. 295.
7. Jefferies D. J., French M. C.— Environ Pollunt., 1972, v. 3, № 2, p. 147.
8. Берния Дз. Ж., Карелина Л. В., Цекулина В. А.— В сб.: Загрязнение природной среды выбросами автотранспорта. Рига, 1980, с. 16.



Поступила в редакцию 11.04.83.

*Проблемная НИЛ мелиорации ландшафтов*



*УДК 338.45(476)+338:91*



*В. В. НЕКРИШ, Ф. С. ФЕЩЕНКО*


# ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА МОЛОКА В АГРОПРОМЫШЛЕННОМ КОМПЛЕКСЕ

В «Продовольственной программе Белорусской ССР на период до 1990 года», принятой на декабрьском (1982) Пленуме ЦК Компартии Белоруссии, определены основные задачи и намечены пути развития отраслей агропромышленного комплекса на уровне республики и областей.

В составе агропромышленного комплекса молоко и молочная продукция являются важнейшим видом продовольствия. Их производство обусловливается растущим внутренним спросом и стимулирующей ролью общественного разделения труда. За годы десятой пятилетки среднегодовой объем производства молока увеличился по сравнению с предыдущей пятилеткой на 10 %, составив 6270 тыс. т, производство сыра возросло на 28 %, цельномолочной продукции и масла на 14 %. Среднегодовое производство молока запланировано довести в одиннадцатой пятилетке до 6500—6700 тыс. т [1].

Вынесенные в заголовок настоящей статьи вопросы рассматриваются на примере Минской области. В составе Белорусской ССР она выделяется центральным положением и более высокой урбанизацией. В ней как бы сфокусированы основные продовольственные проблемы, присущие всей республике. Ориентация на потребности быстро растущего городского населения в молоке и молочной продукции определяет темпы развития и отраслевую структуру молочного АПК. В его составе увеличивается производство малотранспортабельных молочных продуктов (цельное молоко, кисломолочные напитки, творог, сметана и др.) непосредственно в местах потребления, а также сыра — продукта наиболее полно сохраняющего составные части молока. Так, доля области в выпуске цельного молока и сыров в БССР в 1,5—2 раза больше, чем в производстве масла. В цельномолочном производстве сконцентрировано 44 % молокоперерабатывающих мощностей области, что в 1,5 раза превышает аналогичный общереспубликанский показатель.

Основным звеном молочного АПК области является молочное животноводство. Однако за последние годы его развитие идет по экстенсивному пути, в результате сократились темпы роста производства молока, снизилась продуктивность коров в общественных хозяйствах. Так, среднегодовой рост производства молока в 1976—1980 гг. составил 105,8 % против 115,7 % в предыдущей пятилетке. Увеличение валового надоя молока до 1382,6 тыс. т в 1980 г. против 1307,4 тыс. т в 1975 г. достигнуто за счет роста поголовья коров в общественных хозяйствах и увеличения их продуктивности в личном секторе. Снижение среднегодового удоя молока от одной коровы с 2424 кг в 1975 г. до 2350 кг в 1980 г. привело к недополучению 150 тыс. т его в девятой пятилетке. Основная причина — недостаток кормов, несбалансированность рационов питания скота основными элементами (протеином, клетчаткой, витаминами и др.).

Исследованиями и практикой установлено, что необходимая часть скармливаемого корма (примерно 14,6 кормовых единиц в год) идет на поддержание жизни скота (сохранение живого веса и упитанности), а для получения молока требуется дополнительный корм, расход которого увеличивается пропорционально повышению уровня продуктивности коров. Так, при продуктивности коров 2400 кг молока в год скармливается 29,2 ц кормовых единиц, из них половина идет на получение молока, а при надое 5400 кг — 45,6 ц, из них на получение молока расходуется 2/3 кормовых единиц [2]. Таким образом, чем большая часть кормов из общего количества идет на получение молока, тем выше интенсивность кормления, растет продуктивность коров и в целом эффективность молочного животноводства.

За 1970—1981 гг. рост заготовок кормов в общественных хозяйствах был почти в 2 раза меньше роста поголовья скота; производство концентрированных кормов уменьшилось более чем на 1/3. Снижение интенсивности кормления (в области скот обеспечен кормами немногим более, чем наполовину, а концентрированными — еще меньше) привело к росту затрат в молочном животноводстве. Себестоимость производства 1 ц молока увеличилась на 10 руб., снизилась его рентабельность. Зависимость себестоимости молока от уровня кормления нами проанализирована по группам районов Минской области за 1971—1980 гг. Коэффициенты опережения ($K_o$) себестоимости 1 ц молока и расхода кормов рассчитаны по формуле: $K_o = I_1/I_0 \cdot 100$, где $I_1$ и $I_0$ — индексы роста себе-

стоимости и расхода кормов на производство 1 ц молока в районе и в целом по области.

В первой группе районов, где темпы роста расхода кормов на производство 1 ц молока меньше, чем в целом по области ($K_0$ расхода кормов изменялся от 89,8—99 %), себестоимость молока увеличивалась медленно ($K_0$ себестоимости молока 84—89 %) и, наоборот, в третьей — индекс расхода кормов значительно больше областного ($K_0$ расхода кормов 103—113 %), соответственно себестоимость молока возросла более значительно по сравнению с этим показателем по области. Во второй группе районов при несущественном изменении расхода кормов (99,1—102,0 %) себестоимость 1 ц молока почти не изменилась (100,1—102,0 %).

В Минской области, таким образом, недостаточно используются интенсивные факторы развития молочного животноводства. Хотя надои молока от одной коровы в среднем здесь выше среднереспубликанских, они на 500—1000 кг меньше, чем в республиках Прибалтики и ГДР, где сходные с ней почвенно-климатические условия. Вместе с тем в передовых хозяйствах области и республики получают от одной коровы до 5000 кг молока. В двенадцатой пятилетке ставится задача довести продуктивность коров в республике до 2900—3000 кг, что позволит значительно увеличить валовое производство молока в области без роста поголовья скота. Решение этой задачи потребует коренного улучшения кормовой базы животноводства.

Большой кормовой резерв представляют сенокосы и пастбища, на долю которых приходится 1/3 всех сельскохозяйственных угодий. Себестоимость растительного белка из трав в 4,4 раза ниже, чем зерна, и в 20,5 раз по сравнению с корнеплодами. Особенно низка себестоимость пастбищного корма. В передовых хозяйствах в пастбищный период получают молоко себестоимостью 1 ц 12 руб., что в 2 раза меньше среднего показателя по области. В Клецком и Солигорском районах, где зеленые корма в общем потреблении составляют 40—42 % (в области 34 % в 1981 г.), себестоимость 1 ц молока на 6—7 % меньше, а рентабельность в 2—3 раза выше, чем в целом по области. Это подтверждается опытом передовых хозяйств Белоруссии, республик Прибалтики и зарубежных стран, где получают до 80 ц кормовых единиц с 1 га культурных пастбищ. Оставляет желать лучшего уровень плодородия почв: 68 % пашни характеризуются повышенной кислотностью, более половины ее слабо обеспечено фосфором. Еще ниже плодородие естественных кормовых угодий, где 80 % почв слабо обеспечено основными элементами питания. В этих условиях внесение 1 кг минеральных удобрений позволяет получить кормов на 1—2 ц кормовых единиц больше, чем от зерновых и корнеплодов. Важный резерв улучшения кормопроизводства — расширение площади посевов под зернобобовыми культурами примерно в два раза. В хозяйствах недостаточно используются благоприятные природные условия для выращивания пожнивных культур. После сбора урожая основных культур (рожь, ячмень, овес и др.) остаются неиспользованными около 1/3 биологически активного тепла (сумма температур выше 10 °С) и примерно половина осадков вегетационного периода. Это вполне достаточно для выращивания пожнивных культур (вика, сераделла, кормовой люпин и др.), что позволяет продлить период использования зеленых кормов на 3—4 недели, получать 2—3 урожая в год. В передовых хозяйствах области после зерновых получают по 400 ц зеленой массы трав с 1 га. Выращиванию пожнивных культур уделяется большое внимание в ГДР, ФРГ, Англии и других странах.

Предстоит большая работа по улучшению племенной структуры стада, основу которого составляет черно-пестрая порода, из них чистопородных особей около половины поголовья. Среднегодовые удои молока от чистопородного скота не превышают 3000 л в год, низка его жирность. Вместе с тем в республике и области есть хозяйства, в которых созданы селекционные группы животных с продуктивностью 8—9 тыс. кг и

более молока в год при высокой жирности. Завершены работы по выведению местного скота молочно-мясного направления с удоями 5,4—7,7 тыс. кг молока жирностью 3,8—4,4 % [3].

Дополнительным источником доходов колхозов и совхозов и резервом увеличения общего объема молочной продукции является рост товарности молока. На долю общественных хозяйств приходится 70 % производимого молока в области. Его товарность в общественных хозяйствах составляет 81 %, что выше, чем в целом по республике. Однако это немного, если сравнить с США, где лишь 1 % молока потребляется без промышленной обработки. При современных объемах производства повышение товарности молока в области на 1 % увеличивает ресурсы сырья для молокоперерабатывающей промышленности на 14 тыс. т. Достижение товарности молока во всех районах до уровня передовых позволит увеличить его заготовки почти на 40 тыс. т.

В пополнении ресурсов продовольствия большое внимание уделяется широкому использованию возможностей личных хозяйств граждан [4]. В 1981 г. в личных хозяйствах на одну корову было заготовлено свыше 600 кг молока, или в 2,5 раза больше, чем в 1975 г. Однако возможности заготовок молока в этой группе хозяйств используются неполностью. В передовых колхозах и совхозах закупают от одной коровы личного скота по 1—1,5 тыс. кг молока. Достижение этих рубежей в целом по области позволит увеличить его закупки на 70—100 тыс. т.

Эффективность молочного хозяйства АПК зависит также от качества производимого молока. Передовые хозяйства (колхозы «Победа» Столбцовского, имени Калинина Несвижского, «Рассвет» Воложинского районов и др.) почти все молоко продают государству только первым сортом. За поставки высококачественного молока государством только в 1981 г. хозяйствам области выплачено дополнительно 2 млн. руб. Однако в целом по области лишь немногим более половины (в 1981 г. 51,4 %) производимого молока заготавливается первым сортом, что меньше, чем в целом по Белоруссии. Для сравнения отметим, что в республиках Прибалтики и на Украине удельный вес молока первого сорта составляет 88—92 %. Одна из причин низкого качества молока — неудовлетворительное содержание молочно-товарных ферм. Из 60 % обследованных ферм в 1981 г. только 1/3 содержится в хорошем состоянии. За 1970—1981 гг. на 0,12 % снизилась жирность молока и в результате недополучено более 1 тыс. т сливочного масла. Исследования показывают, что систематическое недокармливание коров уменьшает содержание жира и белка в молоке скота на 0,5 % [5]. Повышение эффективности молочного животноводства определяется уровнем концентрации и специализации, созданием крупных комплексов. В 1981 г. удельный вес молока, производимого на комплексах и крупных фермах, составил 31 %, что меньше, чем в Брестской (39 %) и Гомельской (44 %) областях. Средний размер молочной фермы был 237 голов, т. е. в 2,5—8 раз меньше рекомендуемых оптимальных размеров для республики. В 1981 г. на молочном комплексе на 1000 голов коров совхоза «Новое Полесье» Солигорского района среднегодовой надой молока на одну корову составил 3642 кг против 2276 кг в среднем в общественных хозяйствах Минской области, себестоимость 1 ц молока — 22,28 руб. против 27,1 руб., затраты труда на производство 1 ц молока — 2,4 чел/ч против 8,6 чел/ч. Удельный вес молока в общей реализации на комплексе первым сортом составил 93,4 % против 83 % в общественных хозяйствах области.

Таким образом, изучение и анализ состояния молочного животноводства Минской области за 1970—1980 гг. позволили выявить ряд негативных моментов в его развитии, следствием которых явились уменьшение валового производства молока, снижение рентабельности молочного хозяйства. Вместе с тем опыт передовых хозяйств и ряда районов свидетельствует о немалых возможностях неиспользованных резервов повышения эффективности молочного агропромышленного комплекса.

Существенное улучшение кормовой базы молочного животноводства

возможно за счет повышения продуктивности естественных сенокосов и пастбищ, составляющих 1/3 всех земель сельскохозяйственного назначения; при умелом их использовании они дают наиболее дешевые и обильные корма; в пастбищный период рентабельность молочного хозяйства повышается в 2—3 раза, снижается себестоимость молока; расширения площади посевов под зернобобовыми, как наиболее эффективными кормовыми культурами, примерно в 2 раза; выращивания пожнивных (вика, сераделла, кормовой люпин и др.) после уборки основных культур, что позволит продлить период зеленого кормового конвейера на 3—4 недели, дополнительно получать до 400 ц зеленой массы с 1 га.

Улучшение кормопроизводства и совершенствование структуры племенного стада позволит довести продуктивность коров до 2900—3000 кг молока, а следовательно, увеличить валовое его производство на 350—400 тыс. т без роста поголовья.

Доведение товарности молока колхозов и совхозов до 85—90 % и стимулирование содержания скота в личных хозяйствах позволит увеличить его заготовки на 150—200 тыс. т.

Повышение первого сорта молока, сдаваемого государству с 51,4 % до уровня передовых хозяйств (80—90 %), а жирности до исходного уровня 1970 г. приведет к росту доходов колхозов и совхозов.

Концентрация и специализация молочного животноводства, перевод его на крупные молочные комплексы в условиях области снижает затраты труда на производство 1 ц молока на 21 %, при этом рентабельность повышается с 4,4 % (все общественные хозяйства) до 40,2 % (комплексы).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Продовольственная программа Белорусской ССР на период до 1990 года.— Минск, 1982, с. 30.
2. Захаревич В. А., Мячковская Н. Н.— В сб.: Формирование и развитие аграрно-промышленного комплекса Украинской ССР. Киев, 1981, с. 132.
3. Гринь М. П.— Сельское хозяйство Белоруссии, 1982, № 6, с. 12.
4. Продовольственная программа СССР на период до 1990 года и меры ее реализации.— М., 1982, с. 32.
5. Гринь М. П., Лукашевич П. Г.— Сельское хозяйство Белоруссии, 1982, № 7, с. 23.

Поступила в редакцию
19.05.83.

*Кафедра экономической географии зарубежных стран*

*УДК 911.3 : 712 : 796.50*

*В. М. ЗАЙЦЕВ*

# ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ФАКТОРНОГО АНАЛИЗА В ИССЛЕДОВАНИИ ТЕРРИТОРИАЛЬНЫХ РЕКРЕАЦИОННЫХ СИСТЕМ

Большинство современных географических исследований, особенно социально-экономических, основано на анализе значительного числа признаков и складывающихся между ними взаимосвязей. С этой точки зрения тенденция к математизации географической науки и возможностями моделирования географических явлений — закономерно необходимый процесс.

Из методов математической статистики широкое применение в социально-экономических исследованиях находит факторный анализ. Разносторонние возможности открывает использование этого метода при изучении территориальных рекреационных систем (ТРС). Из всех разновидностей рекреационных систем наиболее сложными являются территориальные системы пригородного отдыха; это обусловлено многообразием осуществляемых видов отдыха, а также вовлекаемых в рекреационный процесс ресурсов и условий рекреационной деятельности. Количественное увеличение и структурное усложнение пригородных ТРС происходит весьма интенсивно, что отражает резкое возрастание потреб-

ностей в пригородном отдыхе, обусловленное действием ряда социально-экономических факторов [1—3]. В то же время закономерности развития рекреационного процесса в системах подобного типа до сих пор изучены недостаточно.

Особенности пригородных рекреационных систем требуют поиска новых подходов к их изучению. В этом отношении представляет интерес применение факторного анализа. В нашем случае он использован для оценки рекреационной ситуации и отдельных аспектов рекреационной избирательности. Методика и некоторые результаты этой оценки показаны на примере изучения Минской пригородной рекреационной системы.

Основная модель факторного анализа, выраженная в матричной форме, имеет вид $Z=AP$, где $Z$ — матрица исходных данных, имеющая в нашем случае порядок $66\times250$; $A$ — матрица факторных нагрузок; $P$ — матрица факторов. Анализу подвергались 66 признаков, фиксируемых в 250 территориальных единицах регистрации:[1] 20 признаков характеризовали виды; 46 — природные (лесные и водные ландшафты, рельеф, контактные природные зоны, заболоченность) и социально-экономические (транспортная сеть, пассажирское сообщение, «вторые» жилища, прочие элементы рекреационной инфраструктуры) условия рекреационной деятельности. Для выделения факторов в исследовании территориальных систем пригородного отдыха Белорусской ССР [3] использован метод главных компонент с последующим вращением по критерию варимакс [4, 5].

Рекреационная ситуация отражает комплексное состояние и связи геосистем и их элементов, задействованных в рекреационном процессе. Анализ рекреационной ситуации с элементами анализа рекреационной избирательности осуществлен с помощью матрицы факторных нагрузок, которая представляет собой статистическую модель, характеризующую в нашем случае процесс функционирования пригородной ТРС. Строки матрицы факторных нагрузок соответствуют включенным в анализ признакам, столбцы — выделившимся факторам. Преимущество статистической модели при проведении подобного анализа очевидно, поскольку создается возможность оперировать свернутой, с учетом существующих зависимостей, информацией, представленной в виде интегрированных показателей — факторов, причем матрица факторных нагрузок не уступает по информативному содержанию исходной информации и матрице корреляций. В то же время ее анализ позволяет установить неявные, скрытые связи, существующие между признаками, выявить скрытую структуру явления, что невозможно сделать при анализе большого числа признаков, используя корреляционные зависимости. Важным моментом является и то, что подобные модели значительно облегчают сравнительный анализ как во временном срезе для одной и той же системы, так и для систем разного таксономического уровня.

Метод главных компонент позволил выделить 16 основных факторов, которые объясняют 79,1 % дисперсии анализируемых показателей.

Фактор 1 объясняет 12,9 % общей дисперсии признаков; включает семь переменных[2], характеризующих речную сеть, преимущественно рекреационную: протяженность контактной зоны рекреационный водоем-поле ($a_{63,1}=0{,}950$)[3] и водоем-поле ($a_{62,1}=0{,}822$), густота рекреационной речной сети в районе ($a_{61,1}=0{,}944$) и зоне регистрации ($a_{60,1}=0{,}731$), протяженность рекреационной береговой линии ($a_{66,1}=0{,}919$) и общая

[1] Виды рекреационной деятельности фиксировались в районах регистрации, представляющих участки территории размером 2×2 км; условия, наряду с районом, в зоне регистрации — территории в пределах 4 км удаленности от центра района.

[2] Фактообразующими приняты переменные, имеющие факторные нагрузки, по абсолютному значению равные и более 0,5.

[3] Цифровые индексы при $a$, например $a_{63,1}$, обозначают, соответственно, порядковый номер признака в общей совокупности показателей (63) и порядковый номер фактора (1).

протяженность береговой линии ($a_{65,1}=0{,}708$), густота речной сети ($a_{59,1}=0{,}677$). Интерпретирован как *фактор экстенсивного использования речной сети в рекреационных целях.* Отсутствие в этом факторе видов рекреационной деятельности показывает, что речные ландшафты в Минской ТРС освоены и используются для отдыха пока в незначительной степени. В настоящее время идет процесс их медленного экстенсивного освоения, пионерами которого выступают рыболовы, лица, кратковременно отдыхающие в собственных палатках, в меньшей степени, отдыхающие длительно у дачевладельцев (факторные нагрузки, соответственно, 0,463, 0,350, 0,290). Основная причина экстенсивного характера освоения заключается в том, что данный ресурс — речные системы — не является дефицитным для региона. Определенную роль, несомненно, играет и тот факт, что в пределах Минской ТРС зоны массового, особенно кратковременного, отдыха традиционно формируются у крупных нелинейных водоемов; речная сеть не оказывает в настоящее время существенного влияния на территориальную организацию отдыха. Однако опыт развития рекреации сверхкрупных городов (Москва, Ленинград и др.) позволяет предполагать, что в будущем она, возможно, приобретет эту функцию.

Поскольку все вошедшие в фактор переменные тесно связаны ($r_{59-65}=0{,}97$, $r_{59-62}=0{,}89$, $r_{62-61}=0{,}74$, $r_{62-63}=0{,}74$, $r_{62-65}=0{,}90$, $r_{62-65}=0{,}72$)[1] и являются консервативными во времени, в дальнейшем достаточно ограничиться изучением лишь одной из них, чтобы без существенной потери в точности получить информацию о совокупности этих показателей.

Фактор II образован четырьмя переменными: площадь нелинейных рекреационных водоемов ($a_{58,2}=0{,}946$) и общая площадь нелинейных водоемов ($a_{56,2}=0{,}939$) в районе регистрации; протяженность контактной зоны рекреационный водоем-лес ($a_{55,2}=0{,}795$); рыбная ловля ($a_{18,2}=0{,}609$). Фактор имеет объясняющую способность 10,2 %[2] и интерпретирован как *фактор интенсивного использования крупных нелинейных водных объектов в рекреационных целях.* Совокупность вошедших в него показателей позволяет говорить о том, что при избирательности для отдыха водных объектов в Минской ТРС в качестве определяющих критериев выступают: величина водоема и его доступность (близость) к месту отдыха, возможность использования в рекреационных целях ($a_{58,2}>a_{56,2}$), комбинирование рекреационных водоемов с лесом. Ландшафты, отвечающие этим требованиям, наиболее интенсивно избираются рыболовами. Из других рекреантов к ним сильно тяготеют однодневно отдыхающие на природе: прогулочный и купально-пляжный циклы занятий ($a_{16,2}=0{,}404$) и дачесъемщики ($a_{2,2}=0{,}366$). Незначительное присутствие здесь отдыхающих в собственных палатках (с ночлегом) есть следствие, с одной стороны, стремления последних к относительной уединенности, с другой — режимного характера эксплуатации многих крупных водных объектов (запреты на установку палаток, разведение костров, наличие водоохранных зон и т. п.).

Высокая объясняющая способность фактора II свидетельствует о значительной роли нелинейных водоемов, прежде всего крупных, в развитии рекреационного процесса в Минской ТРС. Следует ожидать усиления этого воздействия вследствие увеличения популярности отдыха на природных ландшафтах с развитием процесса урбанизации.

Фактор III представляют четыре переменные: густота автодорог в районе ($a_{34,3}=0{,}782$) и зоне ($a_{33,3}=0{,}732$) регистрации, коммуникабельность автодорог ($a_{38,3}=0{,}723$), длительный отдых в сельских поселениях ($a_{3,3}=0{,}695$). Сочетание первых трех из них с показателями транспортной доступности ($a_{23,3}=-0{,}412$) и удаленности остановки ($a_{32,3}=-0{,}488$), имеющими сравнительно высокие отрицательные факторные

[1] $r$ — коэффициент корреляции.

[2] Под объясняющей способностью понимается доля объясняемой фактором общей дисперсии признаков [6].

нагрузки, указывает на высокую транспортную освоенность территории и на благоприятность транспортно-географического положения (ТГП) для организации отдыха. Интерпретирован как *фактор влияния транспортно-географического положения на степень рекреационных контактов городского и сельского населения.* Анализ факторных нагрузок позволяет отметить, что в Минской ТРС к районам с благоприятным ТГП тяготеют преимущественно длительный и кратковременный отдых в сельских поселениях, причем для первого это нередко выступает в качестве важного момента при выборе места отдыха. Влияние ТГП на кратковременный отдых на селе проявляется в значительно меньшей степени ($a_{12,3}=0{,}278$), для остальных видов рекреационной деятельности оно малосущественно. Столь слабая зависимость отдыха от ТГП объясняется тем, что в Минской ТРС транспортная сеть не выступает в качестве лимитирующего фактора развития рекреации, поскольку как общая густота автодорог, так и густота автодорог с твердым покрытием являются достаточно высокими.

Важную роль в сложившейся избирательности для отдыха сельских поселений с благоприятным ТГП имеет тот факт, что среди длительно отдыхающих на селе в летнее время значительную долю составляют дети дошкольного и школьного возрастов. В условиях широко распространенного посещения их родителями в выходные дни, избирательность мест с хорошим ТГП для длительного отдыха детей проявляется как следствие ограниченного ресурса свободного времени родителей, выезжающих на кратковременную рекреацию. Относительно высокая объясняющая способность фактора (9,2 %) показывает, что отдых в сельских поселениях, особенно длительный, играет сейчас заметную роль в рекреационном процессе. В будущем по мере развития урбанизации, стирания различий между городом и деревней, развитием других форм рекреации, следует ожидать уменьшения этой роли.

Фактор IV включил переменные, характеризующие лесные ландшафты: площадь смешанных лесов в зоне ($a_{51,4}=0{,}820$) и районе ($a_{52,4}=0{,}809$) регистрации, общую площадь лесов в зоне ($a_{47,4}=0{,}730$) и районе ($a_{48,4}=0{,}727$) регистрации и вид отдыха — сбор «даров» природы ($a_{17,4}=0{,}668$). Вследствие отсутствия существенной факторной связи указанных переменных с другими видами рекреационной деятельности, интерпретирован как *фактор преимущественной избирательности смешанных лесов собирателями «даров» природы.* В факторной матрице выделилась еще одна разновидность использования лесных ландшафтов, которую отражает фактор IX, включивший показатели площади сосновых лесов в зоне ($a_{49,9}=0{,}917$) и районе ($a_{50,9}=0{,}915$) регистрации и интерпретированный как *фактор экстенсивного использования сосновых лесов в рекреационных целях.* Выделение двух разновидностей использования лесных угодий подтвердило гипотезу о том, что избирательность леса для отдыха существенно определяется его видовым составом. В частности, выявилась преимущественная избирательность собирателями «даров» природы смешанных (с сосной) лесов по сравнению с сосновыми, что является следствием более высокой их грибной и ягодной продуктивности, а также сильной потребительской направленности собирательства как вида деятельности. Поскольку натурными обследованиями установлена меньшая посещаемость отдыхающими лесов других типов [7] (еловые, ольховые и т. п.), можно утверждать, что смешанные (с сосной) леса обладают наибольшей аттрактивностью для этих целей.

Относительно высокая объясняющая способность фактора IV (6,2 %) свидетельствует о значительной роли лесных ландшафтов, особенно смешанных, и собирательства «даров» природы в формировании рекреационной ситуации Минской ТРС. В связи с тем, что в использовании лесов в рекреационных целях «собирательству» практически не составляют конкуренции другие виды рекреационной деятельности, представляются необоснованными высказываемые в некоторых исследованиях предложения о необходимости замены в лесах этого вида деятельности

на «высшие» формы отдыха. По нашему мнению, в перспективе собирательство как вид рекреационной деятельности, оставаясь важной формой рекреационного освоения территории, постепенно самостоятельно трансформирует свою преимущественно потребительскую ориентацию на более «высокую» эмоциональную, что значительно усилит его рекреационную эффективность.

Фактор V сгруппировал переменные, характеризующие пригородное железнодорожное пассажирское сообщение: число посадочных мест в сутки в пригородных поездах из города-центра в район ($a_{27,5}=0{,}881$) и зону ($a_{26,5}=0{,}808$) регистрации, число посадочных мест в пригородных поездах из прочих поселений в район ($a_{31,5}=0{,}856$) и зону ($a_{30,5}=0{,}762$) регистрации. Имеет объясняющую способность 5,4 %. Интерпретирован как *фактор ограниченного воздействия пригородного железнодорожного сообщения на функционирование отдыха,* так как связь вошедших в него показателей с видами отдыха несущественна.

Слабая зависимость рекреационной деятельности от пригородного железнодорожного пассажирского сообщения объясняется рядом причин. Прежде всего железные дороги Минской ТРС исторически в качестве основной выполняют функцию обеспечения маятниковой миграции населения как источника рабочей силы и никогда не выступали в роли осей для развития рекреации. Их функция в этом плане несколько изменилась с момента создания зон массового отдыха в районах водохранилищ Заславское, Птичь и интенсивного развития садово-огородных товариществ в 60—70 годах. Кроме того, в пределах рекреационной системы железнодорожный транспорт и по густоте дорог, и по интенсивности движения значительно уступает автобусному. Интерпретация этого фактора позволяет предполагать в Минской ТРС тесную связь рекреационной деятельности с автобусным сообщением. В перспективе, учитывая преимущества пригородного железнодорожного пассажирского сообщения (быстрота, дешевизна, большая вместимость и др.) и опыт развития ТРС других крупнейших городов, следует ожидать возрастания его использования для рекреационных поездок.

Фактор VI включил дачные виды отдыха: уикэнд дачевладельцев ($a_{8.6}=0{,}887$) и уикэнд у дачевладельцев ($a_{10.6}=0{,}961$) и показатель наличия дачного жилого фонда ($a_{22,6}=0{,}859$). Высокую факторную нагрузку имеет в нем и длительный отдых у дачевладельцев ($a_{11,6}=0{,}487$). Интерпретирован как *фактор агломерируемости дачных видов отдыха.* Он объясняет 5,2 % общей дисперсии признаков и констатирует в целом закономерное явление. Вместе с тем ни факторный, ни корреляционный анализы не выявили в Минской ТРС существенной связи дачных видов отдыха с условиями рекреационной деятельности, за исключением дачного жилого фонда. С одной стороны, указанное есть следствие сравнительно слабого развития дачной рекреации в пределах системы, что затрудняет установление каких-то устойчивых связей. С другой, несомненно, это результат преимущественного выделения садово-огородных участков на низкоплодородных и неудобных землях, в местах с ограниченным рекреационным потенциалом, что не способствует достаточной эффективности дачной рекреации.

Фактор VII включил показатель автобусного пассажирского сообщения из города-центра ($a_{24,7}=0{,}526$), длительный оздоровительный отдых детей ($a_{44,7}=0{,}858$) и взрослых ($a_{42,7}=0{,}674$) и однодневный отдых на природе ($a_{16,7}=0{,}763$). Имеет объясняющую способность 4,4 %. Интерпретирован как *фактор концентрации однодневно отдыхающих на природе в местах размещения учреждений организованного оздоровительного отдыха и развитой транспортной инфраструктуры.* Для Минской ТРС характерен высокий уровень агломерируемости взрослых и детских учреждений оздоровительного отдыха, что нередко приурочено к крупным рекреационным водоемам. Основными причинами здесь выступают ориентация на один и тот же рекреационный ресурс (водоем) и создание ведомственных учреждений и зон отдыха. Фактор указал на

высокую концентрацию в местах реализации организованной оздоровительной рекреации однодневно отдыхающих на природе. Нередко это связано с необходимостью сочетания двух целевых функций: реализации отдыха и посещения детей, находящихся в пионерлагерях. Кроме того, очевидна ориентация на хорошее автобусное сообщение с городом-центром, что немаловажно при реализации кратковременного отдыха. Определенную роль здесь, несомненно, играет и лучшая благоустроенность прибрежных территорий в местах размещения предприятий организованного отдыха.

Действием названных факторов можно объяснить и достаточно сильное тяготение к этим районам дачесъемщиков ($a_{2,7}=0{,}316$). Можно предполагать, что поток дачесъемщиков к местам размещения учреждений оздоровительного отдыха был бы более значительным, если бы не ограниченность жилого фонда в сельских поселениях.

Рассмотренная совокупность факторов объясняет 53,5 % общей дисперсии анализируемых признаков и, таким образом, достаточно полно характеризует рекреационную ситуацию. Остальные факторы отличаются низкой объясняющей способностью (менее 4 %), следовательно, их интерпретация не имеет принципиального значения для оценки рекреационной ситуации. В случае анализа рекреационной избирательности представляет интерес интерпретация практически всех основных факторов, так как при этом вскрываются неявные связи видов и условий рекреационной деятельности, а также видов отдыха.

Оценка рекреационной ситуации в Минской ТРС позволяет констатировать, что рекреационная система отличается сложной внутренней организацией и несложившимся характером связей между подсистемами, что свидетельствует о стадии интенсивного формирования и развития. Ведущую роль в развитии рекреационного процесса здесь играют рекреационные линейные и нелинейные водоемы, лесные ландшафты, контактные природные зоны, жилой фонд дач и сельских поселений, транспортная сеть, автобусное пассажирское сообщение, из видов рекреационной деятельности — отдых в сельских поселениях, на дачах, отдельные виды кратковременной рекреации на природных ландшафтах и оздоровительный организованный отдых.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Кривошеев В. М.— В сб.: Социально-географические проблемы повышения эффективности туристско-экскурсионного обслуживания. Минск, 1978, с. 7.
2. Кривошеев В. М., Зорин И. В. Проблемы рекреации в управлении развитием народонаселения.— Минск, 1979.
3. Зайцев В. М.— Вести. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол. геогр., 1982, № 1, с. 50.
4. Иберла К. Факторный анализ.— М., 1980.
5. Крылова Е. А.— В сб.: Математическое обеспечение ЕС ЭВМ, вып. 25, ч. 2, Минск, 1980, с. 28.
6. Рукавишников О. В. Население города.— М., 1980.
7. Карпович А. Т., Пирожник И. П., Зайцев В. М.— В сб.: Проблемы рекреационного использования лесов Белоруссии. Минск, 1980, с. 53.



Поступила в редакцию
30.05.83.



*Кафедра экономической географии зарубежных стран*

# Краткие сообщения

УДК 581.116 : 578.088

Б. А. ТАТАРИНОВ, Л. К. ГЕРАСИМОВА, С. Н. ЧЕРЕНКЕВИЧ

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ГАЗО- И ВЛАГООБМЕНА ПЛОДОВ И ОВОЩЕЙ С ВНЕШНЕЙ СРЕДОЙ

Измерение величин газо- и влагообмена растений с внешней средой является необходимым условием изучения их физиологического и функционального состояния в процессе развития и роста. Особенно важно измерение этих параметров при изучении процессов, происходящих в плодах в процессе хранения, а также при воздействии на них физико-химических факторов, направленных на увеличение сроков хранения плодов и снижение потерь.

Сложность оборудования ограничивает распространение известных методов измерения газообмена растений, основанных на спектроскопическом анализе, кондуктометрии, колориметрии, хроматографии газов [1—4]. На практике эффективнее использование более простых методов, основанных на принципах манометрии и волюметрии.

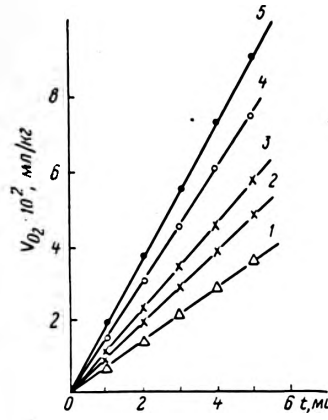
Методы определения интенсивности транспирации растений, описанные в литературе, основаны либо на измерении относительной влажности в объеме воздуха, либо на изменении веса растения до и после его высушивания [2]. Невозможность измерения кинетики влагопотерь ограничивает их использование в исследованиях.

В настоящей работе описаны методы исследования газообмена и влагообмена плодов с окружающей средой, позволяющие измерять как величины, так и кинетику изменения этих параметров.

Метод измерения транспирации основан на сорбции поглотителем количества воды, выделенной плодом в окружающую атмосферу. В качестве поглотителя использована сухая пятиокись фосфора, давление насыщенных паров над которой составляет 0,5 % от давления насыщенных паров при тех же условиях [5]. Для проведения измерений камеру с исследуемым объектом и поглотителем изолировали от внешней атмосферы, обеспечив возможность постоянного контроля веса поглотителя. Воздух в камере перемешивался с помощью микровентилятора. Скорость влагопотерь исследуемого образца в условиях эксперимента определялась по приращению веса поглотителя. При объеме камеры 1 л для проведения измерения достаточно 1—2 г $P_2O_5$.

На рис. 2 представлены зависимости изменения веса поглотителя от времени измерения для различных видов плодов и овощей. Первые 15 мин эти зависимости носят нелинейный характер, обусловленный поглощением влаги из воздуха и переходом системы в стационарный режим. В дальнейшем наблюдается линейное изменение веса поглотителя от времени, что указывает на сохранение интенсивности влагообмена исследуемых плодов в процессе эксперимента.

Данный метод позволяет регистрировать скорость влагопотерь в пределах 0,5—10 мг/мин с точностью 0,1 мг/мин. Он прост в выполнении и может быть использован как для измерения уровня транспирации, так и



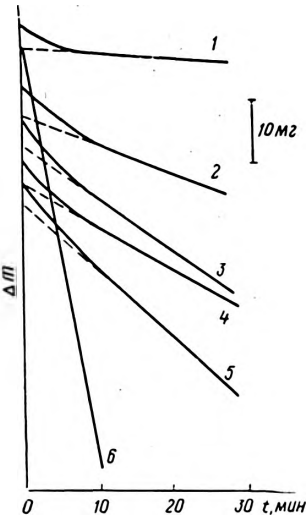




Рис. 1. Кинетика поглощения кислорода луком (*1*), яблоками (*2, 3*), клубнями картофеля (*4, 5*) в исходном состоянии (*1, 3, 4*) и после обработки озоном в концентрации 0,9 г/м³ в течение 5 мин (*2, 5*)

Рис. 2. Кинетика изменения массы влагопоглотителя в пустом измерительном сосуде (*1*), а также при помещении в него яблок (*2*), лука (*5*), клубней картофеля до (*3*) и после озонной обработки (*4*), воды (*6*)

для исследования кинетики его изменений под действием тех или иных факторов. На этом принципе при использовании соответствующей измерительной камеры могут быть построены приборы для исследования влаговыделения живых растений.

Для измерения интенсивности газообмена плода такими газами, как $O_2$ и $CO_2$, наиболее удобен волюметрический метод, который основан на регистрации изменений объема газа в камере при постоянном давлении и температуре. При проведении измерения скорости газообмена плоды помещают в эксикатор. Через трехходовой кран внутренний объем эксикатора уравновешивают с внешней атмосферой или соединяют с измерительным капилляром. В качестве подвижного поршня в капилляре используют минеральное масло. Подбор диаметра капилляра позволяет проводить измерения в течение нескольких минут, что практически исключает влияние изменений атмосферного давления и температуры окружающего воздуха. Чувствительность установки 1,0 мкл/мин. Воспроизводимость результатов в пределах 5 % от измеряемой величины.

Для измерения скорости поглощения кислорода плодами пространство между ними заполняют гранулированным силикагелем. Это необходимо, с одной стороны, для уменьшения погрешности эксперимента, связанной с объемом свободного пространства в эксикаторе. С другой стороны, силикагель, обработанный 2 %-ным раствором NaOH и уравновешенный с атмосферой по содержанию влаги, поглощает выделяющийся в процессе дыхания углекислый газ.

Скорость выделения плодами углекислого газа можно определить с помощью предлагаемого метода на основании измерений скорости газообмена в присутствии и отсутствии силикагеля в измерительной камере. Если в первом случае регистрируется только изменение объема

кислорода, то во втором — суммарное изменение объема газа за счет поглощения кислорода и выделения углекислого газа плодами.

Измерение скорости газообмена необходимо проводить через 30 мин после закрывания крышки эксикатора, в течение которых происходит установка теплового и газового равновесия. Повторные измерения интенсивности дыхания плодов можно проводить в течение 4 ч при закрытой крышке, после чего воздух в эксикаторе необходимо обновить из-за расходования кислорода.

Приведенные результаты измерения скорости потребления кислорода для различных видов плодов (рис. 1) свидетельствуют о том, что указанный метод может быть использован для измерения скорости дыхания плодов в процессе хранения и изучения реакции плодов на воздействие физико-химических факторов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Вознесенский В. Л., Заленский О. В., Семихатова О. А. Методы исследования фотосинтеза и дыхания растений.— М.— Л., 1965.
2. Дженсен У. Ботаническая гистохимия.— М., 1965.
3. Куперман И. А., Хитрова Е. В. Дыхательный газообмен как элемент продукционного процесса растений.— М., 1977.
4. Умбрейт В. В. Манометрические методы изучения тканевого обмена.— М., 1951.
5. Гордон А., Форд Р. Спутник химика.— М., 1976, с. 450.

Поступила в редакцию
13.12.82

*Кафедра биофизики*

*УДК 541.10*

*А. И. ЛЕСНИКОВИЧ*

## ЗАКОНОМЕРНОСТЬ В ВИДЕ РЯДА ИЗОПАРАМЕТРИЧЕСКИХ ЗАВИСИМОСТЕЙ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Связь между энтропией и энергией или соответствующими активационными параметрами (изопараметрические зависимости, компенсационные эффекты) может не иметь четкого физического смысла [1, 2]. Вместе с тем существуют связи такого же рода, обусловленные физико-химическими свойствами веществ или особенностями их взаимодействия [3—6], которые, однако, не всегда легко отделить от предыдущих, хотя для этой цели и предложены некоторые способы [5—7]. На пути выявления более общих закономерностей может оказаться полезной процедура перехода к «суперкорреляционным» зависимостям, существование которых отмечено в [4, 8, 9]. В [9] показано, что такого рода корреляция параметров, входящих в компенсационный эффект, представляет собой аррениусову зависимость для значений констант скорости, не зависящих от тех факторов, которые вызывают изменение первичных экспериментальных значений энергии активации и предэкспоненциального множителя. Кинетические параметры, получающиеся из «суперкорреляции», являются в этом смысле инвариантными характеристиками реакции. Формально к такой инвариантности приводит то, что компенсационный эффект является условием образования пучка аррениусовыми прямыми, а координаты центров таких пучков, если имеет место «суперкорреляция», линейно зависимы.

Для подтверждения существования «суперкорреляций» необходимо использовать изопараметрические соотношения (первичные корреляции), физический смысл которых надежно выяснен. Этому требованию удовлетворяют результаты, полученные Е. С. Рудаковым [4].

В [4] показано, что при введении вместо полных термодинамических величин $F$ (энергия Гельмгольца), $U$ (внутренняя энергия), $S$ (энтропия) функций взаимодействия $F=F^*-F$; $U=U^*-U$; $S=S^*-S$ (* — стандартное состояние, за которое принято состояние квантового идеального газа при температуре, объеме и составе реальной системы, подчиняющейся той же статистике), компенсационный эффект проявляется особенно «чисто» — в единых компенсационных зависимостях объ-

единяются соответственно газообразные, жидкие и твердые вещества. Общее уравнение компенсационного эффекта имеет вид:

$$\hat{S} = S_0 + \frac{b}{298}\hat{U}, \qquad (1)$$

причем $\hat{S}_0$ и $b$ для указанных трех агрегатных состояний равны соответственно 0 и 0,5; 2 и 0,4; 10 и 0,02. В [4] интерпретировано (1), $S_0$, $b$ и отмечено существование корреляции между $S_0$ и $b$. Однако интерес представляет и конкретная форма отмеченной корреляции, которая легко получается из приведенных цифр:

$$S_0 \cong 10{,}5 - 21b. \qquad (2)$$

Чтобы расшифровать «суперкорреляцию» (2), выясним смысл коэффициента и свободного члена в (2). Для этого достаточно обратить внимание на то, что (2) есть условие образования прямыми (1) пучка, центр которого задан координатами $S_n = 10{,}5$; $U_n/298 = 21$. Отсюда видно, что свободный член в (2) имеет смысл энтропии, причем

$$U_n/298 = 2S_n = 21 \text{ э.е.}, \qquad (3)$$

что соответствует (1) для газов. Полученное значение 21 э. е. практически совпадает (с учетом поправки на $R$, следующей из $\Delta H = U + RT$) с энтропией образования (при стандартных условиях) моля газа в различных химических процессах (22,5 э. е.), найденной Н. И. Кобозевым [10], и константой Трутона (21—22 э. е.), характеризующей мольное увеличение энтропии в процессе парообразования при нормальной температуре кипения. В целом для химических процессов и парообразования в [10] дается стандартная энтропия образования $\Delta S^0 \cong 23$ э. е., таким образом $2S_n + R \cong \Delta S^0$. Поскольку конкретные значения $U_n$ и $S_n$, связанные с $\Delta S^0$, через (2) входят и в (1), можно заключить, что описанный в [4] компенсационный эффект (1) опосредованно связан с приблизительным равенством мольной энтропии $\Delta S^0$ образования газов, которое непосредственно предопределяет «суперкорреляцию» (2). Три варианта (три набора $S_0$ и $b$) компенсационного эффекта (1) вызваны идентичностью агрегатного состояния веществ [4]. Указанной идентичности отвечает приблизительное равенство величин, имеющих смысл энергии Гельмгольца ($F$) при температуре $298/b$. Это следует из того, что (1) выступает в качестве условия образования пучков прямыми

$$F = U - TS. \qquad (4)$$

Последовательный переход типа (4) → (1) → (2) к корреляционным зависимостям более общего характера можно осуществить не только в случае термодинамических, но и кинетических величин, а также параметров процесса горения [9]. Можно сделать вывод поэтому о том, что близость или совпадение каких-либо характеристик веществ или реакций проявляется в изопараметрических зависимостях между эмпирическими параметрами, косвенно определяющимися этими характеристиками. Возможность перехода к более общим совпадающим или близким характеристикам проявляется в последующей корреляции параметров, вызванной, например, новым варьированием условий протекания реакции путем изменения природы катализатора, взятого из определенного ряда их. Указанная закономерность в виде цепи корреляционных зависимостей геометрически интерпретирована в [9]. Она может быть полезна при раскрытии причин сходства свойств веществ и количественной оценки характеристик, обусловливающих это сходство.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Блюменфельд Л. А. Проблемы биологической физики.— М., 1977.
2. Logvinenko V. A., Peshchevitsky B. I., Glogova O. V.— J. Therm. Anal., 1980, v. 18, № 3, p. 463.
3. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций.— Л., 1977.
4. Рудаков Е. С. Термодинамика межмолекулярного взаимодействия.— Новосибирск, 1968.
5. Exner O.— Coll. Czech. Chem. Commun., 1964, v. 29, № 5, p. 1094.
6. Krug R. R., Hunter W. G., Grieger R. A.— Nature, 1976, v. 261, № 5561, p. 566.
7. Рудницкий Л. А., Замятнина О. В., Алексеев А. М.— Теоретич. и эксперимент. химия, 1978, т. 14, № 2, с. 407.
8. Galwey A. K., Brown M. E.— J. Catalys., 1979, v. 60, № 2, p. 335.
9. Лесников ич А. И.— Ж. физ. химии, 1981, т. 55, № 5, с. 1165.
10. Кобозев Н. И.— Ж. физ. химии, 1948, т. 22, № 8, с. 1002.



Поступила в редакцию
15.02.82.

*НИИ ФХП*

*УДК 631.3 : 636.51+621.365*



*В. А. КОРОТИНСКИЙ*


# СТЕКЛОМЕТАЛЛИЧЕСКИЙ РЕЗИСТИВНЫЙ ПЛЕНОЧНЫЙ ЭЛЕКТРОНАГРЕВАТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТ

Тенденция создания резистивных электронагревательных элементов в виде толстослойных полупроводниковых пленок (ПЭН) обусловлена стремлением снизить расход дефицитных металлических сплавов, повысить равномерность теплового потока на обогреваемой поверхности, теплотехнические и энергетические характеристики электронагревательных приборов.

Особый интерес представляют приборы, совмещенные с ПЭН в единую неразъемную конструкцию (различные емкости, котлы, ванны, отопительные панели и другие) [1, 2].

Известны резистивные пленки по стеклу, керамике, металлу, где связующим является неорганическое стекло, а функциональным токопроводящим наполнителем — порошки металлов (никеля, кадмия, ферросилиция, серебра, золота и др.) [3, 4]. Недостаток этих пленок — высокая стоимость, сравнительно небольшая поверхность теплосъема, сложная технология изготовления.

В НИЛ ПЭН БИМСХ методом многофакторного эксперимента синтезированы резистивные пленки, имеющие в своем составе стеклосвязку, содержащую окислы $SiO_2$, $Na_2O$, $Li_2O$, $K_2O$, $B_2O_3$, CaO, BaO, MgO, $SnO_2$, SrO, $Na_3AlF_6$ со шликерными добавками, а в качестве функционального наполнителя — порошковый титан [5]. Технология изготовления электронагревательных приборов с ПЭН достаточно проста и состоит в нанесении методом пульверизации на стальную эмалированную поверхность токопроводящей пленки в виде шликера, которая высушивается при 100—120 °С и обжигается в электрической печи в течении 1,5 мин. при 740—800 °С в окислительной атмосфере.

Для исследования электрофизических и эксплуатационных характеристик разработанного резистивного покрытия были изготовлены образцы по приведенной технологии. По краям токопроводящей пленки методом металлизации нанесены латунные электроды для пайки контактных проводов. Покрытие герметизировано легкоплавкой стеклоэмалью.

Результаты исследования показали (рис. 1), что с увеличением температуры обжига сопротивление покрытия падает, а температурный коэффициент сопротивления (ТКС) возрастает, что характерно для большинства композиционных резистивных пленок, формирование которых связано с процессами спекания функционального наполнителя [6].

Эксплуатационные испытания проводились в течении 1800 ч непрерывной работы в воздухе при температуре на поверхности образцов до 400 °С. Было установлено, что сопротивление резистивной пленки возра-

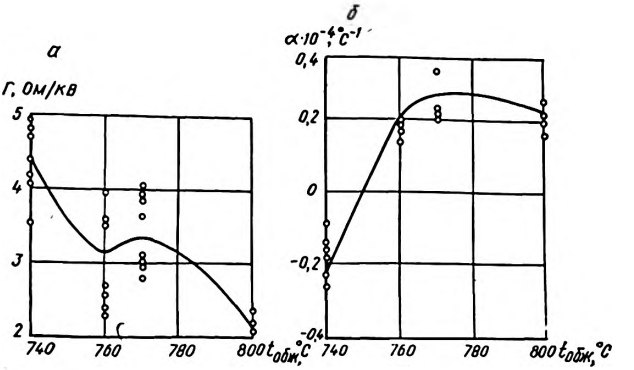



Рис. 1. Зависимости поверхностного сопротивления (*а*) и ТКС (*б*) токопроводящей пленки от температуры ее обжига (содержание титана 40 %, время обжига 1,5 мин)

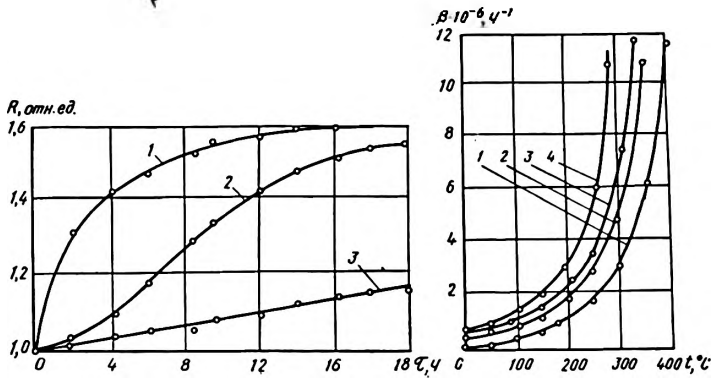



Рис. 2. Эксплуатационные характеристики токопроводящей пленки при удельных поверхностных мощностях 3,36 (*1*); 2,7 (*2*); 2,6 (*3*) Вт · см$^{-2}$

Рис. 3. Зависимость коэффициента старения токопроводящей пленки (содержание титана 40 %) от рабочей температуры и режима термообработки ($t_{об.т}$):
*1* — 740; *2* — 760; *3* — 770; *4* — 800 °С

стает с увеличением температуры, зависящей от подводимой мощности и условий теплосъема с элемента (рис. 2). При этом температура ПЭН определяется температурой окружающей среды и температурой, обусловленной выделением теплоты при рассеивании мощности на пленке и может быть выражена

$$t = t_0 + r_t \frac{P}{F}, \qquad (1)$$

где $t$ — температура на поверхности пленки, °С; $t_0$ — температура окружающей среды, °С; $r_t$ — удельное термическое сопротивление, м$^2$ · °С · Вт$^{-1}$; $P$ — мощность ПЭН, Вт; $F$ — площадь поверхности теплоотдачи, м$^2$.

Таким образом, при прочих равных условиях (одинаковая ваттная нагрузка, температура окружающей среды) старение резистивной пленки уменьшается с увеличением площади и снижением термического сопротивления ПЭН. Последнее обстоятельство накладывает особые требования на форму и размеры совмещенных электронагревательных при-

боров, площадь поверхности которых должна определяться допустимой удельной поверхностной мощностью ПЭН.

Снижение эксплуатационных показателей ПЭН можно оценить коэффициентом старения $\beta$ ($ч^{-1}$), который зависит от режима термообработки и процентного содержания функционального наполнителя, а также от рабочей температуры пленки.

$$\beta = \frac{R_1 - R_0}{R_0(\tau_1 - \tau_0)}, \qquad (2)$$

где $R_0$ и $R_1$ — сопротивление резистивного элемента в моменты времени $\tau_0$ и $\tau_1$.

Для разработанного токопроводящего покрытия получены эмпирические зависимости коэффициента старения от температуры обжига пленки ($t_{обж} = 740 - 800$ °С)

$$\beta_{740} = 10^{-5}(1{,}012^t + 1); \quad \beta_{760} = 10^{-5}(1{,}0135^t + 6);$$
$$\beta_{770} = 10^{-5}(1{,}014^t + 7{,}9); \quad \beta_{800} = 10^{-5}(1{,}016^t + 7{,}1). \qquad (3)$$

Как показали исследования (рис. 3), наиболее подвержены старению резистивные пленки с большим процентным содержанием титана, изготавливаемые при более высокой температуре обжига покрытия.

Сопротивление ПЭН с учетом температурной и временной нестабильностей можно определить по формуле

$$R \approx R_0[1 + \alpha(t - t_0)](1 + \beta\tau), \qquad (4)$$

где $\alpha$ — ТКС токопроводящего покрытия, °С$^{-1}$; $\tau$ — время работы ПЭН под нагрузкой.

В период между эксплуатацией токопроводящее покрытие также подвергается старению, обусловленному условиями хранения и конструктивными особенностями выполнения электронагревательных приборов с ПЭН. В результате исследования процесса естественного старения разработанного токопроводящего покрытия получена эмпирическая зависимость для определения коэффициента естественного старения

$$\beta^* = 10^{-5}(0{,}059t_{обж} - 49{,}7 + 1{,}99r_0), \qquad (5)$$

где $r_0$ — удельное поверхностное сопротивление пленки, Ом/квадрат. С учетом этих процессов сопротивление ПЭН может быть выражено $R^* = R(1 + \beta^*\tau^*)$, где $\tau^*$ — время, в течение которого ПЭН не работает.

Разработанный и исследованный стеклометаллический пленочный электронагревательный элемент, характеризующийся ТКС $(-2{,}6 - +2{,}2)10^{-5}$ °С$^{-1}$ при удельном поверхностном сопротивлении 2,18—4,45 Ом/квадрат, можно использовать в низкотемпературных электронагревательных приборах с температурой на поверхности до 200 °С при напряжении до 220 В. При этом необходимо учитывать конструктивные особенности устройства, определяющие степень защиты ПЭН от внешних воздействий и характер теплообмена.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Кудрявцев И. Ф., Герасимович Л. С. Полупроводниковые пленочные электронагреватели в сельском хозяйстве.— Минск, 1973.
2. Герасимович Л. С., Мелихов А. Т., Ходский Л. Г., Коротинский В. А. и др. А. с. 625685 (СССР). Емкость для тепловой обработки пищевых продуктов.— Опубл. в БИ, 1978, № 36.
3. Гальперин Б. С. Непроволочные резисторы.— М., 1968.
4. Хамер Д., Биггерс Д. Технология толстопленочных гибридных интегральных схем.— М., 1975.
5. Герасимович Л. С., Коротинский В. А., Малинин В. Р., Павленко Л. А., Степанцов В. П. А. с. 790022 (СССР) Композиционный материал.— Опубл. в БИ, 1980, № 47.
6. Бочкарев Б. А., Бочкарева В. Л. Керметные пленки.— Л., 1975.



Поступила в редакцию
15.02.82.

## АНДРЕЙ ЯКОВЛЕВИЧ МАЛЫШЕВ

Белорусский государственный университет имени В. И. Ленина понес тяжелую утрату — 21 января 1984 г. после продолжительной болезни на 71-м году жизни скончался профессор-консультант кафедры экономической географии СССР, заслуженный работник высшей школы Белорусской ССР Андрей Яковлевич Малышев.

Андрей Яковлевич родился 13 декабря 1913 г. в Минске в семье рабочего-железнодорожника. После окончания в 1939 г. Минского педагогического института имени А. М. Горького и в 1941 г. аспирантуры при БГУ имени В. И. Ленина работал заместителем начальника и начальником геолого-разведочной партии на Урале.

Жизнь и деятельность А. Я. Малышева с 1949 г. связана с Белгосуниверситетом имени В. И. Ленина, где он работал начальником учебной части, заведующим аспирантурой, в течение 27 лет проректором по учебной работе, а с 1979 г.— профессором-консультантом кафедры экономической географии СССР.

Обладая разносторонними знаниями, богатым жизненным опытом, неукротимой энергией, Андрей Яковлевич зарекомендовал себя прекрасным педагогом, умелым организатором и руководителем. Он внес значительный вклад в развитие учебно-научной базы университета, в дело подготовки высококвалифицированных специалистов для различных отраслей народного хозяйства страны. Человек большого обаяния, высокой культуры, доброжелательный и скромный, Андрей Яковлевич Малышев пользовался глубоким уважением всего коллектива университета.

В 1952 г. Андрей Яковлевич успешно защитил кандидатскую диссертацию на тему: «Природа, население и хозяйство Полесской области». В 1971 г. ему было присвоено ученое звание профессора. Его лекции по экономической географии СССР, географии транспорта СССР отличались глубоким теоретическим обобщением, новизной, партийностью. А. Я. Малышев в течение ряда лет возглавлял учебно-методический Совет университета и до последних дней жизни был членом специализированного Совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата географических наук.

Научные интересы А. Я. Малышева были связаны в основном с экономической географией Белоруссии. Его перу принадлежит более 30 научных работ. Он один из авторов учебника для студентов географических факультетов вузов республики «География Белоруссии», выдержавшего два издания (1965 и 1977), монографий «Города и села Белорусской ССР» (1959), «Промышленность г. Минска» (1972), «Проблемы развития и размещения производительных сил Белорусского Полесья» (1983).

Он неоднократно избирался членом Минского областного и Ленинского районного комитетов КПБ, более 20 лет был депутатом Минского областного и городского Советов народных депутатов.

Андрей Яковлевич Малышев часто выступал по проблемам высшего образования во многих вузах нашей страны и за рубежом, принимал участие в различных международных симпозиумах, совещаниях и встречах по вопросам культуры и образования. Его доклады и лекции слушали профессора и студенты Вены, Любляны, Бухареста, Варшавы. Андрей Яковлевич являлся членом комиссии БССР по делам ЮНЕСКО, неоднократно участвовал в составе делегации БССР на сессиях Генеральной конференции этой организации, был заместителем председателя Белорусского отделения Общества советско-германской дружбы.

Коммунистическая партия и Советское государство высоко оценили заслуги А. Я. Малышева перед Родиной. Он награжден орденами Ленина, Трудового Красного Знамени, медалями, двумя Почетными грамотами Верховного Совета БССР. В 1971 г. ему было присвоено почетное звание заслуженного работника высшей школы Белорусской ССР.

Светлая память об Андрее Яковлевиче Малышеве, верном сыне Коммунистической партии и советского народа, навсегда сохранится в сердцах тех, кто знал его и работал вместе с ним.

# УКАЗАТЕЛЬ
## статей, опубликованных в «Вестнике Белорусского университета», серия 2 (химия, биология, география), в 1983 году

### ХИМИЯ


*Ажар Г. В., Калентьев В. К., Пансевич В. В., Браницкий Г. А., Биктимиров Р. С.* Структурометрические свойства галогенидосеребряных пленок с уменьшенным содержанием серебра при использовании медных физических проявителей . . . . . 3 5

*Ажар Г. В., Гаевская Т. В., Рогач Л. П., Сташонок В. Д., Шевченко О. А.* Особенности усиления серебряного изображения на различных типах фотоматериалов в никель-боргидридном физическом проявителе . . . . . 3 8

*Браницкий Г. А., Евтухович И. Н., Капариха А. В., Рогач Л. П., Сташонок В. Д.* Усиление фотографических изображений на галогенидосеребряных материалах за счет осаждения меди из водных растворов, содержащих восстановители . . . . . 1 11

*Вечер А. А., Валевский Б. Л., Гуринович Н. И., Скоропанов А. С.* Влияние сверхвысоких давлений на электросопротивление слоистых соединений графита с внедренными *d*-металлами и их хлоридами . . . . . 2 7

*Володкович Л. М., Полешко Г. Д., Петров Г. С., Вечер Р. А., Вечер А. А.* Калориметрическое определение стандартной энтальпии образования трифторцинката (II) аммония $NH_4ZnF_3$ . . . . . 2 8

*Гапоник П. Н., Каравай В. П., Чернавина Н. И.* К синтезу N-аллилтетразолов . . . . . 2 23

*Зимина И. Ф., Поляк Н. А., Голубева И. Л.* Об использовании бензойной и оксибензойных кислот для хроматографического разделения ионов металлов 2 15

*Звонок А. М., Кузьменок Н. М., Тищенко И. Г., Станишевский Л. С.* Присоединение низших аминов и метилового спирта к β-ариларопиноилоксиранам 2 19

*Круль Л. П., Матусевич Ю. И.* Термоокислительная деструкция привитых сополимеров полиэтилена с акрилонитрилом . . . . . 2 3

*Любкина И. Я., Кононюк И. Ф.* Электрические свойства сложных оксидов $(La_{1-x}Sr_x)FeO_3$ . . . . . 3 8

*Покровский И. И., Лугаков Н. Ф.* Самодиффузия меди в тиоарсените меди (I) . . . . . 3 14

*Сидерко В. М., Савастенко Г. Н., Ермоленко И. Н., Капуцкий Ф. Н., Александрович И. Ф., Костромитинова С. П.* Получение светочувствительных материалов путем химической обработки гидратцеллюлозных пленок и волокон 2 10

*Скороход О. Р., Груценков Р. Г., Бурак И. Я.* Разнолигандные комплексы титана с двухатомными фенолами и кислотами . . . . . 2 12

*Скумс В. Ф., Валевский Б. Л., Скоропанов А. С., Вечер А. А., Масленко Ю. С., Пинк Р. Л.* Исследование поведения тройных халькогенидов на основе теллурида германия в условиях сверхвысоких давлений . . . . . 3 3

*Сытин В. Н., Тищенко И. Г., Субоч В. П., Красовская Л. И.* Об одной ошибочной трактовке строения продукта реакции халкона с ортонитроанилином 3 19

*Тищенко И. Г., Малашко П. М., Шимко М. Ф.* Взаимодействие некоторых 3,5-диалкил-2-циклогексен-1-онов и их эпоксидов с тиогликолевой кислотой 1 15

*Тищенко И. Г., Ревинский И. Ф., Нахар Прадип, Нахар Саумен.* Взаимодействие ацеталей 2-алкил-2-формилоксиранов с некоторыми нуклеофильными реагентами . . . . . 3 16

*Толочко С. П., Кононюк И. Ф., Махнач Л. В.* Электрофизические свойства кобальтита лантана и стронция, легированного никелем и медью . . . . 1 6

*Френкель М. Л., Кабо Г. Я.* Термодинамика конформационных равновесий метилциклогексанолов *ae*⇌*ea* типа . . . . . 1 3


### БИОЛОГИЯ


*Атанасов Н. И., Терехович В. Ф.* К морфологической характеристике рыжей полевки (Clethrionomus glareolus pirinus Wolf, 1940) популяции резервата «В. Коларова» (Болгария) . . . . . 3 40

*Бабицкий В. А.* Экологические группировки донной микрофауны в трех озерах разного типа . . . . . 3 26

*Виегас А. С.* Состояние изученности паразитоформных клещей Белорусского Полесья . . . . . 2 33
*Воронина Е. Н., Фомичев Ю. К.* Влияние озонно-аэропонной смеси на жизнеспособность некоторых фитопатогенных микроорганизмов . . . . . 1 20
*Завьялов А. И.* Причины появления зубца U на электрокардиограмме . . 2 36
*Камлюк Л. В.* Чистая эффективность роста популяций массовых видов ракообразных прудового зоопланктона . . . . . 3 30
*Кукулянская М. Ф., Хрипченко И. П., Головнева Н. Н., Чумакова О. В.* Изменение активности гексокиназы и холинэстеразы в мозгу крыс при действии адреноблокаторов in vitro . . . . . 2 39
*Кахнович Л. В.* Структурно-функциональные показатели фотосинтетического аппарата и продуктивность растений в условиях разного светового режима . . . . . 1 23
*Лобанок Е. В., Ивашина Т. В.* Конъюгативные свойства плазмид R68.44 и R68.45 в Phizobium leguminosarum . . . . . 1 33
*Пикулев А. Т., Хрипченко И. П., Кравчук З. И.* Влияние низкоинтенсивного лазерного излучения на содержание пиридоксалевых коферментов в мозгу крыс . . . . . 2 26
*Пикулев А. Т., Зырянова Т. Н., Лаврова В. М., Мостовников В. А., Хохлов И. В.* Влияние излучения гелий-неонового лазера на активность глутаматдегидрогеназы и аспартат-аминотрансферазы тканей крыс . . . . . 2 31
*Павлютин А. П.* Влияние предварительного высушивания и добавок биогенов (азот и фосфор) на разложение харовых водорослей . . . . . 1 36
*Рыбак В. Х.* Роль бактериопланктона в питании массовых представителей зоопланктона озер разного типа . . . . . 1 26
*Сауткина Т. А., Сауткина Н. И.* Род Epilobium L. во флоре Белоруссии 3 23
*Сельсков А. Н.* Лизогения низинообразующих штаммов молочнокислых стрептококков . . . . . 3 37
*Стефанович А. И.* Грибы рода Erysiphe в Белоруссии . . . . . 1 29
*Шалапенок Е. С., Запольская Т. И.* Структура комплекса долгоносиков древесных насаждений и сопредельных биотопов . . . . . 3 33

## ГЕОГРАФИЯ

*Базыленко Г. М., Гурьянова Л. В., Лопух П. С., Пидопличко В. А.* Опыт исследования циркуляции вод в малых водохранилищах . . . . . 2 41
*Базыленко Г. М., Бычук С. В., Ошерова Т. Г.* Изменение основных гидрографических характеристик и водного режима бассейна реки Цны под влиянием мелиорации . . . . . 3 50
*Богдель И. И., Власов Б. П.* Палеогеография оз. Колдычевского по данным спорово-пыльцевого и диатомового анализов . . . . . 2 53
*Богдель И. И.* Изменение растительного покрова Белоруссии в раннем голоцене . . . . . 3 56
*Брезгунов В. С., Дробот Г. С., Крот П. П.* К вопросу минимализации обработки торфяных почв . . . . . 2 62
*Василевская М. К., Глазкова Л. Н.* Влияние осушительных мелиораций на качественный состав некоторых луговых фитоценозов . . . . . 3 59
*Глазкова Л. Н.* Влияние магния на урожайность и качество картофеля на торфяно-болотных почвах . . . . . 2 56
*Ермоленко В. А., Жмойдяк Р. А., Клементьев В. П.* Развитие морфосистемы в Солигорском промышленном районе и ее геоморфологическое картографирование в связи с проблемой рационального природопользования . . . 3 44
*Журавская Н. И., Смоляков Г. С.* О типологии земель ландшафтов Белорусского Полесья для сельского хозяйства . . . . . 1 39
*Жуховицкая А. Л., Генералова В. А., Рачевский А. Н.* Сера как показатель процесса озерного осадконакопления . . . . . 2 45
*Зайко С. М., Лобач Т. Я.* К вопросу изучения дефляции и свойств дефлированных почв в Белорусском Полесье . . . . . 1 49
*Зайко С. М., Ничипорович Д. В.* Изменение состава органического вещества торфяных мелиорированных почв при сельскохозяйственном использовании 2 65
*Иванов Н. П., Скурко И. Е., Тимошенко М. К., Крупнова Э. В.* Возделывание озимой пшеницы на мелиорированных дерново-подзолистых почвах . . 3 68
*Мотузко А. Н., Синякова В. Г.* Палеогеография болот и ее значение для теории и практики мелиорации . . . . . 3 64
*Павлович Л. А., Вятский В. С.* Особенности развития мясоперерабатывающего агропромышленного комплекса Минской области . . . . . 2 49
*Пирожник И. И., Зайцев В. М., Романов В. П.* Географические аспекты формирования рекреационных систем озерно-речного типа . . . . . 1 57
*Сосновский В. Н.* К оценке региональных различий территориальной организации культурно-бытового обслуживания населения БССР . . . . . 1 53
*Стецко В. В., Клебанович Н. В.* О влиянии степени окультуренности пахотных почв на их эффективное плодородие . . . . . 1 44
*Широков В. М., Лопух П. С.* Комплексные стационарные исследования формирования искусственных водных ландшафтов (на примере малых водохранилищ БССР) . . . . . 3 47

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

*Дроздович В. Б., Жарский И. М., Новиков Г. И., Рудь В. Г.* Структура и электрохимические свойства электродов на основе углеродных материалов . . 2 71
*Звонок А. М., Луговской А. П., Станишевский Л. С.* Стереохимия восстановления стереоизомерных 3-окси-4-пиперидонов и их эфиров . . . . . 1 66
*Инкина Г. А.* Численность бактерий в зарослях и обрастаниях высших водных растений . . . . . 1 68
*Левчук Г. К., Ажар Г. В., Биктимиров Р. С., Фишбейн Б. С.* Некоторые закономерности обработки малосеребряных пленок в проявляюще-фиксирующих растворах . . . . . 1 64
*Леонова Т. М., Брацицкий Г. А.* Получение и свойства фотослоев на основе йодида свинца в связующем . . . . . 3 73
*Нечепуренко Ю. В., Рагойша Г. А., Соколов В. Г., Рахманов А. К., Брацицкий Г. А.* О химической сенсибилизации тонкопленочных $TiO_2$-слоев . . . 1 62
*Скуяс В. Ф., Скоропанов А. С., Пинк Р. Л., Масленко Ю. С., Кулиев А. А., Вечер А. А., Валевский Б. Л., Белоусов И. С., Бабанлы М. Б.* Фаза высокого давления $TlGaSe_2$ . . . . . 3 74
*Сидерко В. М., Еремина Н. В.* Кинетика привитой сополимеризации стирола с поликапроамидом . . . . . 2 73
*Тищенко И. Г., Станишевский Л. С., Звонок А. М.* Синтез эпоксиалкилциклогексинонов . . . . . 2 68
*Чернов С. П.* Взаимодействие фагов Erwinia herbicola с клетками-хозяевами 2 69

## ХРОНИКА

Научно-методическое совещание по фенологическим исследованиям в Белоруссии (Минск, 9—10 декабря 1982 г.) . . . . . 3 77

## РЕЦЕНЗИИ

*Василевская М. Н.* К. Чертко. Геохимия ландшафта . . . . . 2 75
*Жучкевич В. А.* В. С. Гаврилюк. Сравнительный анализ природных условий Северной Америки и Евразии . . . . . 2 75

## НАШИ ЮБИЛЯРЫ

Николай Тарасович Романовский (К 70-летию со дня рождения) . . . 1 71
Алим Александрович Вечер (К 50-летию со дня рождения) . . . . . 2 77

# РЕФЕРАТЫ

*УДК 541.123 : 536.7*

Вечер А. А., Марченков Е. И., Скумс В. Ф., Бабаевский А. Н., Канторович И. И. **Плазмохимический синтез окиси алюминия, окиси иттрия и алюмоиттриевого граната.**— Вести. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1984, № 1.

На основе промышленного высокочастотного генератора ЛД 2-60 создана электротермическая плазменная установка и определены оптимальные режимы ее работы. Получены полидисперсные порошки окислов алюминия, иттрия и алюмоиттриевого граната.

Библ. 11 назв., ил. 1, табл. 3.

*УДК 541.11*

Жук П. П., Вечер А. А., Самохвал В. В. **Кислороднонные проводники на основе оксида висмута.**— Вести. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1984, № 1.

Дан обзор основных физико-химических характеристик как чистого оксида висмута, так и твердых растворов на его основе. Обсуждаются возможности и границы применимости твердых электролитов на основе оксида висмута.

Библ. 48 назв., ил. 5, табл. 2.

*УДК 628.3 : 541.183*

Сосновская А. А., Власова В. Н., Петряев Е. П., Едимечева И. П., Субботина Н. Н. **Исследование процесса адсорбционной очистки сточных вод производства инсектицидных препаратов на активированных углях.**— Вести. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1984, № 1.

Исследован процесс адсорбции высокотоксичных загрязнений из сточных вод производства инсектицидных препаратов «Прима-71» и «Дихлофос» на активированных углях. Получены изотермы адсорбции инсектицидов: ДДТ, γ-ГХЦГ, ДДВФ, а также керосина и кислота из сточных вод и выбран наиболее эффективный адсорбент — активированный уголь марки АГ-3. Получены выходные кривые динамики адсорбции загрязнений из сточных вод в зависимости от скорости фильтрования, высоты слоя угля, концентрации загрязнений в сточной воде. Показано, что проведение процесса очистки в динамических условиях позволяет очистить сточную воду до предельно допустимых концентраций от инсектицидов и нефтепродуктов при оптимальной скорости фильтрования 2 м/ч и величине удельного расхода адсорбента, не превышающей 0,1 г/л.

Библ. 6 назв., ил. 2, табл. 1.

*УДК 541.183.12 : 541.49*

Скороход О. Р., Сосновская А. А., Денисенко С. Н. **Лигандообменная сорбция и конкурентная координация пиридина и тиомочевины в фазе набухшего фосфорнокислого катионита.**— Вести. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1984, № 1.

Изучен процесс лигандообменной сорбции пиридина и тиомочевины из их индивидуальных растворов и из смеси фосфорнокислым катионитом КРФ-8п в H-, Cu-, Cd-, Zn-ионных формах. Определены константы устойчивости образующихся в фазе набухшего ионита однородных и смешанных пиридин-тиомочевинных комплексов с противоионом. Обсуждено влияние фиксированной группы на процесс координации лигандов в ионите.

Библ. 9 назв., ил. 2, табл. 2.

*УДК 539.232+546.824 : 548.735*

Овчинников Д. М., Лук Т. Л. **Структурные превращения в гидролитических пленках диоксида титана.**— Вести. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1984, № 1.

Методом электронографии изучена кристаллическая структура гидролитических пленок $TiO_2$ при различных условиях их термообработки. Установлено, что при прокаливании на воздухе кристаллические продукты образуются при 400 °С (18 ч) — 500 °С (1 ч); структура анатаза обнаружена при 500 °С (3 ч). Температура начала образования рутила 800—1000 °С в зависимости от состава пленкообразующего раствора. При обработке в кипящей дистиллированной воде в течение 15—30 мин пленки кристаллизуются с образованием анатаза.

Библ. 9 назв., ил. 1, табл. 1.

*УДК 547.288+547.711*

Полозов Г. И., Тищенко Н. Г. **Присоединение дигалокарбенов и фенилазида к эпоксиенаминам.**— Вести. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1984, № 1.

Показано, что дихлор- и дибромкарбен, а также фенилазид, присоединяются по двойной связи алициклических эпоксиенаминов с образованием новых трициклических систем, имеющих транс-расположение малых циклов. Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК, ПМР и масс-спектров.

Библ. 16 назв., табл. 1.

*УДК 539.89 : 538 : 669.018*
Добрянский В. М., Лугаков Н. Ф. **Учет нелинейности в теории Бина — Родбелла.**— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1984, № 1.

По данным экспериментальных PTH-диаграмм арсенида марганца произведена корректировка теории Бина — Родбелла путем учета нелинейной зависимости изменения объема при фазовых магнитных переходах. Рассчитаны кривые термодинамического потенциала Гиббса.
Библ. 7 назв., ил. 2.

*УДК 537.37*
Герасимова Л. К., Жуковская Л. Н., Крот В. И., Татаринов Б. А., Храповицкий В. П. **Действие озона на нуклеиновые кислоты.**— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1984, № 1.

Проявление химической активности озона в отношении азотистых оснований уменьшается в ряду аденин, гуанин, цитозин, тимин, а также по мере включения этих веществ в состав более сложных соединений: нуклеозидов, нуклеотидов, ДНК. Функциональная активность надмолекулярных образований с участием ДНК может быть весьма чувствительной к действию озона из-за перераспределения межмолекулярных взаимодействий при модификации озоном отдельных химических групп.
Библ. 13 назв., ил. 2.

*УДК 582.28*
Стефанович А. И. **О приуроченности патогенных микромицетов к лесным ценозам.**— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1984, № 1.

Представлены результаты многолетних наблюдений за распространением фитопатогенных грибов в основных формациях леса, особое внимание уделено наиболее распространенным группам — мучнисторосяным и ржавчинным грибам.
Библ. 6 назв.

*УДК 599.323.4 : 591.4+551.432(497.2)]*
Атанасов Н. И. **Изменчивость некоторых интерьерных признаков горной популяции рыжей полевки (Clethrionomys glariolus pirinus Wolf., 1940) Западных Родоп (Болгария).**— Вестн. Белорусского университета. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1984, № 1.

Приведены данные изменчивости некоторых интерьерных признаков (сердце, печень, почки, надпочечники) горной популяции рыжей полевки Западных Родоп южной части Болгарии в возрастном и половом аспектах.
Библ. 14 назв., табл. 1.

*УДК 591.9(258) : 591.5 : 595.768.23*
Шалапенок Е. С., Матусевич С. А. **Эколого-фаунистическая характеристика короткохоботных долгоносиков заказника «Налибокская пуща».**— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1984, № 1.

Изучены видовой состав и особенности распределения короткохоботных долгоносиков в припочвенном, травянистом ярусах и в кронах древесных пород. Для массовых видов прослежена сезонная динамика численности.
Библ. 6 назв., табл. 3, ил. 3.

*УДК 338.1 : 91 : 633.1(476)*
Смоляков Г. С. **Особенности размещения зерновых культур в районах Белорусского Полесья.**— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1984, № 1.

Изучены географические особенности зернового хозяйства Белорусского Полесья. С помощью специальных формул определены колебания и стабильность урожайности зерновых культур в 1975—1980 гг. Установлено, что Брестское и Пинское Полесье выделяются более высоким уровнем зернового хозяйства: здесь выше эффективность производства зерна и производительность труда, чем в остальной части Белорусского Полесья.
Библ. 3 назв., табл. 3.

*УДК 551.58(476)*
Ковриго П. А. **Климатические условия перезимовки озимых культур на территории БССР.**— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1984, № 1.

Рассчитана температура почвы на глубине залегания узла кущения озимых культур. Показана особенность распределения этого агрометеорологического показателя по территории Белоруссии и его связь с температурой воздуха, высотой снежного покро-

ва и глубиной промерзания почвы. Установлено, что наиболее благоприятные условия для перезимовки растений создаются на севере республики, где формируется устойчивый снежный покров. Полученные данные необходимы для оценки агрометеорологических условий перезимовки озимых культур и рационального их размещения по территории республики.

Библ. 2 назв., табл. 4.

*УДК 581.5+631.42*

Кудло Т. А., Корзун А. Г., Зайко С. М. **Загрязнение почв придорожной полосы кольцевой автомагистрали г. Минска свинцом от выхлопных газов автотранспорта.**— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1984, № 1.

Установлено, что у кольцевой автомагистрали г. Минска с интенсивностью движения около 1200 машин в сутки и продолжительностью эксплуатации до 20 лет наблюдается загрязнение почв придорожной полосы подвижным свинцом: на расстоянии 5 м от дороги его содержится в два раза больше, чем на расстоянии 100 м. Максимальное количество подвижного свинца накапливается в почвах в верхней части профиля на глубине 0—5 см. Уровень загрязнения подвижным свинцом почв придорожной полосы кольцевой автомагистрали г. Минска сопоставим с уровнем загрязнения почв подвижным свинцом в западном регионе нашей страны и значительно ниже загрязнения почв придорожной зоны крупных автомагистралей мира.

Библ. 8 назв., табл. 2.

*УДК 338.45(476)+338:91*

Некряш В. В., Фещенко Ф. С. **Повышение эффективности производства молока в агропромышленном комплексе.**— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1984, № 1.

Рассмотрены тенденции развития молочного животноводства (на примере Минской области), даны предложения по увеличению ресурсов молока, повышению эффективности его производства.

Библ. 5 назв.

*УДК 911.3:712.796.50*

Зайцев В. М. **Опыт применения факторного анализа в исследовании территориальных рекреационных систем.**— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1984, № 1.

На примере Минской территориальной системы пригородного отдыха показан опыт применения факторного анализа для оценки рекреационной ситуации и элементов рекреационной избирательности.

Библ. 7 назв.

*УДК 581.116:578.088*

Татаринов Б. А., Герасимова Л. К., Черенкевич С. Н. **Методы определения интенсивности газо- и влагообмена плодов и овощей с внешней средой.**— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1984, № 1.

Разработаны установки для волюметрического измерения скоростей поглощения кислорода и выделения углекислого газа, а также скорости транспирации плодов. Проведена оценка их чувствительности и точности измерения. Показана возможность использования установок для изучения кинетики реакции плодов на внешние физико-химические воздействия.

Библ. 5 назв., ил. 2.

*УДК 541.10*

Лесникович А. И. **Закономерность в виде ряда изопараметрических зависимостей и ее использование.**— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1984, № 1.

Отмечено существование закономерности в виде взаимосвязи корреляционных зависимостей, вызванных близостью каких-либо характеристик веществ или реакций. Использование этой закономерности приводит к количественным оценкам и раскрытию смысла параметров, определяющих сходство физико-химических свойств. В частности, показана связь одного из компенсационных эффектов с правилами Кобозева и Трутона.

Библ. 10 назв.

*УДК 631.3:636.51+621.365*

Коротинский В. А. **Стеклометаллический резистивный пленочный электронагревательный элемент.**— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1984, № 1.

Приводятся результаты исследования перспективного токопроводящего покрытия, представлены теоретические зависимости некоторых характеристик, определяющих его работоспособность, даны рекомендации по использованию ПЭН при создании различных электронагревательных приборов.

Библ. 6 назв., ил. 3.

85 коп. Индекс 74852

Весці Белорусского ун-та. Сер. II, хим., биол., геогр., 1984, № 1, 1—80.